

BỘ CÔNG THƯƠNG
Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam
2 – Phạm Ngũ Lão, Hà nội

Báo cáo tổng kết khoa học và kỹ thuật Đề tài:

**NGHIÊN CỨU HOÀN THIỆN CÔNG NGHỆ
TINH LUYỆN GLYXERIN TỪ PHỤ PHẨM
CỦA QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT BIODIESEL**

TS. Vũ Thị Thu Hà

7444
15/7/2009

Hà Nội, 1-2009

BỘ CÔNG THƯƠNG
Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam
2 – Phạm Ngũ Lão, Hà nội

Báo cáo tổng kết khoa học và kỹ thuật Đề tài:

**NGHIÊN CỨU HOÀN THIÊN CÔNG NGHỆ
TINH LUYỆN GLYXERIN TỪ PHỤ PHẨM
CỦA QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT BIODIESEL**

TS. Vũ Thị Thu Hà

Hà Nội, 1-2009

Tài liệu này được chuẩn bị trên cơ sở kết quả thực hiện Đề tài cấp Bộ, HĐ số 49.08-RD/HĐ-KHCN

DANH SÁCH NHỮNG NGƯỜI THỰC HIỆN

STT	Họ và tên	Học hàm, học vị	Cơ quan công tác
1	Vũ Thị Thu Hà	TS	Viện Hoá học công nghiệp Việt Nam
2	Mai Ngọc Chúc	PGS. TS	Viện Hoá học công nghiệp Việt Nam
3	Phạm Thế Trinh	PGS.TS	Viện Hoá học công nghiệp Việt Nam
4	Lê Minh Việt	KS	Viện Hoá học công nghiệp Việt Nam
5	Đỗ Mạnh Hùng	KS	Viện Hoá học công nghiệp Việt Nam
6	Nguyễn Thị Hà	ThS	Viện Hoá học công nghiệp Việt Nam
7	Lê Thái Sơn	ThS	Viện Hoá học công nghiệp Việt Nam
8	Nguyễn Thị Thu Trang	ThS	Viện Hoá học công nghiệp Việt Nam
9	Nguyễn Thị Phương Hòa	KS	Viện Hoá học công nghiệp Việt Nam
10	Nguyễn Mạnh Dương	KS	Viện Hoá học công nghiệp Việt Nam
11	Vũ Thị Thu Thủy	KTV	Viện Hoá học công nghiệp Việt Nam

BÀI TÓM TẮT

Mục tiêu của đề tài là nghiên cứu hoàn thiện công nghệ tinh luyện glyxerin thu được từ quá trình chế biến nhiên liệu sinh học thành glyxerin 95% đạt tiêu chuẩn thương phẩm.

Để đạt được mục tiêu này, trước tiên, đặc tính và tạp chất của các mẫu glyxerin thu được từ quá trình sản xuất thử biodiesel đã được xác định: hàm lượng glyxerin khoảng 56%, phần tạp chất còn lại là xà phòng, các triglyxerit chưa chuyển hóa hết, metanol, nước và một số tạp chất khác.

Tiếp đến, việc tinh chế glyxerin ở qui mô phòng thí nghiệm nhằm xác định các thông số thích hợp đã được tiến hành. Kết quả cho thấy việc sử dụng axit H_2SO_4 mang lại hiệu quả kinh tế hơn so với axit H_3PO_4 . Các điều kiện thích hợp đã được lựa chọn là : tỷ lệ khối lượng axit/glyxerin thô là 41,7 kg/tấn, thời gian lắng tách muối là 1 giờ, thời gian lắng tách axit béo là 30 phút, áp suất chung cất chân không khoảng 2 mbar. Sau khi chưng cất, thu được glyxerin 98%. Kết quả sản xuất thử để xác định các thông số thích hợp ở qui mô 10 lít glyxerin thô/mẻ cho thấy quá trình độ lặp lại rất cao, hiệu suất thu hồi glyxerin trên 91%, gần như bằng nhau đối với mọi mẻ phản ứng. 10 kg sản phẩm glyxerin 98% đã được sản xuất. Cuối cùng, đề tài đã sơ bộ tính toán giá thành sản phẩm và đề xuất qui trình công nghệ ở qui mô lớn hơn. Nếu lấy giá glyxerin thô là 4 000 đồng/kg, sau khi tinh chế, giá thành của glyxerin 98% là 12 600 đồng/kg trong khi giá bán trên thị trường là 40 000 đồng/kg.

Rõ ràng rằng việc thu hồi và tinh chế glyxerin thu được từ các quá trình sản xuất biodiesel đã mang lại hiệu quả kinh tế rất cao cho các nhà máy sản xuất biodiesel. Ngoài ra, việc tận thu và tinh chế glyxerin còn góp phần làm giảm sự ô nhiễm môi trường do việc thải glyxerin thô hoặc do khói thải của quá trình sử dụng glyxerin thô làm chất đốt gây ra. Hơn thế nữa, về lâu dài, sản phẩm glyxerin sau tinh chế sẽ được sử dụng cho các quá trình chế biến tiếp theo nhằm sản xuất ra các sản phẩm có giá trị cao hơn nữa.

Một đơn đăng ký giải pháp hữu ích đã được chấp nhận, giải ba Festival « Sáng tạo trẻ » 2008 do Đoàn Bộ Công Thương tổ chức, một bài báo đã được công bố là các kết quả khác của đề tài.

MỤC LỤC

PHẦN I TỔNG QUAN	1
I. CƠ SỞ PHÁP LÝ CỦA ĐỀ TÀI	1
II. TÍNH CẤP THIẾT VÀ MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU CỦA ĐỀ TÀI	1
III. ĐỐI TƯỢNG VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU	2
IV. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC	2
IV.1 Tình hình nghiên cứu ở nước ngoài	2
<i>IV.1.1 Giới thiệu về glycerin</i>	2
<i>IV.1.2 Tình hình sản xuất, tiêu thụ và giá bán glycerin trên thế giới</i>	5
<i>IV.1.3 Công nghệ tinh luyện glycerin</i>	14
IV.2 Tình hình nghiên cứu trong nước	25
PHẦN II THỰC NGHIỆM	27
I. PHƯƠNG PHÁP TIẾN HÀNH NGHIÊN CỨU	27
II. THIẾT BỊ, DỤNG CỤ, NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ HOÁ CHẤT	27
II.1 Nguyên vật liệu, hóa chất	27
II.2 Thiết bị, dụng cụ và qui trình	28
II.3 Phân tích nguyên liệu, sản phẩm và tính toán kết quả	31
III. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN	33
III.1 Thu hồi glycerin từ quá trình sản xuất nhiên liệu sinh học biodiesel	33
III.2 Phân tích đặc tính và định tính tạp chất của glycerin thô	34
III.3 Nghiên cứu phương pháp xử lý sơ bộ glycerin để tách tạp chất	35
<i>III.3.1 Quá trình sử dụng axit H_3PO_4</i>	36
<i>III.3.2 Quá trình sử dụng axit H_2SO_4</i>	38
<i>III.3.3 Khảo sát quá trình lắng tách pha axit béo và glycerin</i>	39
<i>III.3.4 Khảo sát quá trình trung hòa axit dư bởi kiềm</i>	39
III.4 Khảo sát quá trình chưng cất để thu glycerin tinh khiết	40
III.5 Sản xuất thử qui mô phòng thí nghiệm	40
<i>III.5.1 Chưng cất tách metanol</i>	40
<i>III.5.2 Xử lý sơ bộ glycerin để tách tạp chất</i>	41

<i>III.5.3 Chung cất để thu glyxerin tinh khiết</i>	43
<i>III.5.4 Xác định độ lặp lại và hiệu suất của quá trình</i>	43
III.6 Đánh giá chất lượng sản phẩm	44
III.7 Đề xuất phương án triển khai ở qui mô lớn	45
III.8 Tính toán sơ bộ giá thành sản phẩm	46
PHẦN III KẾT LUẬN	48
PHẦN IV KIẾN NGHỊ	49
TÀI LIỆU THAM KHẢO	52
PHỤ LỤC	

MỞ ĐẦU

Quá trình trans-este hóa dầu thực vật tạo ra sản phẩm phụ là glycerin. Sau khi tách este và dầu chưa phản ứng hết rồi trung hòa kiềm bằng phương pháp xử lý với axit, chưng cất, lọc, xử lý bằng than hoạt tính hoặc nhựa trao đổi ion hoặc kết hợp cả hai chúng ta thu được glycerin kỹ thuật.

Hiện nay, ở nước ta có rất nhiều cơ sở sản xuất este dầu mỡ động thực vật làm nhiên liệu sinh học (ước tính lên đến vài trăm nghìn tấn/năm trong vài năm tới). Sản phẩm phụ của quá trình này là glycerin thô. Thông thường, cứ sản xuất 1 tấn sản phẩm nhiên liệu sinh học thì tạo ra 0,1 tấn glycerin thô. Như vậy, trong thời gian tới, sản lượng glycerin thô ở nước ta đạt khoảng vài chục nghìn tấn. Hiện nay, các cơ sở sản xuất nhiên liệu sinh học chưa có phương án sử dụng nguồn sản phẩm phụ này ngoài việc dùng làm chất đốt hoặc bán với giá 3500 - 4 000 đồng/kg, trong khi giá glycerin kỹ thuật (hàm lượng glycerin $\geq 95\%$) dao động trong khoảng 20 000 – 30 000 đồng/kg còn giá glycerin 98% dao động từ 35 000 – 40 000 đồng/kg. Tận dụng nguồn sản phẩm phế thải dồi dào này để chế biến thành các sản phẩm có giá trị cao là một việc làm có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao. Hiện tại, các cơ sở sản xuất nhiên liệu sinh học ở các tỉnh phía Nam sẵn sàng tiếp nhận công nghệ tinh chế glycerin thô thu được từ quá trình sản xuất nhiên liệu sinh học biodiesel thành glycerin công nghiệp 95% có giá trị kinh tế cao hơn. Về lâu dài, sản phẩm glycerin sau tinh chế sẽ được sử dụng cho các quá trình chế biến tiếp theo nhằm sản xuất ra các sản phẩm có giá trị cao hơn nữa.

Quá trình chưng cất glycerin để tạo ra sản phẩm có độ sạch trên 95% đã được áp dụng nhiều trên thế giới. Ở Việt Nam, năm 2006, Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam có đặt vấn đề nghiên cứu công nghệ thu hồi và tinh chế sơ bộ glycerin. Đề tài đã tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như nhiệt độ, thời gian lắng, tỷ lệ dung môi metanol/dung dịch đến quá trình thu hồi glycerin từ nước thải của quá trình thủy phân dầu mỡ động thực vật và quá trình metyl hóa. Tuy nhiên, đây chỉ là một nghiên cứu có tính chất thăm dò, chưa được tiến hành một cách có hệ thống và chưa đưa ra được qui trình công nghệ hoàn thiện.

Vì những lý do đó, đề tài đặt ra mục tiêu nghiên cứu hoàn thiện công nghệ tinh luyện glyxerin thu được từ quá trình chế biến nhiên liệu sinh học thành glyxerin 95% đạt tiêu chuẩn thương phẩm.

Đối tượng nghiên cứu của chúng tôi trong đề tài này là công nghệ tinh chế glyxerin thu được từ quá trình sản xuất nhiên liệu sinh học biodiesel.

