

NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CÁC TÍNH CHẤT CỦA NGUYÊN LIỆU DẦU HẠT CAO SU THEO XU HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP BIODIESEL TRÊN XÚC TÁC AXIT RẮN

Vũ Đình Duy¹, Đặng Thị Tuyết Anh¹, Nguyễn Khánh Diệu Hồng²

¹*Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

²*Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

Đến Tòa soạn 25-5-2014; Chấp nhận đăng 4-12-2014

Abstract

Rubber seed oil was analyzed for physical properties and chemical components aiming to biodiesel synthesis process. Some properties such as density, pour point, flash point, acid number etc. were determined by the ASTM methods with the rubber seed oil before and after heat treatment at 120 °C combined with settling and filtering process. The physical properties were also analyzed when the oil was stored in 6 months to estimate its potential usages and changes. The rubber seed oil was also characterized by GC-MS method to determine its the fatty acid composition. The results showed that there were a dominate percentage of unsaturated fatty acids supporting for very good cold properties of the oil and the products derived from it.

Keywords. Biodiesel, rubber seed oil, GC-MS

1. MỞ ĐẦU

Dầu hạt cao su được ép và trích ly trực tiếp từ hạt cao su. Trong thành phần của dầu hạt cao su mới sản xuất có một lượng lớn các axit béo tự do (có thể tới 25%). Theo nghiên cứu của tác giả [1], trong thành phần dầu hạt cao su có chất độc Linamarin chứa nhóm chức xianua, do đó không thể sử dụng trong thực phẩm. Tuy nhiên, theo tác giả [2], trong thành phần của dầu hạt cao su lại không chứa chất độc này. Ngoài ra, trong dầu hạt cao su còn có enzym lipaza có khả năng thủy phân các triglycerit thành axit béo tự do, dầu chưa xử lý càng để lâu chỉ số axit càng tăng [3-6]. Trong thực tế, muốn bảo quản dầu hạt cao su trong thời gian dài, người ta phải tiến xử lý bằng nhiệt đến khoảng trên 100 °C để ức chế hoạt tính của enzym lipaza, tránh quá trình thủy phân sau này [7-10].

Vì những tính chất đó, dầu hạt cao su được xếp vào loại nguyên liệu tái tạo thế hệ thứ II và đang ngày càng được ứng dụng nhiều trong các quy trình sản xuất nhiên liệu sinh học, đặc biệt là sản xuất biodiesel [6]. Trên thế giới, nhiều công trình nghiên cứu đã ứng dụng dầu hạt cao su để sản xuất biodiesel dựa trên các hệ xúc tác axit đồng thể, axit rắn hay quá trình hai giai đoạn trong đó có giai đoạn 1 sử dụng xúc tác axit, giai đoạn 2 sử dụng xúc tác

bazơ [11-15]. Trong đó, quá trình cho hiệu suất thu biodiesel cao nhất vẫn là các quá trình 2 giai đoạn [11, 15]. Tại Việt Nam, tác giả Nguyễn Trung Sơn cũng sử dụng dầu hạt cao su làm nguyên liệu đầu cho quá trình tổng hợp biodiesel trong quá trình phản ứng 2 giai đoạn sử dụng xúc tác đồng thể H₂SO₄ và NaOH và hệ xúc tác dị thể SO₄²⁻/ZrO₂ và Na₂SiO₃/SiO₂ [16]. Nhược điểm của phương pháp hai giai đoạn là quy trình công nghệ phức tạp, tạo ra nhiều nước thải, sau giai đoạn 1 lại cần một quá trình tinh chế khá hoàn chỉnh trước khi đưa vào giai đoạn 2 [17]. Phương pháp sử dụng xúc tác axit rắn trong một giai đoạn phản ứng sẽ khắc phục được những nhược điểm trên do có thể ứng dụng cho các nguyên liệu có chỉ số axit rất cao, lại không tạo xà phòng trong quá trình sử dụng. Tuy nhiên, việc quan trọng nhất là tìm được một hệ xúc tác axit rắn có độ axit cao, độ dị thể tốt, có khả năng tái sử dụng nhiều lần, không bị ảnh hưởng bởi nước sinh ra trong quá trình phản ứng, giá thành rẻ. Xúc tác trên cơ sở cacbon đi từ các nguyên liệu chứa cacbohydrat là một hướng đi rất có triển vọng do có thể đáp ứng hoàn toàn các yêu cầu trên, đặc biệt lại được tổng hợp từ những nguồn nguyên liệu tái tạo [18-22]. Trong bài báo này, chúng tôi tập trung đánh giá các tính chất của dầu hạt cao su, thành phần các gốc axit béo có trong dầu, làm cơ sở cho quá trình chuyển

