DầuKhí
KHOA HỌC, CÔNG NGHỆ VÀ ĐỔI MỚI SÁNG TẠO PETROVIETNAM

https://doi.org/10.47800/PVSI.2026.02-09

NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ VÀ SẢN XUẤT THỬ NGHIỆM BIODIESEL TỪ NGUỒN NGUYÊN LIỆU PHẾ PHỤ PHẨM LIPID ACID CAO BẰNG XÚC TÁC DỊ THỂ TRONG MÔI TRƯỜNG METHANOL CẬN TỚI HẠN Ở QUY MÔ BÁN CÔNG NGHIỆP

Vũ Thị Thu Hà[1], Đỗ Mạnh Hùng[1], Nguyễn Quang Minh[1], Hoàng Trọng Hà[1], Nguyễn Thành Trung[1], Phạm Nam Phong[1] Nguyễn Minh Châu[1], Nguyễn Việt Thắng[2], Mai Tuấn Đạt[2], Trần Hải Ninh[2], Đinh Văn Nhân[2], Đặng Kim Hoàng[2]

[1]Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ Lọc hóa dầu, Thành phố Hà Nội, 11018, Việt Nam
[2]Tổng công ty Lọc hóa dầu Việt Nam (BSR), Tỉnh Quảng Ngãi, 53114, Việt Nam

TỪ KHÓA

Biodiesel, xúc tác dị thể, methanol cận tới hạn, dầu acid cám gạo, dầu ăn thải.

TÓM TẮT

Nghiên cứu trình bày kết quả vận hành thử nghiệm hệ thống pilot sản xuất biodiesel B100 từ nguồn nguyên liệu có hàm lượng acid béo tự do cao là dầu acid cám gạo (rice bran acid oil - RBAO) và dầu ăn thải (used cooking oil - UCO) sử dụng xúc tác dị thể trong môi trường methanol cận tới hạn. Đây là các nguồn nguyên liệu khó xử lý bằng công nghệ truyền thống do có hàm lượng acid béo tự do cao, riêng dầu acid cám gạo chứa nhiều nước và cặn hữu cơ, dễ gây ra phản ứng transester hóa và làm giảm hiệu suất chuyển hóa ester.

Hệ thống pilot được vận hành liên tục và ổn định ở nhiệt độ 200°C, áp suất 35 - 36 bar và tỷ lệ methanol/dầu là 6/1. Kết quả cho thấy hiệu suất chuyển hóa biodiesel đạt trên 98,5%; hiệu suất thu hồi sản phẩm B100 sau tinh chế đạt tương ứng 88,9% với dầu ăn thải và 86,26% với dầu acid cám gạo.

Kết quả nghiên cứu cho thấy công nghệ sử dụng xúc tác dị thể trong môi trường methanol cận tới hạn có khả năng xử lý hiệu quả các nguồn nguyên liệu có hàm lượng acid cao và nhiều tạp chất, trong điều kiện vận hành pilot liên tục, đồng thời cho thấy triển vọng mở rộng quy mô công nghiệp để sản xuất biodiesel từ các nguồn phụ phẩm, phế phẩm sẵn có tại Việt Nam.

1. Giới thiệu

Trong bối cảnh chuyển dịch năng lượng và yêu cầu giảm phát thải khí nhà kính ngày càng tăng, biodiesel đang được đánh giá là hướng nhiên liệu thay thế quan trọng đối với ngành giao thông vận tải và lọc hóa dầu [1 - 3]. Tuy nhiên, hiệu quả kinh tế của quá trình sản xuất biodiesel phụ thuộc rất lớn vào chi phí nguyên liệu, trong đó dầu thực vật tinh luyện truyền thống thường chiếm tới 70 - 85% tổng chi phí sản xuất [2, 4]. Do đó, xu hướng hiện nay tập trung vào khai thác các nguồn nguyên liệu lipid giá rẻ như: dầu ăn thải, acid béo từ quá trình chưng cất dầu cọ (PFAD - palm fatty acid distillate), các loại dầu acid, mỡ cá phế thải và các phụ phẩm lipid có hàm lượng acid béo tự do cao [1, 2, 4, 5]. Các nguồn nguyên liệu này có ưu điểm về giá thành, tính bền vững và phù hợp với định hướng kinh tế tuần hoàn. Tuy nhiên, các nguyên liệu này có hàm lượng acid béo tự do (FFA - free fatty acids), nước và tạp chất cao làm hạn chế khả năng áp dụng quá trình transester hóa truyền thống sử dụng xúc tác kiềm đồng thể [1, 2, 6].

Trong quá trình transester hóa sử dụng xúc tác kiềm đồng thể, nguyên liệu có FFA cao dễ xảy ra phản ứng xà phòng hóa,

Tác giả liên hệ: Email: ptntd2004@yahoo.fr
Ngày nhận bài: 1/4/2026; Ngày sửa chữa sau phản biện: 1 - 28/4/2026; Ngày duyệt đăng: 28/4/2026
Copyright © 2026. Đây là bài báo truy cập mở theo Giấy phép CC BY-NC-ND (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Bảng 1. *Các chỉ tiêu và phương pháp phân tích đặc tính nguyên liệu*

Chỉ tiêu	Phương pháp
Độ nhớt động học ở nhiệt độ 50°C	ASTM D445 - 24
Trị số acid (TAN)	ASTM D664 - 24
Khối lượng riêng ở nhiệt độ 20°C	ASTM D1298 - 12b (2017)
Ngoại quan	ASTM D4176 - 14
Màu sắc (màu ASTM)	ASTM D1500 - 12 (2017)
Hàm lượng tro sulfate	ASTM D874 - 23
Hàm lượng nước và cặn bằng phương pháp ly tâm	ASTM D2709 - 22
Hàm lượng chất không xà phòng hóa	TCVN 10480:2014

làm giảm hiệu suất chuyển hóa và gây khó khăn cho quá trình tách, tinh chế sản phẩm [1, 2, 5]. Các công nghệ 2 bước (ester hóa kết hợp transester hóa) hoặc sử dụng xúc tác acid đồng thể có thể xử lý nguyên liệu có chỉ số acid cao, nhưng thời gian phản ứng kéo dài, tiêu hao lượng methanol lớn và phát sinh nguy cơ ăn mòn thiết bị do sử dụng xúc tác acid mạnh [2 - 4]. Trong số các nguồn nguyên liệu acid cao, dầu acid cám gạo là đối tượng đặc biệt khó xử lý do đồng thời chứa hàm lượng FFA, nước, cặn hữu cơ và chất không xà phòng hóa cao. Các nghiên cứu liên quan đến sản xuất biodiesel từ dầu acid cám gạo, đặc biệt ở quy mô pilot vận hành liên tục, đến nay vẫn còn hạn chế.

Công nghệ sử dụng xúc tác dị thể được xem là hướng tiếp cận tiềm năng cho sản xuất biodiesel từ nguyên liệu acid cao [3 - 11]. So với xúc tác đồng thể, xúc tác dị thể có ưu điểm giảm phát sinh xà phòng, đơn giản hóa công đoạn tinh chế và tăng khả năng thích ứng với nguyên liệu chất lượng thấp [3 - 8, 10, 11]. Một số nghiên cứu đã khảo sát phản ứng ở nhiệt độ cao nhằm cải thiện khả năng chuyển hóa đối với nguyên liệu acid cao [2, 6, 10]. Tuy nhiên, các công bố hiện nay chủ yếu thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm, hiệu quả xử lý đối với nguyên liệu chứa nhiều nước, cặn và tạp chất trong điều kiện vận hành thực tế còn hạn chế.

Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc hóa dầu (Keylab PRT) đã triển khai các nghiên cứu ở quy mô pilot đối với một số nguồn nguyên liệu công nghiệp như dầu đậu nành và PFAD [12 - 22] trong điều kiện nhiệt độ và áp suất methanol cao (cận tới hạn). Các nghiên cứu này là cơ sở cho quá trình phát triển công nghệ sản xuất biodiesel sử dụng xúc tác dị thể trong môi trường methanol cận tới hạn. Tuy nhiên, việc mở rộng sang các nguồn nguyên liệu phế phụ phẩm phi tiêu chuẩn có hàm lượng tạp chất lớn vẫn còn nhiều thách thức về công nghệ và vận hành.