Đề tài sẽ tiến hành nghiên cứu các nội dung sau :

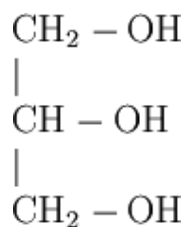
- Nghiên cứu phương pháp tách tạp chất trong phụ phẩm của quá trình sản xuất biodiesel nhằm thu được glyxerin thô 70%
- Nghiên cứu hoàn thiện quá trình chưng cất glyxerin thô thành glyxerin 95% đạt tiêu chuẩn thương phẩm
- Sản xuất thử qui mô phòng thí nghiệm

PHẦN I. TỔNG QUAN

I. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU Ở NƯỚC NGOÀI

1.1 Giới thiệu về glyxerin [1]

Glyxerin ($C_3H_8O_3$) là một polyol. Đó là một triol có 3 nhóm chức alcol. Công thức hóa học của glyxerin được trình bày trong hình 1.



Hình 1: Công thức hóa học của glyxerin

Một số thông tin chung và tính chất hóa lý của glyxerin được trình bày trong bảng 1.

Năm 1783, nhà hóa học Carl Wilhelm Scheele người Thụy Điển thu được glyxerin bằng cách đun sôi dầu oliu với oxit chì. Năm 1823, nhà hóa học người Pháp Eugène Chevreul chứng minh rằng các chất béo được tạo thành từ sự kết hợp giữa glyxerin và các axit béo.

Trong cơ thể sống, glyxerin là một thành phần quan trọng của glyxerit (mỡ và dầu) và phospholipide. Khi cơ thể sử dụng mỡ được dự trữ như nguồn năng lượng, glyxerin và axit béo được giải phóng trong máu.

Glyxerin được tạo thành trong quá trình lên men quả nho khi sản xuất rượu vang.

Glyxerin là sản phẩm phụ của phản ứng xà phòng hóa trong quá trình sản xuất xà phòng từ dầu mỡ động thực vật theo phản ứng sau :



Glyxerin còn là sản phẩm phụ của quá trình este hóa chéo (transesterification) của dầu mỡ động thực vật với metanol để sản xuất nhiên liệu sinh học biodiesel.

Bảng 1: Thông tin chung và tính chất hóa lý của glyxerin

Tên quốc tế (IUPAC)	propan-1,2,3-triol hay 1,2,3-propanetriol
Vẻ bề ngoài	Chất lỏng không màu, nhớt, có vị ngọt, hút ẩm mạnh
Khối lượng phân tử (g/mol)	92,09
Nhiệt độ nóng chảy (°C)	- 17,8
Nhiệt độ hóa hơi (°C)	290
Tính tan	Tan vô hạn trong nước, rượu Tan một phần trong etyl axetat và ete etylic Không tan trong benzen, cloroforme, dầu, CCl ₄ , ete dầu hỏa
Tỷ trọng	1,261
Độ nhớt động học ở 20°C (Pa.s)	1,49
An toàn cháy nổ	Có khả năng gây nổ khi tiếp xúc với CrO ₃ , KClO ₃ , KMnO ₄
Độc tính DL ₅₀	20 ml/kg (Chuột, qua đường uống) 4.4ml/kg (Chuột, qua đường tiêm)

Glyxerin có ứng dụng trong ngành Dược làm chất hydrat hóa trong quá trình bào chế thuốc và làm phụ gia điều chế xiro chống ho.

Trong mỹ phẩm, glyxerin thường được sử dụng làm chất giữ ẩm, dung môi và chất bôi trơn. Glyxerin có mặt trong kem đánh răng, nước súc miệng, kem giữ ẩm và xà phòng.

Trong thực phẩm, glyxerin (thường có ký hiệu là E422) cũng được sử dụng vì nó có vị ngọt, có tính chất giữ ẩm và làm dung môi.

Ngoài ra, glyxerin còn có ứng dụng trong ngành hóa chất và một số ngành khác, ví dụ để sản xuất nitroglyxerin; làm chất hóa dẻo trong công nghiệp sản xuất cellophane; chất hóa dẻo và dầu nhờn trong sản xuất giấy, sợi, vải; chất chống đông; chất bôi lên gương để tránh hơi nước đọng lại; .v .v.

Một ứng dụng khác của glycerin còn ít được biết đến là để sản xuất thức ăn gia súc. Ở Đức, glycerin đã được các nhà sản xuất thức ăn gia súc sử dụng hoặc đã được sử dụng trực tiếp ở các trang trại lớn. Theo Karl-Heinz Sudekum, đại học Bonn, người làm việc trong lĩnh vực này, việc sử dụng glycerin làm thức ăn gia súc, đặc biệt là cho bò, có nhiều ưu điểm :

- Nó sẽ là một nguồn năng lượng được chuyển hóa một cách nhanh chóng, có thể thay thế các nguồn glucide khác có cùng tính chất, ví dụ như lúa mì
- Là chất ổn định chống sự phát triển của nấm mốc
- Là sản phẩm có vị ngọt, kích thích sự thèm ăn dẫn đến việc gia súc ăn được nhiều

Việc thử nghiệm trên bò cái tơ được tiến hành bằng cách cho ăn 1 kg glycerin/ngày với tỷ lệ trộn 15%. Ở dạ cỏ, glycerin được lên men hoàn toàn để tạo thành axit propionique. Đối với lợn và gà, có thể trộn 5 – 10% glyxrine vào thức ăn.

1.2 Tình hình sản xuất, tiêu thụ và giá bán glycerin trên thế giới

Trên thế giới, nguồn glycerin chính đầu tiên thu được từ quá trình sản xuất xà phòng. Trong khoảng 20 năm gần đây, còn có thêm nguồn glycerin nữa từ quá trình sản xuất axit béo và quá trình sản xuất metyl este dầu mỡ động thực vật làm nhiên liệu sinh học biodiesel [2].

Đến năm 2001, tổng sản lượng glycerin trên thế giới khoảng 760 000 tấn/năm với sự tăng mức tiêu thụ khoảng 3%/năm. Các nước sản xuất nhiều glycerin nhất là các nước Tây Âu (chiếm khoảng 40% tổng sản lượng thế giới). Tiếp đến là các nước Đông Nam châu Á, đặc biệt là Malaysia, Philippin và Indonesia (khoảng 32% sản lượng thế giới) và cuối cùng là Mỹ (khoảng 23,5% sản lượng thế giới) [3] (bảng 2).

Trên thế giới, chỉ còn Dow Chemical đang vận hành các nhà máy sản xuất glycerin tổng hợp độ sạch 99,7% từ propylen (tổng sản lượng ở Mỹ và Châu Âu khoảng 100 000 tấn/năm). Solvay đã ngừng vận hành dây chuyền công suất 15 000 tấn/năm của họ ở Đức năm 2000.

Bảng 2 : Khả năng sản xuất và sản lượng glyxerin trên thế giới (năm 2001)*Đơn vị: Nghìn tấn*

Khu vực	Mỹ	Tây Âu	Nhật	Đông Nam Á	Tổng
Khả năng sản xuất	169	315	59	216	759
Sản lượng	159	247	53	216	675

Thị trường glyxerin trong thời gian gần đây có sự tăng trưởng chủ yếu do một số lý do sau đây :

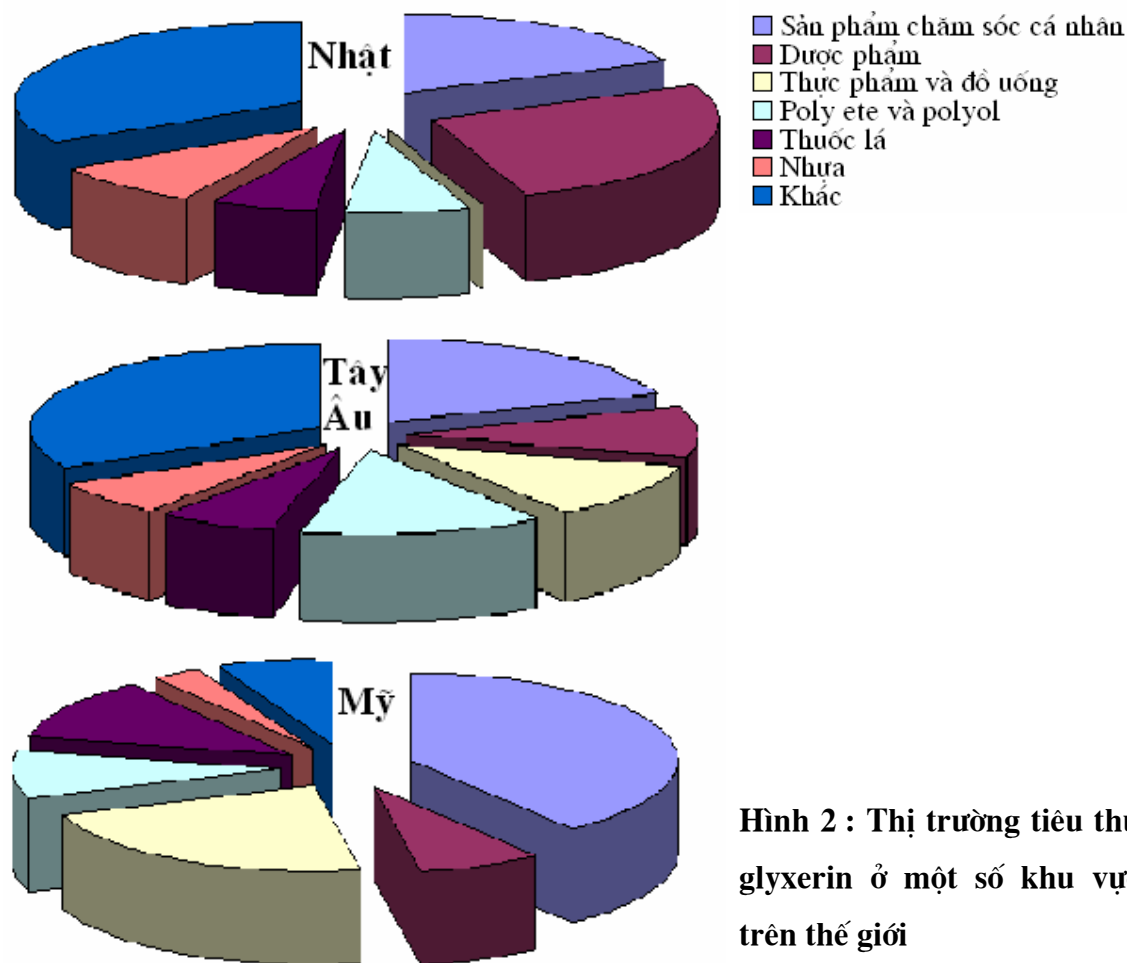
- Sự tăng trưởng kinh tế thế giới đặc biệt là vào cuối những năm 1990
- Sự phát triển những ứng dụng mới như các sản phẩm chăm sóc cá nhân, vệ sinh răng miệng hoặc sự tăng nhu cầu sử dụng glyxerin trong thực phẩm.