hóa dầu hạt cao su thành biodiesel trên hệ xúc tác cacbon, tạo ra khí cacbon hóa một phần những nguồn nguyên liệu chứa cacbohydrat. Các nội dung khác sẽ lần lượt được đăng tải trong các bài báo tiếp theo.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Đánh giá các tính chất cơ bản và quan trọng của dầu hạt cao su

Dầu hạt cao su trong nghiên cứu được thu mua từ Công ty TNHH SX TM DV Tân Đạt Thăng, Thành phố Hồ Chí Minh, trong trạng thái mới được ép lấy dầu từ hạt cao su. Sau khi thu mua, dầu hạt cao su được xử lý bằng cách đun nóng tới 120 °C trong thời gian 2 giờ nhằm tiêu diệt enzym lipaza, sau đó lắng lọc để tách các tạp chất tách ra sau quá trình gia nhiệt. Các tính chất đầu vào của dầu hạt cao su được xác định trước và sau khi xử lý trong thời gian từ lúc mua về đến 6 tháng sau khi bảo quản. Các chỉ tiêu được xác định theo các tiêu chuẩn quốc tế hiện hành tại Trung tâm Hóa nghiệm, Cục Xăng dầu, Bộ Quốc phòng.

2.2. Đặc trưng dầu hạt cao su bằng phổ IR

Phổ FT-IR được xác định trên máy hồng ngoại Spectrum RX FT-IR của Perkin Elmer, tại Phòng thí nghiệm Lọc hóa dầu và Vật liệu xúc tác, Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

2.3. Xác định thành phần các gốc axit béo có trong dầu hạt cao su

Thành phần các gốc axit béo có trong dầu hạt cao su được xác định bằng phương pháp GC-MS theo tiêu chuẩn IP 585: Dầu hạt cao su trước tiên được metyl hóa trên xúc tác đặc hiệu BF_3/HCl , sau đó đưa qua hệ thống sắc ký khí khối phổ để xác định thành phần các metyl este, qua đó xác định được thành phần các gốc axit béo có trong dầu hạt cao su.

Điều kiện thực hiện của phương pháp GC-MS: máy GC 6890 MS5898 tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, cột mao quản HT-5MS, chiều dài 30×0,25mm×0,25µm, nhiệt độ detector 290 °C, tốc độ dòng 1,5 ml/phút, khí mang là Heli (He), chất pha loãng là n-hexan. Chương trình nhiệt độ: tăng nhiệt độ từ 45 °C lên 290 °C, giữ nhiệt độ 45 °C trong 5 phút, sau đó tăng nhiệt độ với tốc độ 50 °/phút đến nhiệt độ 290 °C và giữ ở nhiệt độ này trong 10 phút.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích các tính chất đầu vào của nguyên liệu

Nguyên liệu dầu hạt cao su được đánh giá các tính chất đầu vào ngay lúc thu mua và sau 6 tháng để đánh giá khả năng bảo quản, kết quả thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Một số chỉ tiêu kỹ thuật của dầu hạt cao su

Tính chất	Phương pháp	Lúc mới thu mua	Sau 6 tháng bảo quản
Tỷ trọng (25 °C)	D 1298	0,943	0,921
Độ nhớt tại 40 °C, cSt	D 445	66	65
Điểm chảy, °C	D 97	-22	-22
Chỉ số xà phòng hóa, mg KOH/g	D 464	202	201
Chỉ số acid, mgKOH/g	D 664	46	64
Chỉ số iod, g I ₂ /100 g	EN 1411	142,4	142,8
Điểm chớp cháy, °C	D 93	218,5	216,5
Hàm lượng nước, mg/kg	D 95	865	1120
Tạp chất cơ học, mg/kg	EN 12622	1654	1650
Hàm lượng cặn cacbon, mg/kg	D 189	65	72
Nhiệt trị, MJ/Kg	D 2015	37,5	36,2
Chỉ số khúc xạ	E 2583	1,4709	1,4702
Màu	Cảm quan	Nâu đậm, trong	Nâu đậm, lắng đáy
Mùi	Cảm quan	Đặc trưng	Đặc trưng