Trong nghiên cứu này, công nghệ sản xuất biodiesel sử dụng xúc tác dị thể trong môi trường methanol cận tới hạn được hiệu chỉnh và vận hành thử nghiệm trên hệ thống pilot bán công nghiệp với 2 nguồn nguyên liệu đại diện gồm dầu acid cám gạo và dầu ăn thải. Nghiên cứu tập trung đánh giá khả năng xử lý nguyên liệu thực tế, tính ổn định vận hành và chất lượng sản phẩm biodiesel B100 trong điều kiện vận hành liên tục.

2. Hóa chất, nguyên vật liệu và phương pháp thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Các nguồn nguyên liệu được khảo sát trong nghiên cứu gồm: dầu acid cám gạo, dầu acid nành (SFAD - soy fatty acid distillates), acid béo từ quá trình chưng cất dầu cọ, dầu ăn đã qua sử dụng, mỡ cá phế thải, dầu vi tảo *Chlorella Sorokiniana*.

2.2. Hóa chất

Methanol công nghiệp được sử dụng làm tác nhân phản ứng. Hệ xúc tác dị thể sử dụng trong nghiên cứu là xúc tác rắn gốm hóa gốc MnOx-FeOx do Keylab PRT phát triển và làm chủ công nghệ.

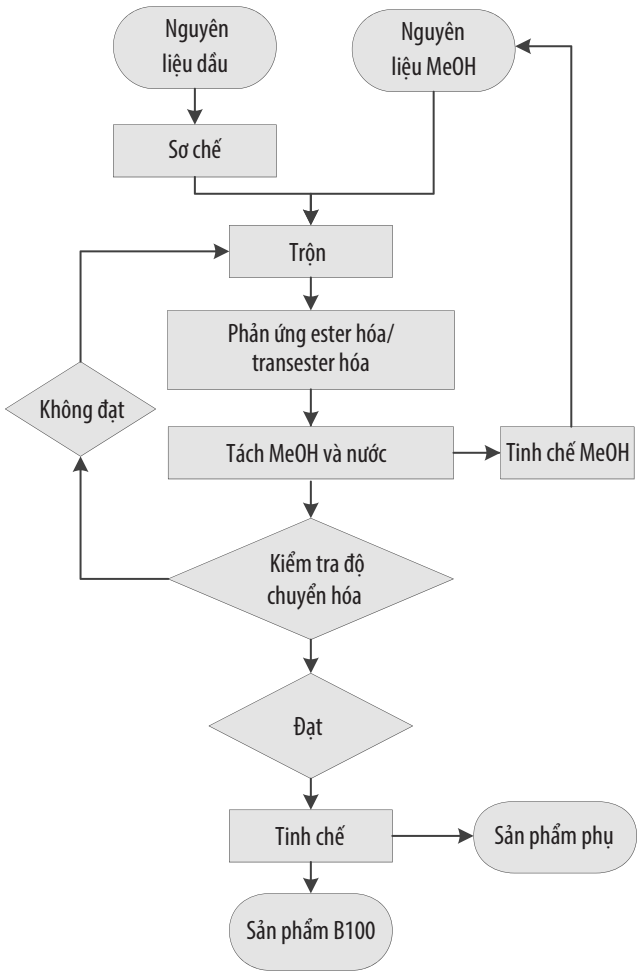
2.3. Đánh giá đặc tính nguyên liệu

Các nguyên liệu được đánh giá thông qua các chỉ tiêu hóa lý chính theo các phương pháp tiêu chuẩn [23 - 30] (Bảng 1).

2.4. Đánh giá và lựa chọn nguyên liệu phục vụ hoàn thiện công nghệ

Việc lựa chọn nguyên liệu trong nghiên cứu được thực hiện nhằm đánh giá mức độ phù hợp của các nguồn lipid acid cao đối với công nghệ sản xuất biodiesel sử dụng xúc tác dị thể trong môi trường methanol cận tới hạn, đồng thời xem xét khả năng triển khai và mở rộng quy mô trên cơ sở các yếu tố kỹ thuật, kinh tế và môi trường.

Quá trình đánh giá tập trung vào các tiêu chí chính gồm: đặc tính hóa lý của nguyên liệu (TAN, độ nhớt, hàm lượng nước và cặn, chất không xà phòng hóa); khả năng tham gia phản ứng ester hóa



Hình 1. *Sơ đồ khối quy trình công nghệ.*

- transester hóa; mức độ phù hợp với hệ thống pilot hiện có; yêu cầu tiền xử lý và tính ổn định vận hành.

2.5. Sơ đồ quy trình công nghệ sản xuất biodiesel từ nguyên liệu lipid acid cao

Trên cơ sở đặc tính của các nguồn nguyên liệu lipid acid cao và điều kiện công nghệ sử dụng xúc tác dị thể trong môi trường methanol cận tới hạn, quy trình công nghệ sản xuất biodiesel được xây dựng theo hướng tích hợp các công đoạn tiền xử lý, phản ứng ester hóa/transester hóa, tách pha và tinh chế sản phẩm. Hình 1 trình bày sơ đồ khối quy trình công nghệ áp dụng cho các nguồn nguyên liệu phế phụ phẩm lipid như dầu acid cám gạo, dầu ăn thải, acid béo từ quá trình chưng cất dầu cọ và các acid oil khác.

Quy trình gồm các công đoạn chính:

- Tiền xử lý nguyên liệu nhằm tách nước và cặn thô;
- Phối trộn với methanol và đưa vào hệ phản ứng sử dụng xúc tác dị thể;
- Phản ứng ester hóa/transester hóa trong điều kiện methanol cận tới hạn, trong thiết bị phản ứng xúc tác dị thể dạng dòng liên tục, lớp xúc tác cố định;
- Xả áp để tách methanol và nước khỏi hỗn hợp phản ứng;
- Tinh chế methanol để tái sử dụng;
- Tách glycerin và pha nặng/cặn hữu cơ (nếu có) để thu sản phẩm phụ glycerin;
- Tinh chế biodiesel B100 thành phẩm.

Đối với các nguyên liệu chứa hàm lượng cao gum, cặn hữu cơ và cấu tử không xà phòng hóa như dầu acid cám gạo, quy trình được bổ sung bước xả cặn định kỳ tại các thiết bị trung gian nhằm duy trì vận hành ổn định liên tục của hệ thống pilot.

2.6. Hoàn thiện và vận hành hệ thống pilot

Hệ thống pilot bán công nghiệp hiện có của Keylab PRT được hiệu chỉnh nhằm phù hợp với các nguyên liệu acid cao, tập trung vào chế độ gia nhiệt, tỷ lệ methanol/nguyên liệu, điều kiện phản ứng, phương án cấp liệu, tách pha - thu hồi methanol và ổn định vận hành liên tục.

Hình 2 thể hiện sơ đồ dây chuyền thiết bị sản xuất biodiesel. Hình 3 là hệ thống thiết bị pilot sản xuất biodiesel B100 tại Keylab PRT và chất xúc tác rắn gốm hóa trên cơ sở MnOx-FeOx sử dụng trong nghiên cứu.

Các thử nghiệm pilot được thực hiện với 2 nguyên liệu đại diện là dầu acid cám gạo và dầu ăn thải.

Trong nghiên cứu này, 2 đại lượng hiệu suất được sử dụng để đánh giá quá trình, gồm hiệu suất thu hồi sản phẩm biodiesel B100 và hiệu suất chuyển hóa biodiesel.