Bảng 3 : Tiêu thụ glyxerin ở Châu Âu (nghìn tấn)

Năm	Glyxerin tinh luyện	Glyxerin thô	Tổng lượng tiêu thụ
1997	230	-	230
1998	241	-	241
1999	267	-	267
2000	295	-	295
2001	280	-	280
2002	300	-	300
2003	325	-	325
2004	337	20	357
2005	351	60	411
2006	423	130	553
2007	408	135	542

Trong tương lai, khuynh hướng này còn tiếp tục tức là sự tăng trưởng mức tiêu thụ vào khoảng 3 – 4%/năm chủ yếu bởi các thị trường sản phẩm chăm sóc và vệ sinh cá nhân,

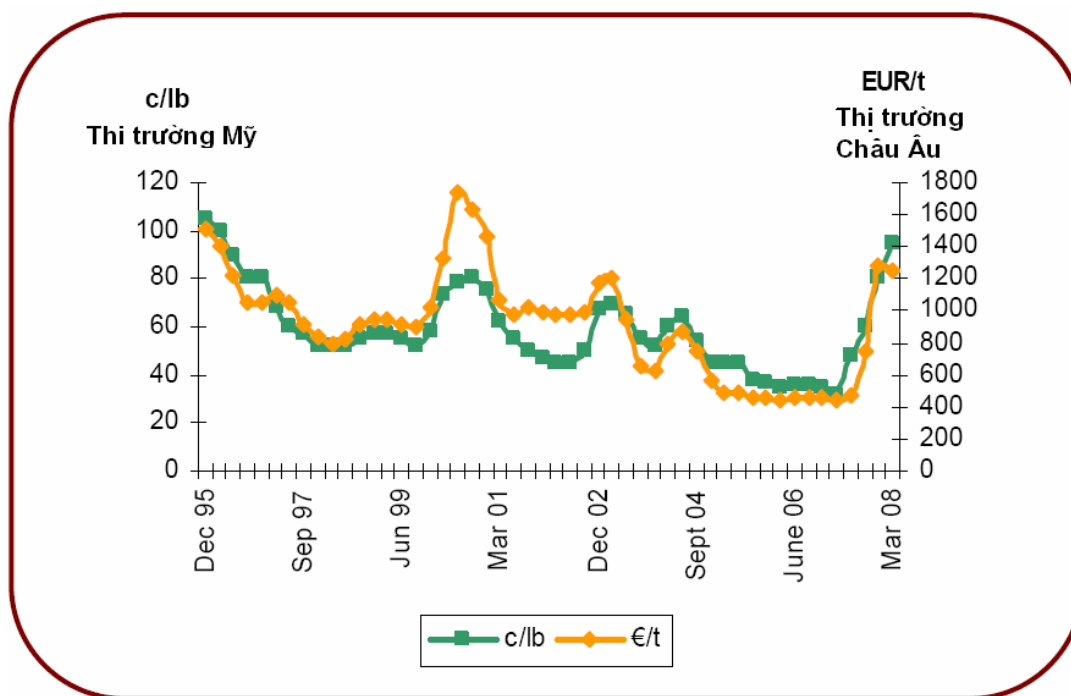
vệ sinh răng miệng, công nghiệp thực phẩm và dược phẩm. Hình 2 cho thấy tình hình tiêu thụ ở một số khu vực trên thế giới vào năm 2001 [3] còn bảng 3 cho thấy tình hình tiêu thụ glycerin ở châu Âu từ năm 1997 đến năm 2007 [4].



Các nước phát triển xuất khẩu rất ít glycerin, sản phẩm họ sản xuất ra chủ yếu để phục vụ nhu cầu nội địa. Thực tế, chỉ 10% sản lượng châu Âu được xuất khẩu sang hai thị trường ưu tiên là các nước Đông Âu và Mỹ.

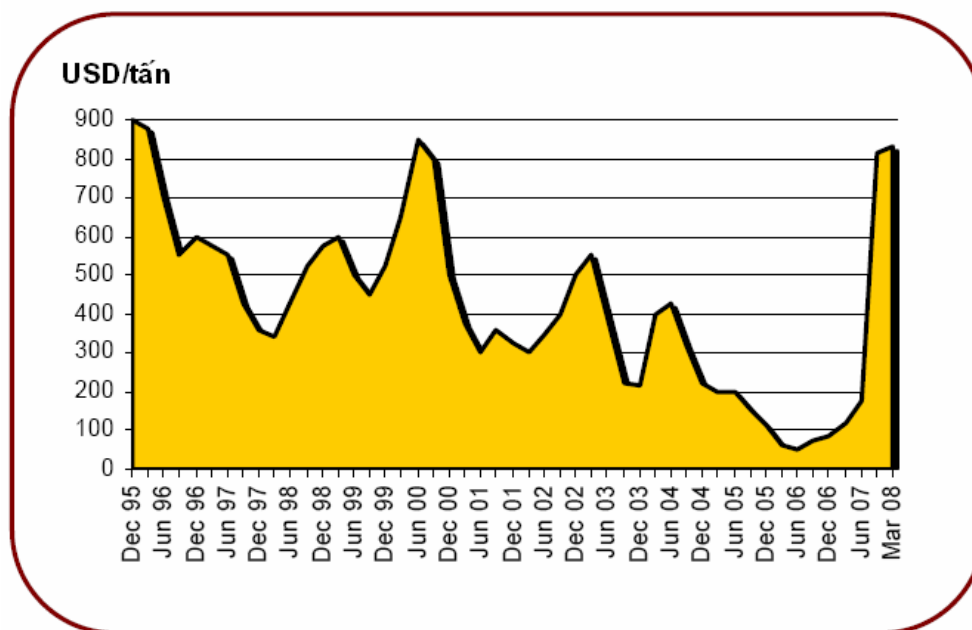
Ngược lại, các nước Đông Nam Á lại chủ yếu hướng tới việc sản xuất để xuất khẩu ; ví dụ điển hình là Malaysia : xuất khẩu 140 000 tấn/năm sang thị trường chính là Mỹ. Một ghi nhận rất đáng quan tâm là việc tăng sản lượng glycerin của Malaysia chỉ mới xuất hiện trong vòng 10 năm trở lại đây (tăng 50% trong vòng 5 năm, từ 1995 đến 1999) khi nước này tìm kiếm những đầu ra mới cho dầu cọ của họ.

Trong những năm gần đây, giá bán glyxerin có nhiều biến động (hình 3). Ví dụ, chỉ trong vòng một năm, từ đầu năm 2007 đến đầu năm 2008, giá bán sỉ (không đóng bao) glyxerin 99,7% đã tăng từ 440 euros/tấn lên 1250 euros/tấn ở thị trường châu Âu (bảng 4).



Hình 3 : Giá bán glyxerin 99,7 % tại các thị trường khác nhau từ năm 1995 - 2008

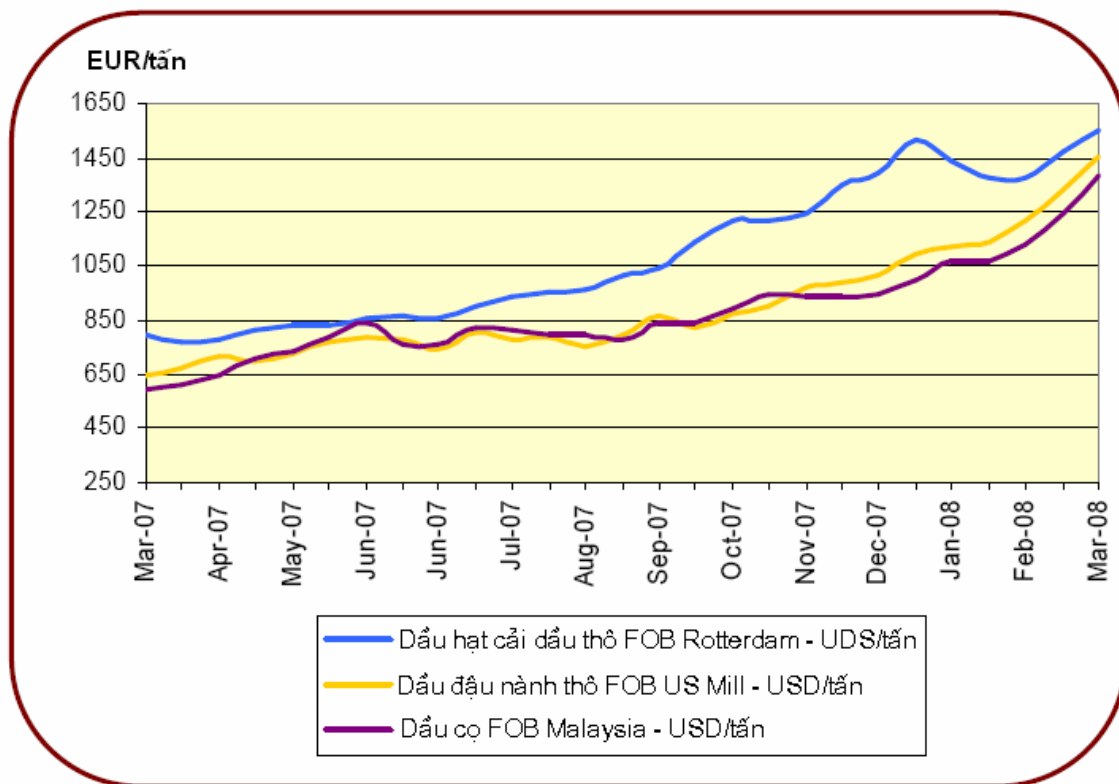
Tương tự, giá glyxerin 80% ở các thị trường châu Âu cũng có cùng xu hướng (hình 4), tăng từ khoảng 60 USD/tấn năm 2007 lên 800 USD/tấn năm 2008.



Hình 4 : Giá bán glycerin 80 % tại thị trường châu Âu từ năm 1995 - 2008

Có nhiều lý do khiến giá bán glycerin thay đổi nhanh trong thời gian gần đây.

- Ảnh hưởng của nhu cầu sử dụng glycerin : giá bán glycerin khá thấp từ năm 2004 đã làm bùng nổ nhu cầu sử dụng glycerin (bảng 3). Ở Trung Quốc, tiêu thụ glycerin cũng tăng từ 120 000 tấn/năm năm 2006 lên 270 000 tấn/năm năm 2007.
- Ảnh hưởng của khả năng cung cấp glycerin : có nhiều yếu tố liên quan đến khả năng cung cấp glycerin, trong đó có những yếu tố sau :
 - + Giá nguyên liệu để sản xuất biodiesel tăng lên (hình 5). Trong vòng 1 năm, từ tháng 3 năm 2007 đến tháng 3 năm 2008, giá các loại dầu thô như dầu hạt cải dầu, dầu đậu nành, dầu cọ đã tăng từ 2 – 2,35 lần.



Nguồn: Oilworld

Hình 5: Biến động giá dầu thực vật từ 3/2007 đến 3/2008

+ Ảnh hưởng của trợ giá kiểu Mỹ “blender credit”: đóng góp vào giá cố định và giá lưu động của một nhà máy sản xuất biodiesel

+ Chất lượng xoàng của glycerin thô của Mỹ

+ Sản lượng toàn cầu của biodiesel từ năm 2002 đến 2007 tăng lên (bảng 4). Thực tế, sản lượng biodiesel trên thế giới từ năm 2004 – 2006 tăng 150%, từ năm 2006 – 2007 tăng - 14%. Kèm theo đó, việc tăng lượng glycerin thô ở Mỹ (gọi là glycerin “có thể vứt bỏ”) và việc giảm glycerin tinh chế ở châu Âu đã làm tăng giá bán glycerin.