Các kết quả thể hiện trong bảng 1 cho thấy, sau quá trình bảo quản 6 tháng, các tính chất về cảm

quan và chỉ số axit bị thay đổi rất nhiều. Dầu trước khi thu mua trong suốt, nhưng sau quá trình bảo

quản đã bị lắng các tạp chất dưới đáy, khi lắc đều làm cho khối dầu bị đục và rất lâu lắng tách. Chỉ số axit tăng mạnh do nguyên nhân do enzym lypaza xúc tiến quá trình thủy phân dầu tạo axit tự do. Hàm lượng nước tăng mạnh làm giảm nhiệt trị của dầu.

Như vậy, dầu mua về nếu không xử lý sẽ giảm chất lượng sau quá trình bảo quản.

Dầu sau quá trình xử lý tại 120 °C và qua quá trình lắng, lọc cũng được xác định lại các tính chất hóa lý. Các kết quả thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2: Một số chỉ tiêu kỹ thuật của dầu hạt cao su

Tính chất	Phương pháp	Chưa xử lý	Đã xử lý nhiệt, lắng, lọc	Đã xử lý sau 6 tháng bảo quản
Tỷ trọng (25 °C)	D 1298	0,943	0,925	0,926
Độ nhớt tại 40 °C, cSt	D 445	66	60	61
Điểm chớp cháy, °C	D 97	-20	-24	-24
Chỉ số xà phòng hóa, mg KOH/g	D 464	202	204	204
Chỉ số acid, mgKOH/g	D 664	46	47	48
Chỉ số iod, g I ₂ /100g	EN 1411	142,4	142,8	142,6
Điểm chớp cháy, °C	D 93	218,5	220,2	219,8
Hàm lượng nước, mg/kg	D 95	865	253	255
Tạp chất cơ học, mg/kg	EN 12622	1654	245	245
Hàm lượng cặn cacbon, mg/kg	D 189	65	19	19
Nhiệt trị, MJ/Kg	D 2015	37,5	38,3	38,2
Chỉ số khúc xạ	E 2583	1,4709	1,4712	1,4712
Màu	Cảm quan	Nâu đậm, trong	Nâu đậm, trong	Nâu đậm, trong
Mùi	Cảm quan	Đặc trưng	Đặc trưng	Đặc trưng

Các kết quả phân tích chỉ ra, sau khi xử lý nhiệt tại 120 °C kết hợp với quá trình lắng lọc, các tính chất của dầu hạt cao su cải thiện hẳn. Ví dụ, hàm lượng nước và tạp chất cơ học giảm mạnh (từ 865 và 1654 xuống chỉ còn 253 và 245 mg/kg dầu), hàm lượng cặn cacbon cũng giảm mạnh từ 65 xuống còn 19 mg/kg dầu. Điều này có được là do khi nâng nhiệt độ, quá trình lắng tách xảy ra nhanh hơn, hơi nước bay hơi thoát ra khỏi khối dầu, sau quá trình lắng, lọc khiến các giá trị này giảm mạnh làm tăng giá trị của dầu. Về chỉ số axit, sau 6 tháng bảo quản vẫn hầu như không đổi chứng tỏ quá trình gia nhiệt đã ức chế triệt để hoạt tính của enzym lipaza, ngăn chặn quá trình thủy phân dầu trong thời gian bảo quản. Các tính chất khác cũng hầu như không thay đổi trong thời gian 6 tháng bảo quản. Nhiệt trị của dầu cũng được nâng cao từ 37,5 MJ/Kg lên 38,3 KJ/Kg do quá trình tách loại nước.

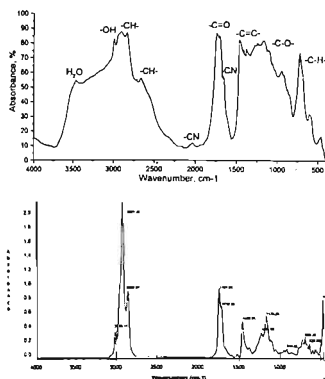
3.2. Kết quả đo phổ FT-IR của dầu hạt cao su

Phổ FT-IR của dầu hạt cao su được đem so sánh với phổ FT-IR của các metyl este thu được từ quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu. Kết quả thể hiện trong hình 1 và 2.