Hiệu suất thu hồi sản phẩm biodiesel B100 được tính theo cơ sở thể tích nguyên liệu lipid quy đổi đưa vào phản ứng, không gồm phần nước, cặn cơ học và tạp chất - là những thành phần không tham gia phản ứng. Giá trị này phản ánh lượng biodiesel thành phẩm thực tế thu được sau toàn bộ quá trình phản ứng, tách glycerin và tinh chế sản phẩm.

$$H_{thu\ hoi}\ (\%) = (V_{B100} : V_{oil}) \times 100\%$$

Trong đó:

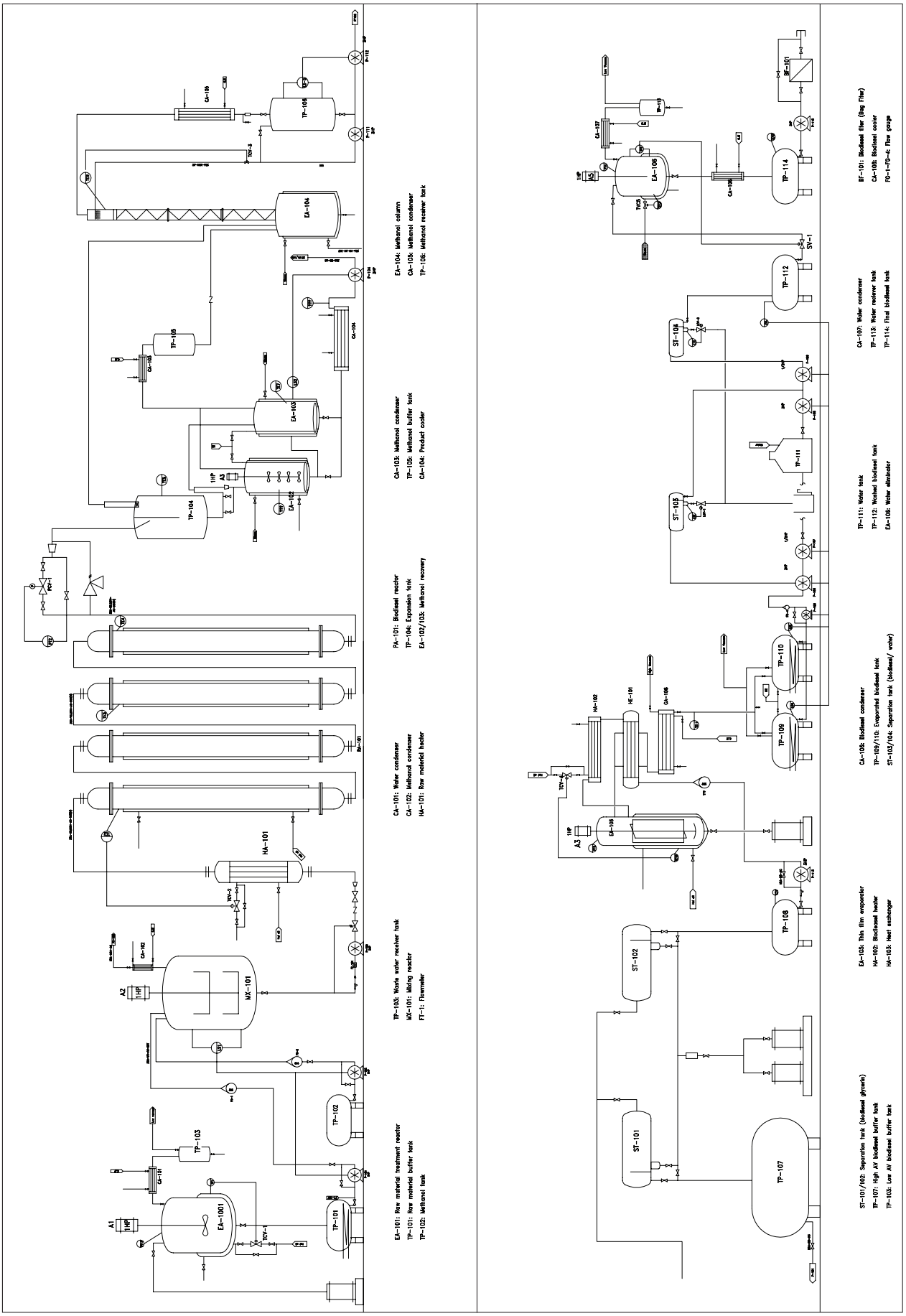
$H_{thu\ hoi}$: Hiệu suất thu hồi biodiesel B100 (%);

V_{B100}: Thể tích biodiesel B100 thành phẩm thu được (L);

V_{oil}: Thể tích nguyên liệu lipid quy đổi đưa vào phản ứng (L).

Hiệu suất chuyển hóa biodiesel được tính trên cơ sở cân bằng

https://doi.org/10.47800/PVSI.2026.02-09



Hình 2. *Sơ đồ dây chuyền thiết bị sản xuất biodiesel.*

(a) (b)

Hình 3. *Hệ thống pilot tại Keylab PRT sản xuất biodiesel B100 (a) và chất xúc tác dị thể gốm hóa gốc MnOx-FeOx (b).*

khối lượng phản ứng ester hóa/transester hóa, trong đó đã xét đến phần glycerin hoặc nước tách ra theo lý thuyết trong quá trình phản ứng.

$$H_{chuyen\ hoa}\ (\%) = (m_{B100} : m_{B100,lt}) \times 100\%$$

Trong đó:

$H_{chuyen\ hoa}$: Hiệu suất chuyển hóa biodiesel (%);

m_{B100}: Khối lượng biodiesel B100 thực tế thu được (kg);

$m_{B100,lt}$: Khối lượng biodiesel lý thuyết tối đa có thể thu được từ phần lipid tham gia phản ứng (kg).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc tính của các nguồn nguyên liệu lipid khảo sát

Nguồn nguyên liệu lipid được khảo sát trong nghiên cứu gồm dầu acid cám gạo, SFAD, PFAD, dầu ăn thải, mỡ cá phế phẩm và dầu vi tảo. Đây là các nguồn phế phụ phẩm hoặc phụ phẩm có tiềm năng ứng dụng cho sản xuất biodiesel tại Việt Nam, đồng thời phù hợp với định hướng phát triển kinh tế tuần hoàn và giảm phát thải khí nhà kính.

Kết quả nghiên cứu (Bảng 2) cho thấy các nguồn nguyên liệu khảo sát có sự khác biệt đáng kể về đặc tính hóa lý, mức độ tạp chất và khả năng ứng dụng cho sản xuất biodiesel.

Nhóm nguyên liệu dầu acid cám gạo, SFAD và PFAD có trị số acid rất cao, dao động từ 100 - 178 mgKOH/g, phản ánh hàm lượng acid béo tự do lớn. Tuy nhiên, thành phần tạp chất của các nguyên liệu có sự khác biệt đáng kể. PFAD có hàm lượng nước và cặn ở mức rất thấp, trong khi dầu acid cám gạo và SFAD chứa hàm lượng nước, cặn và một số hợp chất không xà phòng hóa cao hơn đáng kể - đây là một thách thức đối với quá trình sản xuất biodiesel ở quy mô pilot.

Mặc dù có trị số acid cao nhất trong các nguyên liệu khảo sát, PFAD không được lựa chọn bởi nghiên cứu ưu tiên đánh giá khả năng vận hành của hệ thống pilot đối với các nguồn nguyên liệu có hàm lượng nước, cặn và hợp chất không xà phòng hóa cao hơn.

Trong các nghiên cứu trước đây của KeyLab PRT, PFAD đã được đánh giá và cho thấy khả năng chuyển hóa biodiesel tốt trong điều kiện công nghệ tương tự. Mặc dù không được lựa chọn cho giai đoạn vận hành pilot của nghiên cứu này, PFAD vẫn được đưa vào khảo sát nhằm xây dựng cơ sở dữ liệu so sánh giữa các nguồn nguyên liệu lipid acid cao tiềm năng. Việc đánh giá đồng thời PFAD cùng với các nguyên liệu khác theo cùng một bộ tiêu chí về đặc tính hóa lý, thành phần tạp chất, yêu cầu tiền xử lý và hiệu quả kinh tế quy đổi góp phần làm rõ những thuận lợi và hạn chế tương đối của dầu acid cám gạo và dầu ăn thải, đồng thời cung cấp cơ sở tham khảo cho việc lựa chọn nguyên liệu và mở rộng phạm vi ứng dụng công nghệ trong tương lai.