Bảng 4: Sản lượng biodiesel toàn cầu (nghìn tấn)

	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Châu Âu	1065	1434	1933	3184	4890	4200
trong đó						
Đức	450	715	1035	1669	2662	1500
Pháp	366	357	348	492	743	1300
Khu vực còn lại	35	65	120	500	1200	2150
trong đó						
Mỹ	30	60	100	400	1080	1500
Brazil	-	-	-	-	20	30
Argentina	-	-	-	-	-	150
Đông Nam Á	5	5	10	70	70	400
Khác	-	-	10	30	30	70
Tổng	1100	1499	2053	3684	6090	6350
Tăng trưởng	-	36%	37%	79%	65%	4%
Glycerin thô	110	150	205	368	609	635
Glycerin sử dụng để chưng cất	107	145	180	308	444	366

Nguồn: Europe 2002 – 2006: European Biodiesel Board

+ Không có nhà sản xuất hàng đầu thế giới

+ Có nhiều nguồn glycerin khác (bảng 5)

Dự báo trong thời gian tới sản lượng biodiesel trên thế giới tiếp tục tăng (khoảng 8,5 triệu tấn vào cuối năm 2008) dẫn đến sản lượng glycerin thu được từ quá trình sản xuất biodiesel cũng tăng lên (khoảng 850 000 tấn vào cuối năm 2008) - bảng 6. Nhu cầu sử dụng glycerin tinh luyện từ nay đến 2010 cũng đều đặn tăng lên khoảng 2 – 10%, tùy theo từng quốc gia (bảng 7). Các nhà nghiên cứu kinh tế và thị trường, sau khi khảo sát các yếu tố liên quan như việc thay thế glycerin bởi các polyol khác, việc ứng dụng glycerin làm thức ăn gia súc..., đã đưa ra dự báo tình hình cung và cầu glycerin trong một vài năm tới (bảng 8). Trên cơ sở tính toán kinh tế, người ta dự báo đến cuối năm 2009, giá glycerin tinh luyện và glycerin thô 80% (giao tại cảng) tương ứng là 650 và 300 Euros/tấn.

Bảng 5: Nguồn cung cấp glycerin để chưng cất trên thế giới từ năm 2005*Đơn vị: nghìn tấn*

Nghìn tấn, 100%	2005	2006	2007
Xà phòng	160	150	155
Axit béo	410	450	470
Biodiesel	308	444	366
Rượu béo	130	160	180
Tổng hợp	20	-	-
Khác	35	30	30
TỔNG	1063	1234	1201
Lượng glycerin thô "có thể vớt bỏ" của quá trình sản xuất biodiesel	60	165	269

Bảng 6: Tổng sản lượng biodiesel và glycerin thu được từ quá trình sản xuất biodiesel*Đơn vị : Nghìn tấn*

Vùng địa lý	2005	2006	2007	2008
Châu Âu	3184	4890	4200	5500
Trong đó Đức	1669	2662	1500	1500
Pháp	492	743	1300	2450
Khu vực còn lại	500	1200	2150	3030
Trong đó Mỹ	400	1080	1500	1900
Brazin	-	20	30	100
Achentina	-	-	150	400
Đông Nam Á	70	70	400	300
Các nước khác	30	30	70	30
TOTAL	3684	6090	6350	8530
Glycerin thô thu được từ quá trình sản xuất biodiesel	368	609	635	853

**Bảng 7: Mức tăng trưởng dự báo của những ứng dụng truyền thống của glycerin
tinh luyện (năm 2006 – 2010)**

Đơn vị : Nghìn tấn

Vùng địa lý	Tiêu thụ glycerin tinh luyện 2006	Mức tăng trưởng đánh giá	Tiêu thụ glycerin tinh luyện đánh giá		
			2007	2008	2009
Châu Âu	403	2.25%	412	421	431
Mỹ	212	2.55%	217	223	229
Trung Quốc	115	10.5%	127	140	155
Nhật Bản	100	2.0%	102	104	106
Ấn Độ	35	7.25%	38	40	43
Các nước khác	342	5.0%	359	377	396
TỔNG	1 207	-	1255	1305	1360

Bảng 8: Cân bằng cung và cầu của glycerin đến 2009

Đơn vị : Nghìn tấn

	2007	2008	2009
Cung cấp glycerin	1470	1673	1830
Nhu cầu glycerin tinh luyện	1327	1380	1570
Chênh lệch cung và cầu glycerin tinh luyện	+ 143	+293	+260
Sử dụng glycerin thô làm thức ăn gia súc	269	120	250
Sự biến động lượng glycerin dự trữ	-126	+173	+10

Như vậy, qua các số liệu thống kê và các thông tin đã trình bày ở trên, có thể tóm tắt một số điểm chính liên quan đến tình hình sản xuất, tiêu thụ, giá bán glycerin như sau :

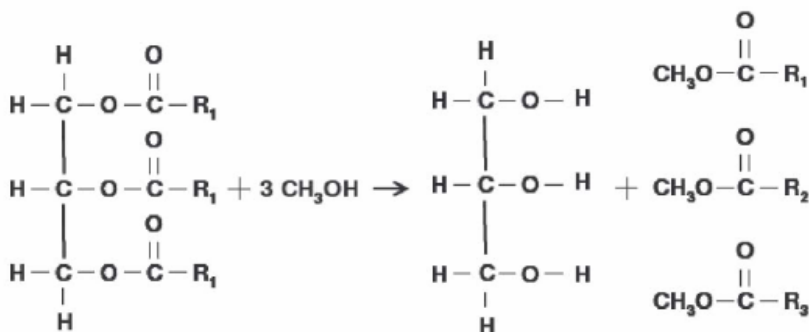
- Thời gian qua, nhu cầu sử dụng glycerin trên thế giới có xu hướng tăng 3-4%/năm

- Có nhiều nguồn cung cấp glycerin khác nhau, trong đó glycerin đến từ quá trình sản xuất biodiesel là một trong những nguồn chính hiện nay
- Giá bán glycerin luôn biến động và phụ thuộc nhiều yếu tố, đặc biệt là vào tình hình sản xuất biodiesel trên thế giới. Giá glycerin tinh luyện thường cao gấp 3 lần giá glycerin thô
- Dự báo trong những năm tới, sản lượng biodiesel trên thế giới tiếp tục tăng dẫn đến sản lượng glycerin thu được từ quá trình sản xuất biodiesel cũng tăng lên
- Nhu cầu sử dụng glycerin tinh luyện từ nay đến 2010 cũng đều đặn tăng lên khoảng 2 – 10% (tùy theo từng quốc gia) và tính trên toàn thế giới, lượng cung đáp ứng được cầu
- Dự báo đến cuối năm 2009, giá glycerin tinh luyện và glycerin thô 80% (giao tại cảng) tương ứng là 650 và 300 Euros/tấn.

1.3 Công nghệ tinh luyện glycerin

1.3.1 Glycerin thô thu được từ quá trình sản xuất biodiesel

Như trên đã trình bày, glycerin là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất biodiesel (hình 6).



Dầu/mỡ động thực vật + Metanol → Glycerin + Metyl este axit béo (Biodiesel)
(Triglyxerit)

Hình 6 : Sơ đồ phản ứng este hóa chéo của triglyxerit thành biodiesel [5]

Bằng cách sử dụng đẳng lượng hóa học, có thể tính toán được rằng có khoảng 10% khối lượng glycerin được tạo thành (đây là giá trị đã qui đổi thành glycerin tinh khiết). Glycerin thô thu được từ quá trình sản xuất biodiesel thường có độ sạch trong khoảng

55 - 90%. Đối với các nhà máy sản xuất biodiesel công suất lớn, độ sạch có thể cao hơn, đạt 75 – 80%. Phần còn lại trong glycerin thô bao gồm các triglyxerit chưa chuyển hóa hết, metanol chưa chuyển hóa hết, biodiesel, xà phòng và các tạp chất. Những tạp chất có mặt trong glycerin thô này làm cho lượng glycerin thô thu được từ quá trình sản xuất biodiesel thường nhiều hơn từ 1,1 đến 1,8 lần so với lượng glycerin tinh khiết theo tính toán.

Lượng metanol có mặt trong glycerin thường chiếm từ 0,01 - 3% khối lượng. Đây là lượng metanol dư, chưa bay hơi hết sau khi chưng cất tách metanol. Ngoài ra, trong số các tạp chất, có sự có mặt của xút hoặc hydroxit kali (tùy loại xúc tác mà người ta sử dụng trong quá trình sản xuất biodiesel). Các kim loại như K, Na, Ca, Mg có mặt trong thành phần của dầu thực vật. Muối sulphat hoặc photphat có thể sinh ra từ quá trình trung hòa kiềm bởi axit sulfuric hoặc axit photphoric [6].

1.3.2 Công nghệ tinh chế glycerin

Có nhiều quá trình khác nhau để tinh chế glyxrine [7 – 13]. Tuy nhiên, hầu hết các quá trình đó đều gồm có giai đoạn tách xà phòng và tiếp theo là 2 bước tách chính: loại muối và metanol. Một số kỹ thuật tách có thể phải tiến hành trong chân không vì glycerin là một chất nhạy với nhiệt và dễ bị tách nước dẫn đến phân hủy ở 180°C [14].

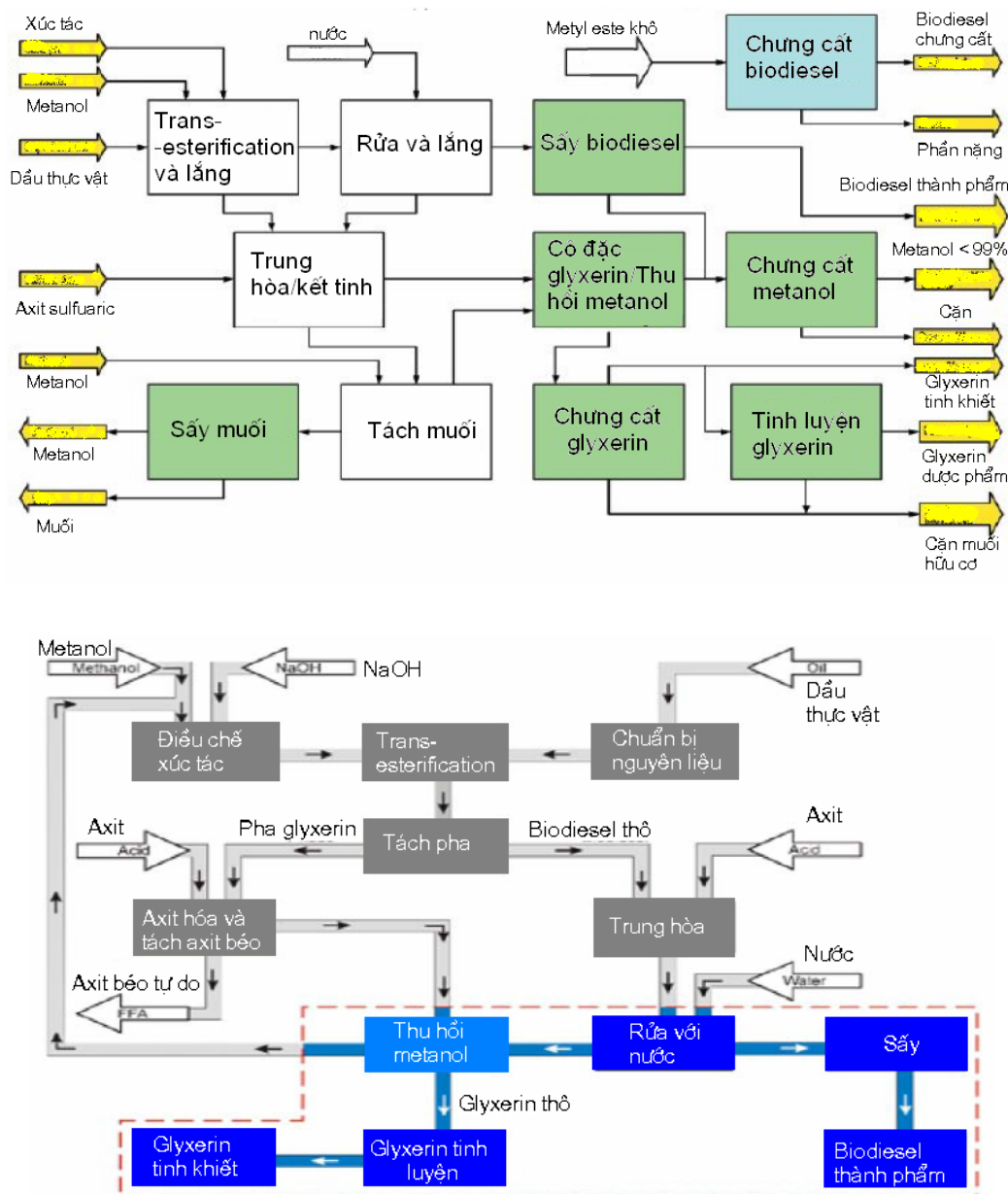
Nhìn chung, sau khi tách xà phòng, có thể sử dụng các kỹ thuật sau đây để tinh chế glycerin: chưng cất phân đoạn, trao đổi ion, hấp phụ, kết tủa, chiết, kết tinh, thẩm tách. Quá trình gồm các bước: tách xà phòng, tiếp theo bởi bước loại metanol, chưng cất phân đoạn, trao đổi ion (zeolit hoặc nhựa trao đổi) và hấp phụ (than hoạt tính) có vẻ là quá trình tinh chế thông dụng nhất.