Qua phổ FT-IR của dầu hạt cao su và các metyl este của dầu này, có thể thấy điểm khác biệt lớn nhất

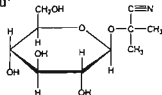
của hai phổ này nằm trong vùng tần số dao động từ 2500 cm⁻¹ đến 3500 cm⁻¹. Trong đó, phổ hồng ngoại của dầu hạt cao su cho thấy dao động hóa trị đặc trưng cho nhóm -OH của các gốc cacboxyl có trong các axit béo tự do tại tần số 3008,6 cm⁻¹ với chân pic rộng. Dao động của nhóm -OH không xuất hiện đối với các metyl este do các tần số dao động đặc trưng nằm trong vùng này đều có chân pic hẹp chứng tỏ sau quá trình chuyển hóa, tất cả các axit béo tự do đã được metyl hóa đồng thời với các triglycerit. Trong vùng này còn xuất hiện các dao động hóa trị đặc trưng cho các liên kết C-H béo tại các tần số 2676,6 cm⁻¹; 2853,5 cm⁻¹ và 2924,3 cm⁻¹ đối với dầu hạt cao su và tại 2857,97 cm⁻¹; 2921,42 cm⁻¹ và 3020,11 cm⁻¹ đối với các metyl este. Với dầu hạt cao su còn xuất hiện dao động tại tần số 3469 cm⁻¹ đặc trưng cho một lượng nhỏ nước có trong dầu. Tại các vùng còn lại, các tần số 1745,2 cm⁻¹; 1712,1 cm⁻¹ với dầu hạt cao su và 1741,94 cm⁻¹; 1712,28 cm⁻¹ với các metyl este đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm cacbonyl có trong dầu và sản phẩm, các dao động này rất đặc trưng với cường độ mạnh và chân pic hẹp. Các dao động xuất hiện trong vùng 1400 cm⁻¹ đến 1500 cm⁻¹ đặc trưng cho các liên kết đôi C=C có trong cả dầu và các metyl este. Các dao động trong vùng 1100 cm⁻¹ đến 1300 cm⁻¹ đặc trưng cho các liên kết C-O của các nhóm cacboxyl và nhóm este.

Các dao động xuất hiện trong vùng 650 cm^{-1} đến 750 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động biến dạng của nhóm $-\text{CH}$.



Hình 2: Phổ FT-IR của các metyl este tổng hợp từ dầu hạt cao su

Đặc biệt, phổ hồng ngoại của dầu hạt cao su có xuất hiện các pic tại $2030,5\text{ cm}^{-1}$ và $1658,6\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm $-\text{CN}$ [21]. Những dao động này không xuất hiện trong sản phẩm metyl este, điều này chứng tỏ qua quá trình tổng hợp, hợp chất chứa nhóm $-\text{CN}$ hoặc bị phân hủy, hoặc bị loại bỏ sau quá trình tinh chế. Theo tác giả [1, 2], hợp chất chứa nhóm $-\text{CN}$ đó chính là Linamarin có công thức cấu tạo như sau:



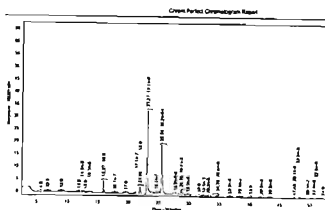
Bảng 3: Hàm lượng các gốc axit béo có trong dầu hạt cao su

STT	Tên gốc axit béo	Số C: Số liên kết π trong gốc	Công thức	Hàm lượng phần trăm, %
1	Hexadecanoic	C16:0	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	5,61
2	Octadecanoic	C18:0	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	4,22
3	Octadecenoic	C18:1	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	50,81
4	Octadecadienoic	C18:2	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	32,05
5	Octadecatetraenoic	C18:4	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$	4,40
6	Eicosatetraenoic	C20:4	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$	1,75
7	Eicosenoic	C20:0	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$	1,16

Hợp chất này có độc tính cao, có khả năng gây ung thư, cùng với hàm lượng axit béo tự do cao làm loại dầu hạt cao su trong nghiên cứu này không thể sử dụng làm dầu ăn trong thực phẩm. Việc nghiên cứu và phát hiện sự có mặt của Linamarin trong dầu hạt cao su là rất mới, chưa có công trình nào công bố tại Việt Nam.