Hàm lượng nước cao có thể làm giảm khả năng tiếp xúc hiệu quả giữa pha dầu và methanol, đồng thời thúc đẩy quá trình thủy phân ester trong điều kiện nhiệt độ cao. Trong khi đó, các cấu tử không xà phòng hóa và tạp chất phân cực có xu hướng tích tụ

Bảng 2. *So sánh đặc tính và giá bán của các loại nguyên liệu lipid sử dụng trong nghiên cứu*

TT	Chỉ tiêu	Dầu acid cám gạo	SFAD	PFAD	Dầu ăn thải	Mỡ cá phế thải	Dầu vi tảo
1	Độ nhớt động học ở nhiệt độ 50°C, (cSt)	54,04	87,83	39,73	16,76	38,09	35,09
2	Trị số acid (TAN), (mgKOH/g)	118,3	103,7	178,0	26,97	2,85	0,85
3	Khối lượng riêng ở nhiệt độ 40°C, (kg/L) (*)	1,2390	0,9677	0,8904	0,8536	0,9028	0,9028
4	Ngoại quan	Màu nâu, nhiều tạp chất lơ lửng	Dạng sệt, màu nâu	Đặc sệt, màu vàng	Dạng lỏng, sạch, trong, màu nâu vàng	Màu vàng	Dạng lỏng, có vẩn đông đặc
5	Màu ASTM	D8.0 Dil	D8.0 Dil	- (**)	L 3.0	- (**)	4.0
6	Hàm lượng tro sulfate (% khối lượng)	0,112	3,813	0,002	0,024	0,019	0,017
7	Nước và cặn (% khối lượng)	15	25	0,5	< 0,05	0,45	< 0,25
8	Chất không xà phòng hóa (% khối lượng)	7,4	4,35	3,80	3,62	2,8	26,80
9	Giá đến xưởng sản xuất, chưa bao gồm VAT (triệu VND/tấn)	23,5	25	32	32	35	Chưa có sản phẩm thương mại
10	Giá quy đổi về cùng một mặt bằng so sánh, chưa bao gồm VAT (triệu VND/tấn) (***)	30,28	35,39	33,44	33,21	36,18	-

(*): Các giá trị được xác định tại nhiệt độ 40°C, riêng PFAD được xác định tại nhiệt độ 20°C do đặc tính bán rắn của nguyên liệu. Giá trị khối lượng riêng cao của dầu acid cám gạo phản ánh đặc tính nguyên liệu acid oil thô chứa hàm lượng nước, cặn và tạp chất phân cực đáng kể.

(**): Màu ASTM không được xác định đối với PFAD và mỡ cá phế thải do đặc tính bán rắn và độ đục cao của mẫu tại nhiệt độ môi trường, dẫn đến không đáp ứng điều kiện áp dụng của phương pháp ASTM D1500.

(***): Giá quy đổi về cùng một mặt bằng so sánh, được tính trên cơ sở phần khối lượng nguyên liệu có khả năng tham gia phản ứng, sau khi loại trừ theo tính toán các thành phần nước, cặn cơ học và chất không xà phòng hóa; giá chưa bao gồm VAT.

trong pha nặng, làm gia tăng nguy cơ hình thành gum và cặn hữu cơ trong quá trình tuần hoàn và tinh chế sản phẩm.

Trong số các nguyên liệu khảo sát, dầu acid cám gạo thể hiện mức độ thách thức công nghệ cao nhất do đồng thời chứa hàm lượng FFA, nước, cặn hữu cơ và chất không xà phòng hóa ở mức cao. Các đặc tính này làm gia tăng nguy cơ hình thành gum, tích tụ cặn và suy giảm độ ổn định vận hành trong quá trình phản ứng - tinh chế liên tục. Tuy nhiên, sau khi quy đổi theo phần lipid có khả năng tham gia phản ứng, dầu acid cám gạo vẫn duy trì lợi thế đáng kể về giá nguyên liệu. Trên cơ sở đó, dầu acid cám gạo và dầu ăn thải được lựa chọn làm 2 nguyên liệu đại diện cho quá trình hoàn thiện và vận hành hệ thống pilot, trong đó dầu acid cám gạo đại diện cho nhóm nguyên liệu acid cao có hàm lượng tạp chất lớn, còn dầu ăn thải đại diện cho nguồn nguyên liệu phế phụ phẩm có tính ổn định vận hành thuận lợi hơn.

Việc lựa chọn nguyên liệu cho các thử nghiệm pilot không chỉ dựa trên trị số acid mà còn xem xét đồng thời các tiêu chí kỹ thuật và kinh tế cụ thể. Trong đó, yêu cầu tiền xử lý được đánh giá thông qua hàm lượng nước, cặn cơ học và các hợp chất không xà phòng hóa; khả năng vận hành ổn định của hệ thống được xem xét trên cơ sở mức độ phát sinh gum, nguy cơ tích tụ cặn trong thiết bị và số vòng tuần hoàn phản ứng cần thiết để đạt hiệu suất chuyển hóa mục tiêu; hiệu quả kinh tế được đánh giá thông qua giá nguyên liệu quy đổi theo phần lipid có khả năng tham gia phản ứng sau khi loại trừ nước, cặn và chất không xà phòng hóa.

Đối với hệ thống pilot hiện có, các nguyên liệu chứa hàm lượng nước và tạp chất cao đòi hỏi bổ sung công đoạn tách nước, gia tăng số vòng tuần hoàn phản ứng và làm giảm tính ổn định vận hành liên tục. Trong số các nguyên liệu khảo sát, dầu acid cám gạo có hàm lượng nước (15% khối lượng), chất không xà phòng hóa (7,4% khối lượng) và cặn hữu cơ cao hơn đáng kể so với PFAD và dầu ăn thải, do đó được lựa chọn làm nguyên liệu đại diện cho nhóm nguyên liệu có mức độ thách thức công nghệ lớn nhằm đánh giá khả năng thích ứng của hệ thống pilot trong điều kiện vận hành bán công nghiệp.

3.2. Hoàn thiện và vận hành hệ thống pilot sản xuất biodiesel B100

Trong quá trình triển khai pilot với nguyên liệu dầu acid cám gạo, hàm lượng nước và cặn hữu cơ cao, hình thành pha gum lắng đáy trong quá trình hồi lưu sản phẩm trung gian, dao động nhiệt độ phản ứng do hạn chế công suất gia nhiệt và suy giảm hiệu quả

chưng cất khi hệ chân không không đạt giá trị thiết kế. Trên cơ sở đó, hệ thống công nghệ đã được hiệu chỉnh nhằm đảm bảo khả năng vận hành ổn định đối với nguồn nguyên liệu acid cao có chất lượng thấp.

Đối với công đoạn tiền xử lý, nguyên liệu dầu acid cám gạo được xử lý theo hướng chỉ tách nước mà không loại bỏ hoàn toàn cặn hữu cơ mịn trước phản ứng. Kết quả vận hành cho thấy, để giảm hàm lượng nước xuống ≤ 0,1% khối lượng, điều kiện vận hành phù hợp gồm áp suất chân không 170 - 200 mmHg, nhiệt độ 110 - 120°C, thời gian xử lý khoảng 360 phút và thể tích nạp liệu khoảng 400 lít/mẻ. Trong quá trình hồi lưu sản phẩm trung gian, hiện tượng hình thành pha gum/cặn có độ nhớt cao gây tắc lưới lọc đầu bơm được khắc phục hiệu quả bằng giải pháp xả đáy định kỳ tại các thiết bị chứa trung gian.

Kết quả cho thấy đối với nguyên liệu chứa hàm lượng cao các cấu tử phân cực và cặn hữu cơ mịn, quá trình vận hành liên tục cần tích hợp cơ chế tách/xả pha nặng định kỳ nhằm duy trì ổn định thủy lực và hạn chế hiện tượng gia tăng trở lực dòng chảy.

Đối với công đoạn phản ứng, hệ xúc tác dị thể trong môi trường methanol cận tới hạn được vận hành ổn định ở nhiệt độ khoảng 200°C và áp suất 35 - 36 bar. Với nguyên liệu dầu acid cám gạo, sau 4 vòng phản ứng, sản phẩm trung gian đạt trị số acid khoảng 0,65 mgKOH/g và độ nhớt khoảng 5,03 cSt. Trong khi đó, đối với nguyên liệu dầu ăn thải có chất lượng ổn định hơn, chỉ cần 2 vòng phản ứng để đạt cùng mức chất lượng sản phẩm trung gian.

Số vòng phản ứng cần thiết phụ thuộc đáng kể vào chất lượng nguyên liệu đầu vào, đặc biệt là hàm lượng FFA, nước và các cấu tử phân cực. Đối với dầu acid cám gạo, sự hiện diện đồng thời của nhiều tạp chất hữu cơ có thể làm giảm hiệu quả tiếp xúc pha và tốc độ chuyển hóa tổng thể, dẫn đến yêu cầu thời gian lưu phản ứng lớn hơn so với dầu ăn thải.