Hình 7 là sơ đồ nguyên lý hai dây chuyền công nghệ sản xuất biodiesel tổ hợp với dây chuyền công nghệ tinh chế glycerin của các hãng Buss SMS-Canzler và MEGTEC [18].

1.3.2.1 Giai đoạn tách xà phòng và metanol

Như đã trình bày trong phần trên và theo sổ tay biodiesel [28], bước đầu tiên của quá trình tinh chế glycerin là bước tách xà phòng. Bước này liên quan đến việc trung hòa

bằng cách sử dụng một axit để loại xúc tác và xà phòng. Phản ứng của một axit với xà phòng sẽ tạo ra axit béo và muối còn phản ứng của axit với xúc tác kiềm thì tạo ra muối và nước. Vì axit béo không tan trong glycerin nên chúng sẽ tách thành lớp trên cùng và chúng có thể được gạn ra. Một số muối không tan trong glycerin cũng sẽ kết tủa. Glycerin trong suốt màu nâu đỏ nằm ở lớp giữa. Tách các lớp này khỏi nhau sẽ thu được glycerin.



Hình 7: Sơ đồ nguyên lý quá trình sản xuất biodiesel và tinh chế glycerin của Buss SMS-Canzler (trên) và MEGTEC (dưới) [18]

Bước tiếp theo là loại metanol lẫn trong glycerin. Lượng metanol lẫn trong glycerin có thể được loại bằng phương pháp bay hơi nhanh hoặc sử dụng thiết bị bay hơi màng mỏng. Thiết bị bay hơi màng mỏng có một ưu điểm là giữ thời gian tiếp xúc ngắn và thích hợp nhất đối với quá trình này vì nó làm việc ở nhiệt độ thích hợp để không xảy ra sự phân hủy glycerin. Sau khi loại metanol, độ sạch của glycerin đạt xấp xỉ 85%. Trong những bước tiếp theo, glycerin 85% được xử lý tiếp để đạt độ sạch theo yêu cầu (từ 95 – 99,5%).

1.3.2.2 Các phương pháp tinh chế glycerin hiện hành

Các quá trình tinh chế glycerin hiện hành gồm các bước sau đây: xử lý sơ bộ, cô đặc, làm sạch và tinh luyện. Bước xử lý sơ bộ được tiến hành nhằm loại khỏi glycerin thô các chất tạo màu, gây mùi cũng như các thành phần chất béo còn sót lại. Trong bước xử lý sơ bộ, NaOH được sử dụng để loại các chất béo nhờ phản ứng xà phòng hóa còn than hoạt tính được sử dụng để tẩy màu.

Bước cô đặc liên quan đến việc loại bỏ hợp chất ion bằng cách sử dụng sắc ký loại ion. Trong quá trình này, dòng glycerin được cho đi qua cột nhồi đầy nhựa trao đổi có tính axit mạnh. Nguyên lý sử dụng cho quá trình tách là loại Donnan. Chất mang ion bị đẩy khỏi bề mặt nhựa giữ trong chất lỏng nhờ điện tích của chúng trong khi chất không ion có thể đi vào trong lỗ xốp của nhựa. Sau quá trình trao đổi, cột được tráng bằng nước, trước tiên để loại các hợp chất ion trong chất lỏng và sau đó để loại các hợp chất không ion. Trong một số trường hợp, khi nồng độ các hợp chất ion trong glycerin rất cao, cả nhựa trao đổi cation và anion được sử dụng. Bước tiếp theo là làm sạch bằng cách sử dụng nhựa trao đổi ion. Như đã đề cập đến trước đây, nhựa trao đổi được sử dụng thành cặp (cation và anion). Trong nhựa trao đổi cation, ion dương được trao đổi với ion H^+ trong khi trong nhựa trao đổi anion, ion âm được trao đổi với ion OH^- . Bước làm sạch này sẽ loại các muối vô cơ, chất béo và xà phòng, các chất màu và mùi. Bước tiếp theo là xử lý glycerin trong thiết bị bay hơi nhanh trong chân không (10 – 15 kPa) để tạo ra glycerin nồng độ 90 – 95% (hình 8). Có thể thay thế phương pháp này bằng cách sử dụng thiết bị chưng cất màng mỏng (hình 9). Trong thiết bị chưng cất màng mỏng, dòng glycerin được phân bố dưới dạng màng mỏng trên thành của thiết bị bay hơi gia nhiệt bên ngoài. Glycerin sẽ đi xuống phía đáy của thiết bị giống như cặn còn các cấu

Journal of Management Education 36(7) 809–824

C

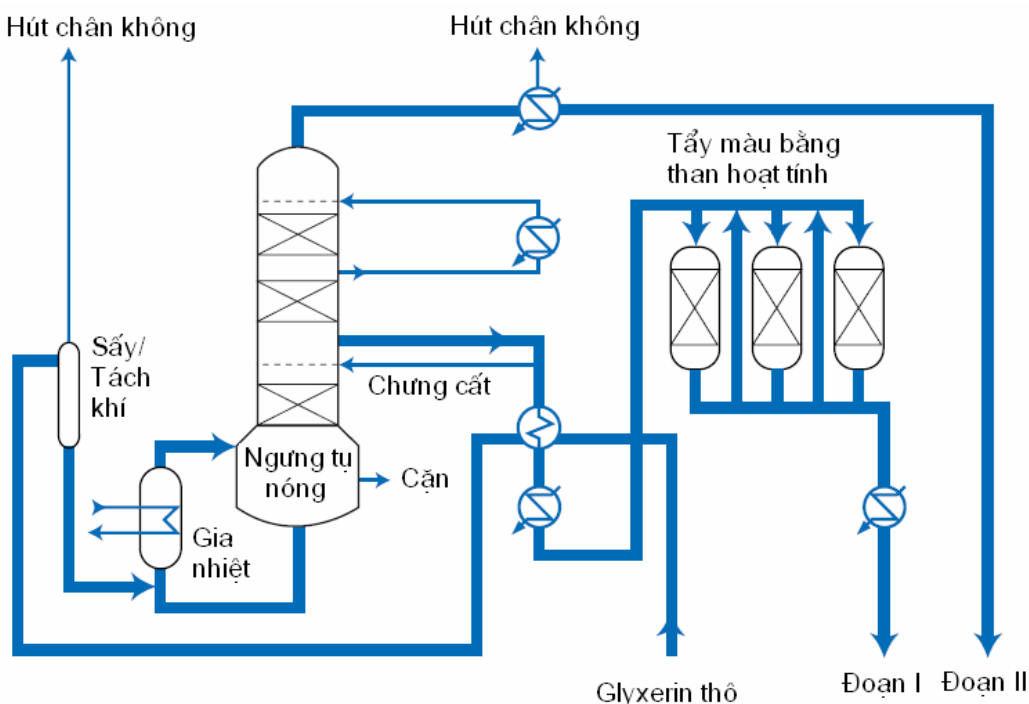
- ### ACKNOWLEDGMENTS

1. *Journal of Management Studies*, 1996, 33, 1, 1-14.

a - thiết bị trao đổi nhiệt
c- thiết bị chưng cất màng mỏng
e - nồi gia nhiệt glycerin hồi lưu
g - thiết bị ngưng tụ glycerin

b - thiết bị gia nhiệt
d - cột cất phân đoạn
f - thiết bị ngưng tụ hồi lưu
h - thiết bị ngưng tụ nước

Hình 10 là sơ đồ nguyên lý của dây chuyền tinh chế glycerin của Lurgi [17].



Hình 10: Sơ đồ nguyên lý của dây chuyền tinh chế glycerin của Lurgi

Dây chuyền công nghệ này được áp dụng để tinh luyện glycerin thô thu được từ quá trình sản xuất axit béo và quá trình sản xuất biodiesel. Ưu điểm của công nghệ là:

- Hoạt động liên tục
- Sự tiêu hao hóa chất đã được tối ưu hóa
- Ít tổn hao glyxin
- Hiệu suất cao
- Khử màu tốt (APHA < 5)
- Trị số este thấp < 0,3

Nguyên liệu của quá trình là dung dịch glycerin 12 – 25 %. Sản phẩm của quá trình là glycerin độ sạch 99,8% (chất lượng được phẩm).