3.3. Kết quả xác định thành phần các gốc axit béo có trong dầu hạt cao su

Dầu hạt cao su muốn xác định được thành phần các gốc axit béo cần thiết phải qua quá trình metyl hóa trước khi đưa vào hệ thiết bị GC-MS do bản chất các triglyxerit không bay hơi trong điều kiện của phương pháp đo. Xúc tác BF_3/HCl sử dụng trong phòng thí nghiệm nơi đo mẫu là loại xúc tác chuyên dụng, có thể metyl hóa tất cả các loại dầu khi cần thiết vì có tính axit rất cao, nhược điểm lớn nhất của loại xúc tác này là giá thành đắt đỏ và rất khó bảo quản. Kết quả xác định GC-MS thể hiện qua sắc ký đồ trong hình 3.



Hình 3: Sắc ký đồ của biodiesel từ dầu hạt cao su

Kết hợp với kết quả MS, đưa ra được thành phần các gốc axit béo có trong nguyên liệu dầu hạt cao su như thể hiện trong bảng 3.

Thành phần các gốc axit béo có trong dầu hạt cao su chứa hầu hết các gốc không no (chiếm tới 89,1 %) nên đây là loại dầu có điểm chảy rất thấp. Thành phần gốc axit béo cũng đặc trưng cho một loại dầu thực vật điển hình, do đó hoàn toàn có thể ứng dụng các methyl este của dầu hạt cao su làm nhiên liệu sinh học biodiesel.

4. KẾT LUẬN

1. Xác định được các tính chất đầu vào quan trọng của dầu hạt cao su trước và sau quá trình xử lý nhiệt và sau quá trình bảo quản 6 tháng. Dầu hạt cao su chưa qua xử lý nhiệt có chỉ số axit rất cao và tăng dần trong quá trình bảo quản, đồng thời các chỉ tiêu khác như hàm lượng nước, tạp chất cơ học, cặn cacbon cũng rất cao. Sau 6 tháng bảo quản, dầu hạt cao su có hiện tượng lắng đọng làm giảm chất lượng. Sau khi qua quá trình xử lý nhiệt, enzym lipaza bị tiêu diệt nên chỉ số axit của dầu gần như không thay đổi, hàm lượng nước cũng như tạp chất cơ học và cặn cacbon giảm mạnh.

2. Bằng phổ IR, xác định được dao động đặc trưng cho các nhóm chức điển hình như OH; C=O, C=C... Đặc biệt chứng minh được trong thành phần dầu hạt cao su có chất Linamarin, hợp chất này có độc tính cao, có khả năng gây ung thư nên dầu hạt cao su không thể sử dụng cho mục đích làm thực phẩm, nhưng lại là nguyên liệu tốt để chuyển hóa thành nhiên liệu sinh học do dễ bị thủy phân trong quá trình chuyển hóa. Cần chú ý đến quá trình xử lý nước thải để hạn chế tối đa sự giải phóng các hợp chất xianua ra môi trường.