Ở công đoạn tinh chế, do hệ chân không thực tế chỉ đạt 35 - 40 mmHg trong khi giá trị theo thiết kế khoảng 15 mmHg, nhiệt độ chưng cất được nâng lên khoảng 205°C nhằm duy trì khả năng bay hơi của methyl ester. Trong điều kiện vận hành này, hệ thống vẫn thu được biodiesel B100 có trạng thái trong, màu vàng sẫm đến nâu nhạt và trị số acid đạt khoảng 0,4 mgKOH/g. Màu vàng sẫm của sản phẩm được cho là liên quan đến sự hiện diện của các cấu tử hữu cơ phân cực và các sản phẩm oxy hóa có nguồn gốc từ nguyên liệu dầu acid cám gạo. Tuy nhiên đánh giá chưa ghi nhận ảnh hưởng đáng kể đến các chỉ tiêu chất lượng chính của biodiesel.

Việc nâng nhiệt độ chưng cất lên khoảng 205°C có thể làm gia tăng nguy cơ xảy ra các phản ứng oxy hóa nhiệt hoặc polymer hóa một phần đối với các hợp chất hữu cơ còn sót lại trong hệ, đặc biệt khi mức chân không thực tế chưa đạt giá trị thiết kế. Trong phạm vi nghiên cứu này, chưa ghi nhận sự gia tăng bất thường của trị số acid, độ nhớt hoặc hàm lượng glycerin trong sản phẩm sau tinh chế. Do đó, có thể nhận định rằng ảnh hưởng của điều kiện vận hành này đến chất lượng biodiesel chưa thể hiện rõ thông qua các chỉ tiêu chất lượng được khảo sát. Mặc dù vậy, nhiệt độ chưng cất cao hơn thiết kế có thể là nguyên nhân khiến sản phẩm có màu sẫm hơn, bên cạnh ảnh hưởng từ bản chất nguyên liệu dầu acid cám gạo.

Nguyên nhân chính dẫn đến việc hệ thống chưa đạt mức chân không theo thiết kế được xác định là do năng lực của hệ thống bơm chân không chưa đáp ứng yêu cầu vận hành thực tế của pilot. Khi chuyển sang quy mô công nghiệp, cần ưu tiên nâng cấp công suất và hiệu quả làm việc của hệ thống chân không nhằm đạt mức chân không thiết kế. Việc này không chỉ giúp giảm nhiệt độ chưng cất và tiêu hao năng lượng mà còn góp phần hạn chế các biến đổi nhiệt không mong muốn đối với sản phẩm biodiesel, qua đó nâng cao độ ổn định của quá trình công nghệ khi mở rộng quy mô.

Quá trình vận hành ổn định của hệ thống được đánh giá chủ yếu với nguyên liệu dầu ăn thải. Từ 711 lít dầu nguyên liệu chuẩn hóa, hệ thống thu được 639 lít biodiesel B100, tương ứng hiệu suất thu hồi sản phẩm đạt 88,9%. Công suất vận hành ổn định của hệ pilot được xác định khoảng 548 lít/ngày. Đối với nguyên liệu dầu acid cám gạo, mặc dù tồn tại nhiều khó khăn về vận hành do hàm lượng tạp chất cao, hiệu suất thu hồi biodiesel vẫn đạt 86,26%. Tổng lượng biodiesel B100 thu được trong toàn bộ đợt sản xuất thử nghiệm đạt khoảng 3.070 lít.

Sau quá trình hiệu chỉnh, hệ thống pilot được vận hành thử nghiệm với cả 2 loại nguyên liệu dầu ăn thải và dầu acid cám gạo. Các thông số công nghệ cốt lõi của quá trình phản ứng và tinh chế được duy trì tương tự cho cả hai loại nguyên liệu, trong khi một số điều kiện tiền xử lý và hiệu quả vận hành có sự khác biệt do đặc tính nguyên liệu khác nhau. Bảng 3 tổng hợp các thông số vận hành chính và kết quả thu được.

Kết quả cho thấy các điều kiện phản ứng cốt lõi của công nghệ gồm nhiệt độ phản ứng khoảng nhiệt độ 200°C, áp suất 35 - 36 bar và tỷ lệ thể tích methanol/dầu là 6/1, có thể áp dụng cho cả dầu ăn thải và dầu acid cám gạo. Tuy nhiên, số vòng tuần hoàn phản ứng cần được điều chỉnh tùy thuộc vào đặc tính nguyên liệu.

Đối với dầu ăn thải, hiệu suất chuyển hóa biodiesel trên 98,5% đạt được sau 2 vòng phản ứng. Trong khi đó, dầu acid cám gạo chứa hàm lượng cặn hữu cơ, hợp chất không xà phòng hóa và các cấu tử phân cực cao hơn đáng kể, làm tăng mức độ phức tạp của

Bảng 3. *Các thông số vận hành sau hiệu chỉnh của hệ thống pilot*

Công đoạn/Chỉ tiêu	Dầu ăn thải	Dầu acid cám gạo
Tách nước	Không yêu cầu tách nước chuyên biệt	110 - 120°C; 170 - 200 mmHg
Phản ứng	200°C; 35 - 36 bar; 2 vòng phản ứng	200°C; 35-36 bar; 4 vòng phản ứng
Tỷ lệ methanol/dầu	6/1	6/1
Tinh chế	205°C; 35 - 40 mmHg	205°C; 35 - 40 mmHg
Hiệu suất chuyển hóa biodiesel (%)	98,7	98,5
Hiệu suất thu hồi biodiesel (%)	88,9	86,26
Công suất vận hành ổn định (lít/ngày)	548	Không xác định (*)

(*) Nguyên liệu dầu acid cám gạo được sử dụng chủ yếu để đánh giá khả năng xử lý của hệ thống đối với nguồn nguyên liệu có hàm lượng acid béo tự do và tạp chất cao; công suất 548 lít/ngày được xác lập trên cơ sở vận hành ổn định với nguyên liệu dầu ăn thải.

môi trường phản ứng, cản trở quá trình tiếp xúc giữa methanol, nguyên liệu và xúc tác dị thể, đồng thời hạn chế sự khuếch tán của các cấu tử phản ứng tới các tâm hoạt tính của xúc tác. Bên cạnh đó, nguyên liệu dầu acid cám gạo có hàm lượng acid béo tự do rất cao nên quá trình ester hóa các acid béo tự do cũng đòi hỏi thời gian tiếp xúc dài hơn để đạt mức chuyển hóa mong muốn. Vì vậy, số vòng tuần hoàn phản ứng được tăng lên 4 vòng nhằm kéo dài thời gian lưu và bảo đảm hiệu suất chuyển hóa biodiesel vẫn duy trì trên 98,5%.

Ngoài ra, do dầu acid cám gạo có hàm lượng nước cao hơn nhiều so với dầu ăn thải nên cần bổ sung công đoạn tách nước trước phản ứng, làm gia tăng mức độ phức tạp của quá trình vận hành.

Công suất vận hành ổn định 548 lít/ngày được xác lập trên cơ sở quá trình vận hành liên tục với nguyên liệu dầu ăn thải. Đối với dầu acid cám gạo, mục tiêu thử nghiệm tập trung vào đánh giá khả năng vận hành và xử lý nguyên liệu có độ phức tạp cao, do đó chưa tiến hành xác lập công suất ổn định dài hạn. Kết quả thu được cho thấy công nghệ vẫn duy trì hiệu suất chuyển hóa cao và có tiềm năng mở rộng quy mô đối với nhóm nguyên liệu này sau khi tiếp tục tối ưu các công đoạn tiền xử lý và tinh chế.

Mặc dù hiệu suất thu hồi biodiesel B100 theo lượng nguyên liệu lipid chuẩn hóa chỉ đạt khoảng 86,26 - 88,90%, giá trị này phản ánh tổng hợp các tổn thất vật chất trong toàn bộ dây chuyền, bao gồm quá trình tách glycerin, loại bỏ pha nặng, thất thoát cơ học trong tinh chế và phần cấu tử không chuyển hóa thành methyl ester. Về mặt cân bằng phản ứng, quá trình ester hóa và transester hóa lý thuyết luôn tạo ra một phần sản phẩm phụ glycerin tương ứng khoảng 10% khối lượng lipid phản ứng. Do đó, hiệu suất thu hồi sản phẩm lỏng thực tế luôn thấp hơn so với hiệu suất chuyển hóa hóa học.