Qui trình vận hành:

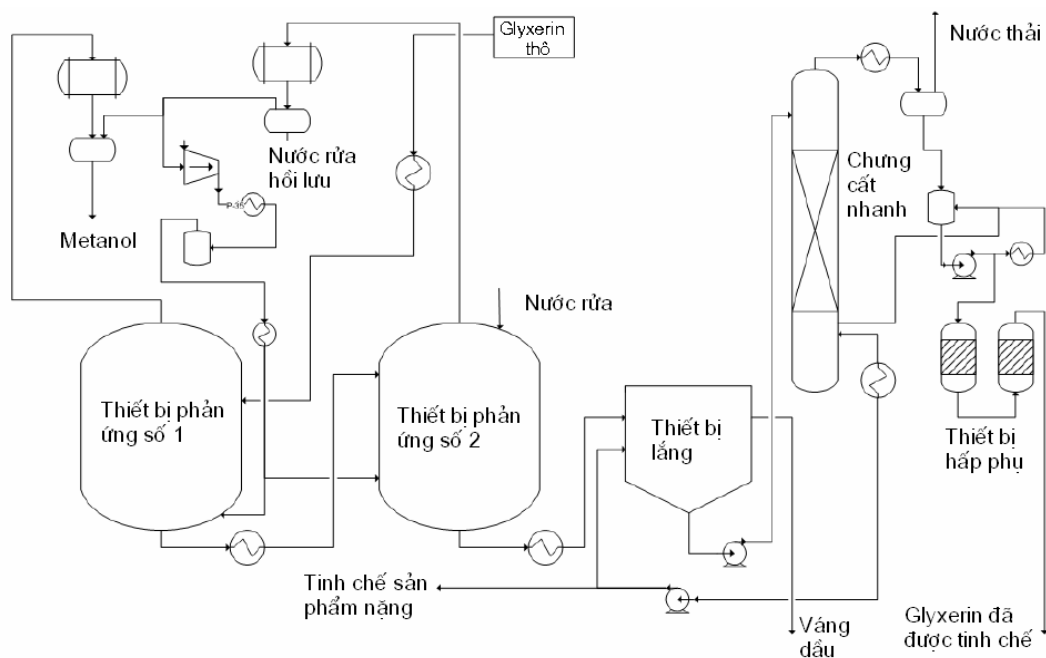
- Các tạp chất gồm các protein và axit béo được tách khỏi glyxerin thô bằng cách thêm axit vô cơ vào. Sau khi tách các tạp chất tiến hành trung hòa axit.
- Tiếp theo, trong thiết bị bay hơi đa giai đoạn hoạt động liên tục, dung dịch glyxerin thô trong nước được cô đặc để thu được glyxerin 88%
- Tiếp đó, glyxerin được chưng cất từ glyxerin thô ở áp suất 15 mbar và nhiệt độ khoảng 160°C. Phần cặn chưng cất tập hợp ở đáy tháp chưng hoặc được chưng cất lần 2 hoặc được xử lý trong thiết bị bay hơi màng mỏng. Phần lớn hơi glyxerin (khoảng 92 – 95% sản phẩm đoạn I) được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ nóng. Trong thiết bị ngưng tụ lạnh các cấu tử có nhiệt độ bay hơi thấp và hơi glyxerin còn lại được ngưng tụ riêng để đảm bảo chất lượng cho đoạn I. Để sản xuất glyxerin phẩm cấp được phẩm, vết màu và mùi được khử nhờ than hoạt tính trong thiết bị tẩy màu, mùi dạng lớp cố định.

1.3.2.3 Các bước phát triển mới trong quá trình tinh chế glyxerin

John E. Aiken đã đưa ra một vài cải tiến trong quá trình tinh chế glyxerin [31]. Ông đã đề xuất quá trình gồm 5 bước tách có thể tiến hành theo kiểu gián đoạn hoặc liên tục (hình 11).

Quá trình này được áp dụng để sản xuất glyxerin có độ sạch cao hơn 99,5% từ glyxerin thô có chứa hỗn hợp mono-, di- và triglyxerit, metanol dư, nước, alkyl este axit béo, xúc tác và muối. Quá trình gồm hai thiết bị phản ứng nối tiếp dùng để thu hồi triglyxerit nhờ phản ứng giữa metyl este và glyxerin để tạo thành glyxerit và metanol (ngược với phản ứng tạo thành biodiesel).

Thiết bị lắng được đặt sau thiết bị phản ứng thứ hai. Thiết bị này có vai trò như một thùng chứa nguyên liệu cho cột chưng cất nhanh và thiết bị tách để loại lớp dầu của dòng glyxerin bằng cách hạ pH xuống dưới 7 và gạn nó khỏi lớp glyxerin. Dòng hồi lưu từ đáy cột chưng cất nhanh được trộn với dòng glyxerin trong thiết bị lắng này.



Hình 11: Sơ đồ nguyên lý của quá trình tiên tiến làm sạch glycerin

Cột chưng cất nhanh gồm một cột nhồi, làm việc ở nhiệt độ 185°C và áp suất 5 – 20 mmHg. Không có dòng hồi lưu quay về đỉnh của cột. Khoảng 80 – 90% glycerin trong dòng nguyên liệu được lôi cuốn lên phía trên rồi được ngưng tụ trong hai thiết bị ngưng tụ nối tiếp nhau. Thiết bị ngưng tụ thứ nhất được sử dụng để ngưng tụ glycerin còn thiết bị thứ hai được sử dụng để ngưng tụ nước mà nước đó sẽ được đưa vào dòng nước thải. Sản phẩm ở đáy cột, chứa glycerin và các sản phẩm nặng được bơm trở lại thiết bị lắng. Một phần của dòng sản phẩm đáy được làm sạch theo phương pháp liên tục hoặc gián đoạn để đề phòng muối và glycerin tạo cặn trong thiết bị lắng.

Bước tinh chế glycerin cuối cùng là khử màu và các vết tạp chất. Rất nhiều vật liệu có thể được sử dụng làm chất hấp phụ, ví dụ, than hoạt tính, nhựa trao đổi ion, rây phân tử. Sau đó, glycerin sạch được bơm vào thùng chứa.

1.3.2.4 Kỹ thuật sắc ký và kỹ thuật hấp phụ cột tái sinh

Tách glycerin bằng cách áp dụng các kỹ thuật hấp phụ là một công nghệ đã được kiểm chứng. Một số hãng bán thiết bị biodiesel tinh chế glycerin bằng cách sử dụng than hoạt tính dạng bột từ những nhà cung cấp như Norit chẳng hạn.

Than hoạt tính dạng bột có diện tích bề mặt riêng trong khoảng 500 – 1500 m²/g và kích thước < 150 micron rất thích hợp để hấp phụ các phân tử hữu cơ nhưng chi phí để tái sinh rất tốn kém. Chi phí vận hành sẽ cao khi sử dụng cột hấp phụ vì glycerin thô có độ nhớt rất cao. Than hoạt tính được áp dụng vì nó có tính chất tốt trong việc xử lý nước thải.

Các tiến bộ mới trong kỹ thuật hấp phụ hầu như dựa trên nguyên lý tách sắc ký. Kỹ thuật này được bắt nguồn từ việc áp dụng để tách một lượng nhỏ mẫu trong phòng thí nghiệm. Ngày nay, công suất và khả năng ứng dụng đã được tăng lên.

Bảng sau đây cho thấy một số kỹ thuật sắc ký có thể áp dụng và các tính chất của chúng [32].

Bảng 9: Quá trình tách bằng phương pháp sắc ký

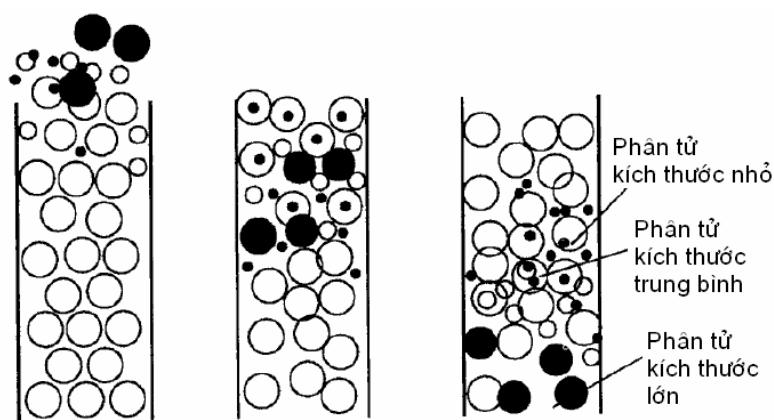
Kỹ thuật sắc ký	Thông số tách	Thông số quan trọng
Thẩm thấu gel	Kích thước hạt	Chiều dài cột
Sắc ký trao đổi ion	Điện tích	pH, lực ion
Tương tác kỵ nước	Tính kỵ nước	Độ phân cực, lực ion
Pha đảo	Tính kỵ nước	Độ phân cực, lực ion
Sắc ký ái lực	Tương tác có đặc tính sinh học	Ligant, chất rửa giải

Công ty Rohm & Haas và Lanxess bán nhựa trao đổi ion dạng hạt, có thể sử dụng để tinh chế glycerin (để loại muối, tẩy màu, mùi). Tuy nhiên, quan trọng hơn cả là quá trình tách các phân tử nước và glycerin dựa trên ái lực và kích thước hạt. Phân tử nước bị bao bọc bởi các phân tử glyxin nên rất khó tách. Do đó, điều quan trọng là tìm được kiểu chất hấp phụ thích hợp có khả năng tách (phân giải) cao ở tốc độ thể tích cao và sự giảm áp suất thấp. Bảng 10 giới thiệu một số kỹ thuật sắc ký, độ phân giải và công suất dòng thể tích của chúng.

Bảng 10: Một số kỹ thuật sắc ký và đặc tính của chúng

Kỹ thuật sắc ký	Độ phân giải	Công suất
Thẩm thấu gel	Trung bình	Trung bình
Trao đổi ion	Thấp/trung bình	Rất cao
Tương tác kỵ nước	Cao	Cao
Pha đảo	Rất cao	Cao
Sắc ký ái lực	Rất cao	Cao

Có thể cần phải thiết kế một kiểu đặc tính hấp phụ mới ít nhiều thỏa mãn các tiêu chí để tinh chế glycerin. Có thể sử dụng cột trao đổi ion thứ nhất nối với cột thứ hai. Cột này có thể dựa trên nguyên lý chất hấp phụ có tính chất ái lực và thẩm thấu. Nguyên lý này được chỉ ra trên hình 12.



Hình 12: Nguyên lý thẩm thấu gel

Tính chất điển hình của quá trình thẩm thấu gel là:

- Kích thước hạt: 0,1 – 0,2 mm
- Chiều dài cột: > 1 mét
- Dòng chất lỏng: đến 5×10^{-5} m/s

Các đặc tính này thường kém hơn khi áp dụng ở qui mô lớn nhưng các tiến bộ mới này thể hiện tiềm năng ứng dụng ở tốc độ dòng cao hơn, áp suất ổn định hơn. Tuy nhiên, việc áp dụng kỹ thuật này hiện nay chưa mang lại hiệu quả kinh tế.

II. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU Ở TRONG NƯỚC

Nguồn glycerin ở nước ta trước đây chủ yếu đến từ quá trình sản xuất xà phòng. Tuy nhiên, chúng thường được sử dụng ở dạng thô làm chất đốt (đôi khi còn thải bỏ). Chưa có cơ sở sản xuất xà phòng nào tiến hành tinh chế để nâng cao giá trị của glycerin thô.

Trong thời gian gần đây, ở nước ta có rất nhiều cơ sở đang và sẽ đầu tư sản xuất este dầu mỡ động thực vật làm nhiên liệu sinh học (ước tính tổng sản lượng lên đến vài trăm nghìn tấn/năm). Sản phẩm phụ của quá trình này là glycerin thô. Thông thường, cứ sản xuất 1 tấn sản phẩm nhiên liệu sinh học thì tạo ra 0,1 tấn glycerin thô. Như vậy, trong vài năm tới, sản lượng glycerin thô ở nước ta đạt khoảng vài chục nghìn tấn. Hiện nay, các cơ sở sản xuất nhiên liệu sinh học chưa có phương án sử dụng nguồn sản phẩm phụ này ngoài việc sử dụng làm chất đốt hoặc bán với giá 4 000 đồng/lít, trong khi giá glycerin trên 95% dao động trong khoảng 20 000 – 30 000 đồng/lít. Ngoài ra, còn có thể chuyển hoá glycerin thành các sản phẩm ứng dụng làm chất bôi trơn, dầu nhờn, chất nhũ hoá, chất hoạt động bề mặt có giá trị kinh tế cao. Hiện tại, các cơ sở sản xuất nhiên liệu sinh học ở các tỉnh phía Nam sẵn sàng tiếp nhận công nghệ tinh chế glycerin thô thu được từ quá trình sản xuất nhiên liệu sinh học biodiesel thành glycerin công nghiệp 95% có giá trị kinh tế cao hơn. Về lâu dài, sản phẩm glycerin sau tinh chế sẽ được sử dụng cho các quá trình chế biến tiếp theo nhằm sản xuất ra các sản phẩm có giá trị cao hơn nữa.