3. Xác định được thành phần các gốc axit béo có trong dầu hạt cao su thông qua phương pháp GC-MS. Các gốc axit béo có trong dầu chủ yếu có độ không no cao làm tăng tính linh động của dầu ở nhiệt độ thấp. Dầu hạt cao su phù hợp cho mục đích tổng hợp biodiesel trên các hệ xúc tác axit rắn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Duke JA, Duceellier JL. *CRC Hand book of alternative cash crops*, United States of America, CRC press (1993).
2. Jumat Salimon, Bashar Mudhaffar Abdullah, Nadia Salih. *Rubber (Hevea brasiliensis) seed oil toxicity effect and Linamarin compound analysis*, Lipids in Health and Disease, 11-74 (2012).
3. Demirbas A. *Chemical and fuel properties of seventeen vegetable oils*, ENERGY SOURCES, 25(7), 721-728 (2003).
4. Eka H. D., Tajul Aris Y., Wan Nadiah, W. A. *Potential use of Malaysian rubber (Hevea brasiliensis) seed as food, feed and biofuel*, International Food Research Journal, 17, 527-534 (2010).
5. Madubuike F. I., Ekenyem B. U., Obih T. K. O. *Performance and Cost Evaluation of Substituting Rubber Seed Cake for Groundnut Cake in Diets of Growing Pigs*, Pakistan Journal of Nutrition, 5(1), 59- 61 (2006)
6. Ramadhas AS., Jayaraj S., Muraleedharan C. *Biodiesel production from high FFA rubber seed oil*, Fuel, 84, 335-340 (2005).
7. Nguyễn Quan Lộc. *Kỹ thuật ép dầu và chế biến dầu, mỡ thực phẩm*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật (2001).
8. Kitrigin V. P. *Chế biến hạt dầu*, Nxb. Nông Nghiệp (1981).
9. Phạm Văn Nguyên. *Những cây có dầu béo ở Việt Nam*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật (1981).
10. Vũ Nguyễn Hoàng, Nguyễn Trung Phong, Phan Liêu. *Tuyển tập công trình khoa học nghiên cứu phát triển cây có dầu và dầu thực vật Việt Nam*, Nxb. Nông Nghiệp Tp Hồ Chí Minh (2005).
11. Onwuka G. I., Onwuka N. D., Neburagho W.O. *Some Physical and Chemical Properties of Rubber Seed Oil (Hevea brasiliensis)*, Oil. Proceedings 23rd annual NIFST conference, 25-7th, 236-237 (1999).
12. Ramadhas AS., Jayaraj S., Muraleedharan C., *Biodiesel production from high FFA rubber seed oil*, Fuel, 84, 335-340 (2005).
13. Victor Shang-Yi Lin, Jennifer A. Nieweg, John G. Verkade, Chinta Reddy Venkat Reddy, Carla Kern. *Porous silica and metal oxide composite-based catalysts for conversion of fatty acids and oils to biodiesel*, US Patent No. 77,906,51 B2(2010).
14. Victor Shang-Yi Lin, Jennifer A. Nieweg, John G. Verkade, Chinta Reddy, Venkat Reddy, Carla Kern. *New Composite-based catalysts for biodiesel production*, PCT, WO 2008/013551 A1 (2008).
15. Anastasia Macario, Girolamo Giordano, Barbara Onida, Donato Cocina, Antonio Tagarelli, Angelo Maria Giuffrè. *Biodiesel production process by homogeneous/heterogeneous catalytic system using an acid-base catalyst*, Applied Catalysis A: General, 378, 160-168 (2010).
16. Nguyễn Trung Sơn. *Luận án Tiến sĩ: Nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ dầu hạt cao su trên xúc tác dị thể* (2012)
17. Nakajima K., Okamura M., Kondo J. N., Domen K., Tatsumi T., Hayashi S., and Hara M. *Amorphous carbon bearing sulfonic acid groups in mesoporous*

- silica as a selective catalyst*, Chem. Mater., **21**(1), 186-193 (2009).
18. Dehkoda A. M., West A. H., and Ellis N. *Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production*, Appl. Catal., A, **382**(2), 197-204 (2010).
 19. Macia-Agullo, J. A., Sevilla, M., Diez, M. A., and Fuertes, A. B. *Synthesis of carbon-based solid acid microspheres and their application to the production of biodiesel*, ChemSusChem, **3**(12), 1352-1354 (2010).
 20. Suganuma S., Nakajima K., Kitano, M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., and Hara M. *Synthesis and acid catalysis of cellulose-derived carbon-based solid acid*, Solid State Sci., **12**(6), 1029-1034 (2010).
 21. Fukuhara K., Nakajima K., Kitano M., Kato H., Hayashi S., and Hara M. *Structure and catalysis of cellulose-derived amorphous carbon bearing SO₃H groups*, ChemSusChem, **4**(6), 778-784 (2011).
 22. Geng L., Wang Y., Yu G., and Zhu Y. *Efficient carbon-based solid acid catalysis for the esterification of oleic acid*, Catal. Commun., **13**(1), 26-30 (2011).

Liên hệ: Nguyễn Khánh Diệu Hồng

Viện Kỹ thuật Hóa học

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

E-mail: dieuhong_bk@yahoo.com.