Khi quy đổi theo lượng acid béo tự do và glyceride có khả năng chuyển hóa thành methyl ester theo cân bằng lý thuyết, hiệu suất chuyển hóa biodiesel của quá trình đạt trên 98,5%, cho thấy mức độ chuyển hóa gần như hoàn toàn trong điều kiện công nghệ khảo sát.

So với các công bố trước đây về biodiesel từ nguyên liệu acid cao sử dụng xúc tác dị thể, kết quả nghiên cứu này cho thấy khả năng chuyển hóa ở mức cao trong điều kiện vận hành pilot liên tục và xử lý được nguyên liệu chứa hàm lượng lớn tạp chất hữu cơ - vốn là điểm hạn chế trong phần lớn các nghiên cứu quy mô phòng thí nghiệm đã công bố [2, 3, 4, 10].

Về độ bền xúc tác, trong phạm vi nghiên cứu này chưa thực hiện đánh giá trực tiếp sự suy giảm hoạt tính xúc tác sau từng đợt sản xuất thử nghiệm do xúc tác được nạp cố định trong các thiết bị phản ứng dạng cột và vận hành liên tục ở quy mô pilot. Việc tháo mở hệ thống để lấy mẫu xúc tác định kỳ không phù hợp với điều kiện vận hành thực tế và có thể ảnh hưởng đến tính liên tục của quá trình.

Theo thiết kế công nghệ của hệ thống và các kết quả vận hành kéo dài trước đây của Keylab PRT [13 - 18], xúc tác dị thể sử dụng trong quá trình có tuổi thọ thiết kế khoảng 6 tháng vận hành liên tục, với mức suy giảm hoạt tính khoảng 10% sau chu kỳ này. Khi hoạt tính giảm xuống dưới ngưỡng vận hành tối ưu, giải pháp kỹ thuật được áp dụng là bổ sung hoặc thay thế một phần xúc tác mà không cần thay mới toàn bộ lớp xúc tác trong thiết bị phản ứng.

Trong quá trình vận hành pilot của nghiên cứu này, hệ thống hoạt động ổn định, không ghi nhận hiện tượng suy giảm rõ rệt về hiệu suất chuyển hóa hoặc chất lượng sản phẩm trong suốt thời gian thử nghiệm. Kết quả này cho thấy xúc tác có độ ổn định phù hợp đối với quá trình sản xuất biodiesel từ các nguồn nguyên liệu acid cao ở quy mô pilot. Tuy nhiên, việc đánh giá định lượng tuổi thọ xúc tác trong điều kiện vận hành kéo dài sẽ là nội dung cần tiếp tục nghiên cứu trong các giai đoạn triển khai tiếp theo.

Bảng 4. *Kết quả đánh giá chất lượng biodiesel B100*

TT	Chỉ tiêu	Kết quả	Sửa đổi 01:2026 QCVN 01:2022/BKHCN	Phương pháp đo
1	Hàm lượng methyl ester acid béo (FAME), (% khối lượng)	98,9	≥ 96,5	TCVN 7868 (EN 14 103)
2	Nước và cặn (% thể tích)	< 0,05	Max, 0,05	TCVN 7757:2007
3	Độ nhớt động học ở nhiệt độ 40°C (mm^2/s)	5,14	1,9 - 6	TCVN 3171:2011
4	Tro sulfate (% khối lượng)	0,016	Max, 0,02	TCVN 2689:2007
5	Hàm lượng lưu huỳnh (mg/kg)	3,0	≤ 5	TCVN 7760:2013
6	Trị số cetane	67,0	Min, 48	TCVN 7630:2013
7	Trị số acid (mgKOH/g)	0,42	Max, 0,5	TCVN 6325:2008
8	Độ ổn định oxy hóa ở 110°C (giờ)	22,1	Min, 6	TCVN 7895:2008
9	Glycerin tự do (% khối lượng)	0,011	≤ 0,020	TCVN 7867 (ASTM D 6584)
10	Glycerin tổng (% khối lượng)	0,060	≤ 0,240	TCVN 7867 (ASTM D 6584)
11	Phosphorus (ppm)	< 1	Max, 1	TCVN 7866 (ASTM D 4951)

Kết quả phân tích chỉ tiêu chất lượng đặc trưng của sản phẩm biodiesel B100 được trình bày tại Bảng 4.

Trong nghiên cứu này, mẫu biodiesel B100 sử dụng để đánh giá chất lượng nhiên liệu được lấy từ dòng sản phẩm pilot sau quá trình vận hành ổn định của hệ thống với 2 nguyên liệu đại diện dầu acid cám gạo và dầu ăn thải. Mẫu phân tích được phối trộn từ các mẻ sản phẩm thu được ở trạng thái vận hành ổn định nhằm phản ánh chất lượng biodiesel B100 tổng thể của công nghệ trong điều kiện pilot liên tục.

Mục tiêu của nội dung này là đánh giá khả năng đáp ứng các yêu cầu chất lượng nhiên liệu biodiesel B100 theo sửa đổi 01:2026 QCVN 01:2022/BKHCN đối với sản phẩm thu được từ công nghệ đề xuất, thay vì so sánh ảnh hưởng của từng loại nguyên liệu đến tính chất nhiên liệu thành phẩm. Đối với từng loại nguyên liệu, trong quá trình vận hành chủ yếu theo dõi các chỉ tiêu công nghệ quan trọng như trị số acid và độ nhớt nhằm đánh giá mức độ chuyển hóa và tính ổn định của quá trình. Việc phân tích đầy đủ các chỉ tiêu chất lượng theo QCVN được thực hiện đối với mẫu biodiesel đại diện thu được trong giai đoạn hệ thống vận hành ổn định.

Kết quả phân tích cho thấy mẫu biodiesel B100 đại diện được phối trộn từ các đợt vận hành ổn định của hệ thống pilot sử dụng nguyên liệu dầu acid cám gạo và dầu ăn thải đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật theo sửa đổi 01:2026 QCVN 01:2022/BKHCN. Kết quả này khẳng định tính khả thi của công nghệ trong việc chuyển hóa các nguồn nguyên liệu acid cao và phế phụ phẩm dầu mỡ thành nhiên liệu biodiesel đạt chất lượng sử dụng. Do cả 2 nguồn nguyên liệu dầu acid cám gạo và dầu ăn thải đều cho sản phẩm biodiesel đạt hàm lượng methyl ester acid béo (FAME) cao và đã qua quy trình tinh chế, các chỉ tiêu chất lượng nhiên liệu thành phẩm sau hoàn thiện công nghệ không có sai khác đáng kể trong phạm vi mục tiêu đánh giá của nghiên cứu pilot này.

Hàm lượng FAME đạt 98,9% khối lượng, trong khi các chỉ tiêu quan trọng như độ nhớt động học, hàm lượng lưu huỳnh, glycerin tự do và glycerin tổng đều nằm trong giới hạn cho phép.

Hàm lượng glycerin tổng và glycerin tự do thấp cho thấy quá trình chuyển hóa triglyceride diễn ra hiệu quả, đồng thời quá trình tinh chế sản phẩm sau phản ứng đạt hiệu quả cao.

Đáng chú ý, trị số cetane của mẫu biodiesel B100 đạt 67, cao hơn đáng kể so với giá trị tối thiểu theo sửa đổi 01:2026 QCVN 01:2022/BKHCN. Kết quả này cho thấy sản phẩm có đặc tính tự cháy thuận lợi khi sử dụng trong động cơ diesel. Trị số cetane của biodiesel phụ thuộc mạnh vào bản chất nguyên liệu đầu vào và thành phần các ester acid béo hình thành trong quá trình chuyển hóa. Trong nghiên cứu này, mục tiêu chính là đánh giá khả năng vận hành hệ thống pilot và chất lượng sản phẩm biodiesel theo quy chuẩn hiện hành. Do đó việc xác định mối quan hệ định lượng giữa thành phần acid béo và trị số cetane không thuộc phạm vi nghiên cứu.