Cho tới thời điểm này, ở Việt Nam chưa có công bố nào liên quan đến việc nghiên cứu quá trình công nghệ tinh chế glycerin thu được từ quá trình sản xuất biodiesel. Năm 2006, Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam có đặt vấn đề nghiên cứu công nghệ thu hồi và tinh chế sơ bộ glycerin [33]. Đề tài đã tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như nhiệt độ, thời gian lắng, tỷ lệ dung môi metanol/dung dịch đến quá trình thu hồi glycerin từ nước thải của quá trình thủy phân dầu mỡ động thực vật và quá trình methyl

hóa. Tuy nhiên, đây chỉ là một nghiên cứu có tính chất thăm dò, chưa được tiến hành một cách có hệ thống và chưa đưa ra được qui trình công nghệ hoàn thiện.

Vì thế, để đưa ra qui trình hoàn thiện tinh chế glycerin thu được từ quá trình sản xuất biodiesel nói riêng và glycerin thô nói chung, chúng ta cần kế thừa các kết quả nghiên cứu ở nước ngoài cũng như ở trong nước để tiến hành các nghiên cứu một cách có hệ thống từ việc xác định các đặc tính và tạp chất trong glycerin thô đến các giai đoạn xử lý sơ bộ, tinh chế glycerin.

PHẦN II. THỰC NGHIỆM

I. PHƯƠNG PHÁP TIẾN HÀNH NGHIÊN CỨU

Như trong phần tổng quan đã trình bày, bản chất các tạp chất trong glycerin thô thu được từ quá trình sản xuất biodiesel phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu và vào qui trình công nghệ của quá trình này. Vì vậy, sẽ thích hợp hơn nếu chúng ta tiến hành nghiên cứu qui trình công nghệ trên cơ sở sử dụng nguồn glycerin thô thu được từ quá trình sản xuất biodiesel đang được áp dụng rộng rãi ở Việt Nam. Hiện tại, quá trình sản xuất biodiesel được ứng dụng rộng rãi ở Việt Nam, đặc biệt là ở miền Nam là quá trình este hóa chéo mỡ cá với metanol, sử dụng xúc tác đồng thể KOH.

Vì vậy, trước tiên, chúng tôi tiến hành định tính tạp chất có mặt trong glycerin thu được từ quá trình sản xuất biodiesel. Tiếp theo, chúng tôi sẽ nghiên cứu phương pháp tách các tạp chất nhằm thu được glycerin thô 70%. Trên cơ sở các tài liệu nghiên cứu về quá trình chưng cất, chúng tôi nghiên cứu hoàn thiện quá trình chưng cất glycerin thô thành glycerin 95% đạt tiêu chuẩn thương phẩm. Trên cơ sở các số liệu thu được, sẽ tiến hành sản xuất thử nghiệm ở qui mô phòng thí nghiệm, sử dụng nguyên liệu là glycerin thu được từ quá trình sản xuất biodiesel để sản xuất được 10 lít glycerin 95% đạt chất lượng thương phẩm. Các kết quả thu được từ quá trình quá trình sản xuất thử sẽ là cơ sở để đề xuất qui trình công nghệ ở qui mô lớn.

II. NGUYÊN VẬT LIỆU, HOÁ CHẤT, THIẾT BỊ, DỤNG CỤ VÀ QUI TRÌNH

II.1 Nguyên vật liệu, hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong đề tài là các hóa chất tinh khiết, được cung cấp bởi Sigma Aldrich. Glycerin thô được thu hồi từ quá trình sản xuất biodiesel từ mỡ cá qui mô 1 tấn/mẻ tại Viện hóa học công nghiệp Việt Nam. Các hóa chất chính sử dụng trong đề tài bao gồm:

1. Glycerin thô
2. Dung môi các loại
3. KOH

4. H_3PO_4 , H_2SO_4
5. Hóa chất phân tích
6. Và một số hóa chất khác.

II.2 Thiết bị, dụng cụ và qui trình

II.2.1 Nghiên cứu trong phòng thí nghiệm

II.2.1.1. Thiết bị phản ứng

Hệ thống thiết bị phản ứng phòng thí nghiệm gồm cốc thủy tinh thể tích từ 500 ml - 2000 ml, phễu chiết, máy khuấy từ có gia nhiệt, bình cầu 3 cổ thể tích 500 ml – 1000 ml, hệ thống dụng cụ lọc hút chân không, hệ thống dụng cụ chưng cất chân không (hình 13).

Hệ chưng cất chân không bao gồm một bình cầu một cổ nhám, bếp gia nhiệt, cột vigơ. Một đầu cột nối với bình cầu, một đầu thông qua chạc ba để nối với nhiệt kế và sinh hàn. Sinh hàn được nối với bình thu và bơm hút chân không. Khi tiến hành thực nghiệm cần sử dụng lớp vỏ bảo ôn bên ngoài cột vigơ.



Hình 13: Hệ thiết bị chưng cất chân không qui mô phòng thí nghiệm

II.2.1.2. Quy trình thực nghiệm

(Các kết quả của đề tài đã được đăng ký Giải pháp hữu ích, hiện đơn đã được chấp nhận là hợp lệ, đang đăng công báo chờ thẩm định kết quả, vì vậy cho phép chúng tôi chưa phải công bố các số liệu chi tiết của phần thực nghiệm. Các số liệu trình bày trong phần thực nghiệm là số liệu trong quá trình tiến hành khảo sát các yếu tố, chưa phải là các số liệu đã tối ưu hóa).

Cân một lượng xác định glycerin thô vào cốc thủy tinh 2000 ml, khuấy với tốc độ từ 500 – 800 vòng/phút. Thêm từ từ axit H_2SO_4 hoặc H_3PO_4 cho đến khi tạo kết tủa. Tiếp tục khuấy thêm 5 phút rồi để lắng hỗn hợp trong 15 phút. Hỗn hợp phân thành 3 lớp : trên cùng là lớp axit béo, tiếp đến là lớp glycerin và cuối cùng là lớp muối. Lọc để tách muối. Dịch lỏng thu được để lắng trong 2 giờ. Chiết glycerin khỏi axit béo.

Axit béo thu được có thể dùng để sản xuất nhiên liệu sinh học biodiesel bằng phản ứng este hóa. Muối có thể dùng làm phân bón. Trung hòa glycerin thu được bằng KOH rồi xử lý tiếp bằng phương pháp chưng cất chân không ở áp suất < 80 mbar. Metanol trong glycerin sẽ được tách ra đầu tiên, tiếp đó là nước. Glycerin được cất ra trong khoảng nhiệt độ từ $130 - 180^{\circ}C$ (tùy thuộc vào áp suất). Phần cặn còn lại được xử lý để tránh ô nhiễm môi trường.

Glycerin thành phẩm thu được trong suốt, không màu, không mùi, độ sạch $\geq 98\%$. Hình 14 là ảnh chụp các mẫu glycerin trung gian và thành phẩm.



Hình 14 : Glycerin thu được sau các công đoạn xử lý

(từ phải qua trái : glycerin thô, mẫu sau khi chưng cất ở áp suất 80 mbar, mẫu sau khi chưng cất ở áp suất 2 mbar)

II.2.2 Sản xuất thử nghiệm ở qui mô phòng thí nghiệm

II.2.2.1. Thiết bị phản ứng

Thực nghiệm nghiên cứu hoàn thiện công nghệ ở qui mô pilot phòng thí nghiệm 10 lít nguyên liệu/mẻ được tiến hành trên thiết bị pilot phòng thí nghiệm Chemglass – Mỹ (hình 15) của Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về công nghệ Lọc và Hóa dầu – Viện Hóa Học Công nghiệp Việt Nam.

Hệ thống phản ứng bao gồm bình phản ứng bằng thủy tinh, có thể tích phản ứng là 10 lít, có lắp các sinh hàn hồi lưu, cánh khuấy, có bộ điều khiển tốc độ khuấy. Bình phản ứng được thiết kế hai lớp vỏ để gia nhiệt bằng cách hồi lưu dầu giữa hai lớp vỏ. Nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh bằng thiết bị điều chỉnh nhiệt độ bằng kỹ thuật số. Hệ thống thiết bị có van tháo đáy để dễ dàng thu hồi sản phẩm.

Metanol được thu hồi bằng phương pháp chưng cất.



Hình 15: Thiết bị phản ứng qui mô pilot phòng thí nghiệm

II.2.2.2 Quy trình thực nghiệm

Nguyên liệu cho một mẻ phản ứng bao gồm :

- 10 kg glycerin thô
- axit H_3PO_4 85%, hoặc axit H_2SO_4 96%
- KOH 82%

Quá trình sản xuất thử được tiến hành lần lượt theo các bước sau :

1. Nạp 10 kg glycerin vào thiết bị phản ứng. Khởi động máy khuấy ở tốc độ khuấy thích hợp
2. Chuẩn bị dung dịch axit
3. Thêm từ từ dung dịch axit vào glycerin (hình 16)
4. Để lắng 1 giờ (hình 17)
5. Lọc để tách muối khỏi hỗn hợp axit béo và glycerin (thu được 2,3 kg muối)
6. Để lắng hỗn hợp để tách axit béo khỏi glycerin
7. Tháo van xả đáy để tách riêng 2 lớp, thu được 3,1 kg axit béo và 4,1 kg glycerin,
8. Trung hòa lượng axit dư trong glycerin bằng KOH
9. Tách phần muối tạo thành khỏi glycerin, thu được 4 kg glycerin
10. Chung cất chân không ở áp suất 2 mbar, thu được glycerin thành phẩm

II.3 Phân tích nguyên liệu, sản phẩm và tính toán kết quả

Các tính chất của glycerin thô và glycerin thành phẩm được phân tích tại phòng Thử nghiệm Hóa chất và Vật liệu, phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Lọc và Hóa dầu – Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam và Viện Kiểm nghiệm – Bộ Y Tế.

Hiệu suất thu hồi glycerin được định nghĩa là phần trăm của glycerin thành phẩm so với glycerin có mặt trong nguyên liệu thô.



Hình 16: Quá trình xử lý sản phẩm bằng axit



Hình 17: Để lắng sản phẩm

III. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN

III.1 Thu hồi glycerin từ quá trình sản xuất nhiên liệu sinh học biodiesel

Sau khi kết thúc quá trình transeste hóa dầu mỡ động thực vật với metanol để sản xuất biodiesel, metanol dư được tách khỏi hỗn hợp sản phẩm để hồi lưu trở lại phản ứng. Sau khi lắng hỗn hợp sản phẩm, thu được hai pha. Pha phía trên là pha giàu biodiesel còn pha phía dưới là pha giàu glycerin. Tách hai pha ta sẽ thu được biodiesel thô và glycerin thô.