Đặc biệt, độ ổn định oxy hóa đạt 22,1 giờ, cao hơn đáng kể so với yêu cầu tiêu chuẩn (≥ 6 giờ), nhờ bổ sung phụ gia chống oxy hóa trong công đoạn hoàn thiện sản phẩm. Kết quả này cho thấy sản phẩm có khả năng lưu trữ tốt và phù hợp cho phối trộn diesel sinh học B5/B10.

Hàm lượng tro sulfate thấp (0,016% khối lượng) đồng thời cho thấy quá trình tinh chế hiệu quả và hiện tượng thôi nhiễm các thành phần của xúc tác vào sản phẩm là không đáng kể, phù hợp với đặc tính ổn định của hệ xúc tác dị thể gốm hóa sử dụng trong nghiên cứu.

So với dầu ăn thải, nguyên liệu dầu acid cám gạo chứa hàm lượng cao cặn hữu cơ mịn, gum và các cấu tử phân cực, dẫn đến hiện tượng tăng trở lực dòng chảy, phát sinh cặn đáy và giảm hiệu suất thu hồi biodiesel trong quá trình vận hành pilot. Hệ thống cần thực hiện xả cặn và vệ sinh định kỳ để duy trì trạng thái vận hành ổn định.

Hiệu suất thu hồi biodiesel từ dầu acid cám gạo vẫn đạt 86,26%, vượt mức yêu cầu tối thiểu của đề tài (> 85%), đồng thời sản phẩm B100 thu được đáp ứng đầy đủ các yêu cầu chất lượng theo QCVN. Kết quả này cho thấy công nghệ có khả năng thích ứng tốt với các nguồn nguyên liệu acid cao chất lượng thấp.

Để triển khai ổn định ở quy mô công nghiệp, cần bổ sung công đoạn tiền xử lý và tách cặn hữu cơ phù hợp nhằm nâng cao độ ổn định vận hành và hiệu quả tổng thể của hệ thống.

3.3. Ý nghĩa thực tiễn và tiềm năng ứng dụng

Kết quả nghiên cứu cho thấy công nghệ sử dụng xúc tác dị thể trong môi trường methanol cận tới hạn có khả năng xử lý trực tiếp các nguồn nguyên liệu lipid acid cao mà không yêu cầu trung hòa FFA trước phản ứng như trong công nghệ sử dụng xúc tác kiềm đồng thể truyền thống. Điều này giúp giảm phát sinh nước thải rửa, đơn giản hóa sơ đồ công nghệ và tăng khả năng sử dụng các nguồn nguyên liệu chất lượng thấp.

Việc sử dụng các nguồn nguyên liệu giá thấp như dầu acid cám gạo và dầu ăn thải không chỉ giúp cải thiện hiệu quả kinh tế mà còn tận dụng phụ phẩm công nghiệp, giảm ô nhiễm môi trường và thúc đẩy mô hình kinh tế tuần hoàn.

Ngoài ra, công nghệ còn cho thấy khả năng tích hợp thuận lợi với hạ tầng hiện có của nhà máy lọc dầu, tạo tiền đề cho các định hướng phát triển nhiên liệu sinh học và nhiên liệu hàng không bền vững trong tương lai.

Kết quả thu được cho thấy tiềm năng mở rộng quy mô công nghệ đối với các nguồn nguyên liệu phế phụ phẩm lipid tại Việt Nam. Để triển khai ở quy mô công nghiệp, cần tiếp tục tối ưu hóa hệ tinh chế methanol, công đoạn tiền xử lý nguyên liệu và đánh giá độ ổn định dài hạn của hệ xúc tác trong điều kiện vận hành liên tục.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã khảo sát và đánh giá nguồn nguyên liệu phế phụ phẩm lipid acid cao có tiềm năng sản xuất biodiesel gồm dầu acid cám gạo, SFAD, PFAD, dầu ăn thải, mỡ cá phế thải và dầu vi tảo. Kết quả cho thấy các nguồn nguyên liệu này có hàm lượng acid béo tự do, nước và tạp chất cao, gây khó khăn cho quá trình transester hóa truyền thống sử dụng xúc tác kiềm đồng thể.

Công nghệ sản xuất biodiesel sử dụng xúc tác dị thể trong môi trường methanol cận tới hạn đã được hiệu chỉnh và vận hành thành công trên hệ thống pilot bán công nghiệp với 2 nguyên liệu đại diện là dầu acid cám gạo và dầu ăn thải. Trong đó, dầu acid cám gạo có mức độ thách thức công nghệ cao do chứa đồng thời hàm lượng lớn acid béo tự do, nước, cặn hữu cơ và chất không xà phòng hóa, trong khi dầu ăn thải cho thấy ưu thế về độ ổn định vận hành và khả năng triển khai nguồn cung thực tế.

Hệ thống pilot vận hành ổn định ở nhiệt độ 200°C và áp suất 35 - 36 bar, cho hiệu suất chuyển hóa biodiesel theo lý thuyết đạt trên 98,5%. Sản phẩm biodiesel B100 thu được đáp ứng yêu cầu kỹ thuật theo sửa đổi 01:2026 QCVN 01:2022/BKHCN. Kết quả nghiên cứu cho thấy công nghệ có khả năng xử lý hiệu quả các nguồn nguyên liệu lipid acid cao và nhiều tạp chất trong điều kiện pilot liên tục. Đây là cơ sở khoa học để tích hợp với hạ tầng lọc - hóa dầu hiện hữu phát triển nhiên liệu sinh học bền vững tại Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

[1] Nabanita Ghosh, Mehulee Patra, and Gopinath Halder, "Current advances and future outlook of heterogeneous catalytic transesterification towards biodiesel production from waste cooking oil", *Sustainable Energy & Fuels*, Volume 8, Issue 6, pp. 1105 - 1152, 2024. DOI: 10.1039/D3SE01564E.

[2] Sabah Mohamed Farouk, Aghareed M. Tayeb, Shereen M.S. Abdel-Hamid, and Randa M. Osman, "Recent advances in transesterification for sustainable biodiesel production, challenges, and prospects: A comprehensive review", *Environmental Science and Pollution Research*, Volume 31, Issue 9, pp. 12722 - 12747, 2024. DOI: 10.1007/s11356-024-32027-4.

[3] Maya Yaghi, Sandra Chidiac, Sary Awad, Youssef El Rayess, and Nancy Zgheib, "An overview of biodiesel production via heterogeneous catalysts: Synthesis, current advances, and challenges", *Clean Technologies*, Volume 7, Issue 3, 2025. DOI: 10.3390/cleantechnol7030062.

[4] Shaikh Abdur Razzak, S.M. Zakir Hossain, Usama Ahmed, and Mohammad Mozahar Hossain, "Cleaner biodiesel production from waste oils (cooking/vegetable/frying): Advances in catalytic strategies", *Fuel*, Volume 393, 2025. DOI: 10.1016/j.fuel.2025.134901.

[5] M. Mulyatun, Jedy Prameswari, I. Istadi, and W. Widayat, "Production of non-food feedstock based biodiesel using acid-

base bifunctional heterogeneous catalysts: A review", *Fuel*, Volume 314, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122749.

[6] Renhua Chen, Boyuan Xue, Fenfen Zhu, Yuqun Qiu, Huan Wang, Yuxin Wang, Huan Feng, Yiyu Wang, and Tiantian Zhou, "The application of heterogeneous catalysts in esterification/transesterification for biodiesel production", Renewable and *Sustainable Energy Reviews*, Volume 226, 2026. DOI: 10.1016/j.rser.2025.116262.

[7] Qiuyun Zhang, Jialu Wang, Xiaojuan Zhang, Taoli Deng, Yutao Zhang, and Peihua Ma, "Metal oxide-based heterogeneous acid catalysts for sustainable biodiesel synthesis: Recent advances and key challenges", *RSC Advances*, Volume 15, pp. 31683 - 31705, 2025. DOI: 10.1039/D5RA05017K.

[8] Jingfeng Hua, Mimi Ji, Ping Jiao, Zhixian Yin, Qineng Xia, Lingchang Jiang, Jing Zhang, and Hu Pan, "Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: Effect of physicochemical properties on their activity and reusability", *Catalysts*, Volume 15, Issue 4, 2025. DOI: 10.3390/catal15040396.

[9] Sai Parameshwar, Mayank Agnihotri, Uday Bhan, Senthilkumar Nangan, Deepak Verma, Saravanan Rajendran, and Siddharth Jain, "Developments in the utilization of heterogeneous catalysts for biodiesel generation: An update on recent advancements", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 177, 2025. DOI: 10.1016/j.jtice.2024.105810.

[10] Yeshiemabet Simeon Erchamo, Ali Shemsedin Reshad, and Yedilfana Setarge Mekonnen, "Bifunctional heterogeneous catalysts for enhanced single-step biodiesel production from high free fatty acid-containing oils: A review", *Results in Chemistry*, Volume 27, 2026. DOI: 10.1016/j.rechem.2026.103401.

[11] Nashwa Mohammed Alahmar, Nur Izyan Binti Wan Azelee, and Susilawati Toemen, "Efficient biodiesel production from waste cooking oil using a bifunctional Ce/Mn/γ-Al_2O_3 catalyst", *Scientific Reports*, Volume 15, 2025. DOI:10.1038/s41598-024-82845-2.

[12] Vũ Thị Thu Hà và cộng sự, Báo cáo "Đánh giá hiện trạng công nghệ sản xuất và thử nghiệm hiện trường nhiên liệu sinh học (biodiesel) từ mỡ cá nhằm góp phần xây dựng tiêu chuẩn Việt Nam về biodiesel ở Việt Nam", 2008.

[13] Vũ Thị Thu Hà và cộng sự, Báo cáo *"Nâng cao năng lực nghiên cứu, thiết kế công nghệ chế tạo và ứng dụng vật liệu xúc tác dị thể và vật liệu nano trong lĩnh vực lọc dầu sinh học, sản xuất năng lượng mới vì sự phát triển bền vững"*, 2019.

[14] Vu Thi Thu Ha, Pham Anh Tai, and Tran Thi Thanh Hang, *"Process of producing basic biosolvents using heterogeneous catalysts and obtained basic biosolvents by this process"*, Patent No. US 10,822,572 B2, 2020.

[15] Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Văn Chúc, Đỗ Thanh Hải, Phạm Minh Tứ, Đỗ Mạnh Hùng, J.W. Yoo, và Hee Jun Hyoung, *"Phương pháp sản xuất liên tục biodiesel từ axít béo phế thải"*, Bằng độc quyền Giải pháp hữu ích, 2017.

[16] Đỗ Mạnh Hùng, Phạm Đỗ Thanh Thùy, Nguyễn Ngọc Thụy, Đỗ Thanh Hải, Vũ Thị Thu Hà, và Hee Jun Hyoung, "Đánh giá khả năng tương thích của quá trình xúc tác dị thể sản xuất biodiesel đối với các nguồn nguyên liệu khác nhau", *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, Tập 3, Số 25, trang 27 - 31, 2014.

[17] Vu Nguyen Hoang, Ha Vu Thi Thu, Hung Do Manh, Jeong Woo Yoo, and Hee Jun Hyoung, "Esterification of waste fatty acid from palm oil refining process into biodiesel by heterogeneous catalysis: Fuel properties of B10, B20 blends", *The 3rd International Conference on Sustainable Energy*, pp. 178 - 184, 2013.

[18] Vũ Thị Thu Hà, Mai Ngọc Chúc, J.W. Yoo, Lưu Hoàng Ngọc, Nguyễn Thị Thúy Hà, Đỗ Mạnh Hùng, Phạm Minh Tứ và Nguyễn Công Long, "Nghiên cứu và triển khai công nghệ xúc tác dị thể tiên tiến, hiệu quả, ít phát thải để sản xuất nhiên liệu sinh học biodiesel", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Số 6, trang 34 - 36, 2011.

[19] Vũ Thị Thu Hà và Đỗ Mạnh Hùng, "Nghiên cứu sử dụng xúc tác dị thể để tổng hợp biodiesel trong điều kiện siêu tới hạn của ethanol", *Tạp chí Hóa học và ứng dụng*, Số 4, trang 35 - 38, 2010.

[20] Vũ Thị Thu Hà, Đỗ Mạnh Hùng, Hồ Thị Như Thương và Nguyễn Đình Lâm, "Nghiên cứu phản ứng chuyển este dầu dừa và etanol trong điều kiện siêu tới hạn để tổng hợp biodiezel", *Tạp chí Hóa học*, Tập 48, Số 4, trang 414 - 418, 2010.

[21] Vũ Thị Thu Hà và Nguyễn Đình Lâm, "Ứng dụng phương trình trạng thái SRK để tính toán thành phần hỗn hợp phản ứng tổng hợp biodiesel bằng phương pháp siêu tới hạn", *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, Tập 89, Số 5, trang 45 - 47, 2009.

[22] Vũ Thị Thu Hà, Lê Đăng Khoa và Nguyễn Đình Lâm, "Nghiên cứu phản ứng tổng hợp biodiesel bằng phương pháp siêu tới hạn và thu glycerine độ tinh khiết cao", *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, Tập 68, Số 8, trang 40 - 43, 2007.

[23] ASTM International, "ASTM D445-24: Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids

(and calculation of dynamic viscosity)". [Online]. Available: https://store.astm.org/d0445-24.html.

[24] ASTM International, "ASTM D664-24: Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration".

[25] ASTM International, "ASTM D1298-12b(2017): Standard test method for density, relative density, or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method".

[26] ASTM International, "ASTM D4176-14: Standard test method for free water and particulate contamination in distillate fuels (visual inspection procedures)".

[27] ASTM International, "ASTM D1500-12(2017): Standard test method for ASTM color of petroleum products (ASTM Color Scale)".

[28] ASTM International, "ASTM D874-23: Standard test method for sulfated ash from lubricating oils and additives".

[29] ASTM International, "ASTM D2709-22: Standard test Method for water and sediment in middle distillate fuels by centrifuge".

[30] Bộ Khoa học và Công nghệ, *"TCVN 10480:2014 - Dầu mỡ động, thực vật - Xác định hàm lượng chất không xà phòng hóa - Phương pháp dùng dietyl ete"*, 2014.

TECHNOLOGY DEVELOPMENT AND PILOT-SCALE PRODUCTION OF BIODIESEL PRODUCTION FROM LIPID BY-PRODUCTS WITH HIGH FREE FATTY ACID CONTENT USING HETEROGENEOUS CATALYSTS UNDER SUBCRITICAL METHANOL CONDITIONS

Vu Thi Thu Ha[1], Do Manh Hung[1], Nguyen Quang Minh[1], Hoang Trong Ha[1], Nguyen Thanh Trung[1], Pham Nam Phong[1] Nguyen Minh Chau[1], Nguyen Viet Thang[2], Mai Tuan Dat[2], Tran Hai Ninh[2], Dinh Van Nhan[2], Dang Kim Hoang[2]

[1]National Key Laboratory for Petrochemical and Refinery Technologies, Ha Noi, 11018, Vietnam
[2]Petrovietnam Refining and Petrochemical Corporation (BSR), Quang Ngai Province, 53114, Vietnam

KEY WORDS

Biodiesel, heterogeneous catalyst, subcritical methanol, high-acid feedstock, rice bran acid oil (RBAO), used cooking oil (UCO), pilot-scale production.

ABSTRACT

This study presents the results of pilot-scale testing of a B100 biodiesel production system using rice bran acid oil (RBAO) and used cooking oil (UCO) as feedstocks, with a heterogeneous catalyst under subcritical methanol conditions. These feedstocks are difficult to process using conventional biodiesel technologies because of their high free fatty acid (FFA) content. In particular, RBAO contains significant amounts of water and organic impurities, which can negatively affect the esterification and transesterification processes and reduce biodiesel conversion efficiency. The pilot-scale system was operated continuously and stably at approximately 200°C, a pressure of 35 - 36 bar, and a methanol-to-oil ratio of 6:1. The results showed biodiesel conversion efficiency exceeding 98.5% for both feedstocks, while the recovery yields of purified B100 reaching 88.9% for UCO and 86.26% for RBAO. The results demonstrate that heterogeneous catalysis process under subcritical methanol conditions can effectively convert feedstocks with high acid content and substantial impurities under continuous pilot-scale operation. The technology exhibited strong potential for scale-up to industrial production of biodiesel from by-products and waste materials available in Vietnam.

Corresponding author: Email: ptntd2004@yahoo.fr
Received: 1/4/2026; Revised: 1 - 28/4/2026; Accepted date: 28/4/2026
This is an Open Access article under the CC BY-NC-ND license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)