Bảng 11: Lượng metanol thu hồi ở các nhiệt độ và áp suất khác nhau

Thực nghiệm	Nhiệt độ chưng cất (°C)	Glycerin thô (g)	Metanol thu được (g)
<i>Áp suất khí quyển</i>			
1	60	1 000	220
2	70	1 000	235
3	80	1000	252
4	90	1 000	260
5	110	1 000	260
<i>Áp suất chân không (530 mbar)</i>			
5	60	1 000	250
6	70	1 000	260
7	80	1 000	260
8	90	1 000	260

Đối với các qui trình sản xuất biodiesel không tách metanol dư ngay sau khi kết thúc phản ứng transeste hóa, hầu như toàn bộ lượng metanol dư tan trong pha giàu glycerin (pha lắng xuống phía dưới). Trong trường hợp này, cần phải chưng cất để tách metanol khỏi glycerin. Quá trình chưng cất được tiến hành ở áp suất khí quyển, hoặc chân không, trong khoảng nhiệt độ 60°C – 110°C. Trong loạt thực nghiệm này, lượng metanol thu được được tính toán một cách gián tiếp và bằng sự chênh lệch khối lượng giữa lượng nguyên liệu glycerin trước và sau quá trình chưng cất (để tránh hiện tượng

thất thoát metanol do quá trình chưng cất chân không làm sai lệch kết quả). Ngoài ra, cũng cần chú ý rằng, nhiệt độ ở đây là nhiệt độ áp đặt cho hỗn hợp chưng cất, không liên quan đến nhiệt độ sôi của metanol. Kết quả nghiên cứu quá trình chưng cất tách metanol ở áp suất thường và chân không được trình bày trong bảng 11.

Như vậy, nhiệt độ thích hợp để chưng cất tách metanol ở áp suất thường là từ 90 – 110°C, tốt nhất là ở 90°C để tránh sự phân hủy của glycerin ở nhiệt độ cao. Nếu chưng cất tách metanol ở áp suất chân không 530 mbar thì nhiệt độ làm việc thích hợp là 70°C. Lượng metanol thu hồi được từ glycerin (ngay sau quá trình transester hóa) ở điều kiện này là 26% (260 g metanol/1000 g nguyên liệu glycerin thô).

III.2 Phân tích đặc tính và định tính tạp chất của glycerin thô

Các kết quả phân tích đặc tính và định tính tạp chất trong glycerin thô sau khi đã tách metanol dư (từ quá trình sản xuất biodiesel) được trình bày trong bảng 12 và 13.

Bảng 12: Đặc tính của mẫu glycerin thô

STT	Đặc tính	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Trung bình
1	pH	8,5	8,7	9,0	8,7
2	Độ nhớt động học (mm ² /s)	121	122	121	121,3
3	Vẻ bề ngoài	Màu nâu rất sẫm, mùi khó chịu	Màu nâu rất sẫm, mùi khó chịu	Màu nâu rất sẫm, mùi khó chịu	Màu nâu rất sẫm, mùi khó chịu

Từ các kết quả phân tích nhận thấy các mẫu glycerin thu được từ các mẻ sản xuất biodiesel khác nhau có các đặc tính không khác nhau nhiều. Điều này cho thấy chất lượng glycerin thô thu được từ quá trình sản xuất biodiesel rất ổn định. Giá trị pH trung bình của 3 mẫu glycerin thô là 8,7. Bản chất tính kiềm của glycerin thô là do sự có mặt của xà phòng tạo thành trong quá trình sản xuất biodiesel và sự có mặt của xúc tác KOH. Cả ba mẫu glycerin thô đều có độ nhớt động học trong khoảng 121 – 122 mm²/s. Các mẫu glycerin thô có màu nâu rất sẫm và có mùi khó chịu (mùi tanh đặc trưng của cá).

Bảng 13: Định tính tạp chất có trong mẫu glycerin thô

STT	Định tính tạp chất	Nguồn gốc	Dấu hiệu
1	Xà phòng	Tạo thành trong quá trình sản xuất biodiesel	Tác dụng với axit tạo thành axit béo và muối
2	KOH	Xúc tác cho phản ứng transeste hóa	Môi trường kiềm
3	Nước	Tạo thành từ phản ứng xà phòng hóa giữa xúc tác KOH và axit béo tự do có mặt trong nguyên liệu	11,2 %
4	Metanol	Còn lại sau quá trình chưng cất tách metanol	1,42 %

Các tạp chất chính có mặt trong glycerin thô gồm có xà phòng, KOH, nước và metanol. Xà phòng được tạo thành trong quá trình sản xuất biodiesel (phản ứng xà phòng hóa của KOH với axit béo tự do có mặt trong nguyên liệu sản xuất biodiesel). Dấu hiệu định tính sự có mặt của xà phòng trong glycerin thô là phản ứng tạo muối (lắng xuống dưới) và axit béo (nổi lên trên) khi thêm axit vào trong glycerin thô. Sau khi chưng cất ở áp suất khí quyển để tách metanol dư sau phản ứng transeste hóa vẫn còn khoảng 1,42% metanol trong glycerin. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả đã công bố trong tài liệu tham khảo (hàm lượng metanol trong glycerin thô nằm trong khoảng 0,01 % - 3% khối lượng [6]). Nước có mặt trong glycerin thô với hàm lượng khoảng 11,2%. Đây là lượng nước được tạo thành từ phản ứng xà phòng hóa giữa KOH (xúc tác cho phản ứng transeste hóa) và axit béo tự do có mặt trong nguyên liệu. Cũng có thể trong quá trình thu hồi và tồn trữ, glycerin thô hút ẩm trong không khí.

III.3 Nghiên cứu phương pháp xử lý sơ bộ glycerin để tách tạp chất

Như trong phần tổng quan đã trình bày, giai đoạn xử lý sơ bộ glycerin để tách tạp chất bao gồm các công đoạn :

- Xử lý bằng axit để chuyển hóa xà phòng thành muối và axit béo
- Tách muối và axit béo khỏi glycerin

- Trung hòa axit dư trong glyxerin bằng kiềm
- Tách muối tạo thành từ quá trình trung hòa để thu được glyxerin có hàm lượng khoảng 70%)

Các axit vô cơ, thông dụng nhất là H_3PO_4 và H_2SO_4 thường được sử dụng để chuyển hóa xà phòng thành muối và axit. Chúng tôi sẽ lần lượt khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình khi sử dụng một trong các loại axit này. Trong rất nhiều tài liệu của nước ngoài, người ta thường sử dụng axit H_3PO_4 để chuyển hóa xà phòng thành muối và axit. Vì vậy, chúng tôi sẽ tiến hành khảo sát việc sử dụng axit H_3PO_4 trước.

III.3.1 Quá trình sử dụng axit H_3PO_4

III.3.1.1 Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ

Quá trình được tiến hành ở nhiệt độ thay đổi từ $20^{\circ}C$ – $50^{\circ}C$. Axit H_3PO_4 được thêm vào từ từ ở nhiệt độ khảo sát cho đến khi pH của dung dịch đạt đến trạng thái trung hòa. Thời gian lắng tách là 12 giờ để cho quá trình không bị ảnh hưởng bởi yếu tố thời gian lắng tách. Sau đó, lọc để tách muối. Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ của quá trình xử lý axit đến khả năng tách muối được trình bày trong bảng 14.

Bảng 14: Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý axit đến khả năng lắng của muối

Nhiệt độ ($^{\circ}C$)	Lượng muối tách ra (% khối lượng so với glyxerin)
20	17,2
30	17,0
40	16,2
50	14,4

Như vậy, nhiệt độ thích hợp nằm trong khoảng $20^{\circ}C$ – $30^{\circ}C$. Do nhiệt độ có ảnh hưởng đến quá trình kết tinh nên khi nhiệt độ tăng khả năng hòa tan của muối cũng tăng lên. Vì thế, lượng muối thu được trong trường hợp nhiệt độ xử lý axit trên $30^{\circ}C$ ít hơn so với lượng muối thu được ở nhiệt độ $20^{\circ}C$ – $30^{\circ}C$. Ngoài ra, chúng tôi cũng thử hạ nhiệt độ dung dịch lắng xuống dưới $15^{\circ}C$ nhưng lượng muối thu được tăng không đáng kể,

trong khi đó, chi phí để hạ nhiệt độ rất tốn kém. Vì vậy, việc hạ nhiệt độ xuống dưới 20°C là không thực sự cần thiết.

III.3.1.2 Nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian lắng tách muối

Do dung dịch glycerin có độ nhớt cao làm cho việc lắng muối diễn ra không dễ dàng nên cần có thời gian thích hợp để lượng muối thu được sau khi trung hòa có thể lắng được triệt để. Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian lắng muối đến lượng muối tách ra được trình bày trong bảng 15.

Bảng 15: Ảnh hưởng của thời gian lắng đến lượng muối tách ra

Thời gian lắng (giờ)	Lượng muối tách ra (% khối lượng so với nguyên liệu)
0,25	15,5
0,5	16,1
1	17,2
2	17,3
3	17,3
12	17,3

Nói chung, khi thời gian lắng tăng lên thì lượng muối tách ra tăng lên. Tuy nhiên, khi tăng thời gian lắng lên đến 2 giờ thì lượng muối tăng lên không đáng kể và bắt đầu từ 3 giờ thì lượng muối tách ra không tăng lên. Vậy thời gian thích hợp được lựa chọn là 1 giờ.

III.3.1.3 Nghiên cứu sự ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Do tốc độ khuấy có ảnh hưởng đến khả năng tiếp xúc giữa các chất phản ứng, đồng thời ảnh hưởng đến kích thước của kết tủa muối được tạo thành nên chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến lượng muối tách ra. Thực nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng (trong khoảng 25°C – 30°C), thời gian lắng muối là 1 giờ. Các kết quả trình bày trong bảng 16 cho thấy tốc độ khuấy thích hợp (trong trường hợp sử dụng máy khuấy từ) là từ 400 đến 500 vòng/phút. Ở tốc độ khuấy thấp hơn, khả

năng tiếp xúc giữa các chất phản ứng kém nên phản ứng diễn ra không triệt để, vì vậy, mặc dù muối lắng nhanh (kết tủa bông to, xốp) nhưng lượng muối tạo thành không nhiều. Khi tốc độ khuấy lớn hơn 500 vòng/phút, kết tủa tạo thành rất mịn và rất khó lắng, phải đợi từ 10 đến 12 giờ muối mới lắng hết.

Bảng 16: Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trong quá trình xử lý đến lượng muối tách ra

Tốc độ khuấy (vòng/phút)	Thời gian lắng (giờ)	Lượng muối tách ra (% khối lượng so với nguyên liệu)
200	1	14,9
300	1	16,1
400	1	17,0
500	1	17,3
600	1	16,5
600	3	17,3
700	1	16,0
700	3	17,3

Từ các kết quả khảo sát trên, chúng tôi nhận thấy các điều kiện thích hợp trong trường hợp sử dụng axit H_3PO_4 để xử lý glycerin là nhiệt độ xử lý từ $20^{\circ}C - 30^{\circ}C$, thời gian lắng muối là 1 giờ, tốc độ khuấy là 400 đến 500 vòng/phút.

Áp dụng các điều kiện thích hợp này cho thực nghiệm, chúng tôi đã xác định được lượng axit H_3PO_4 (qui thành axit 85%) cần sử dụng để xử lý glycerin nằm trong khoảng từ 4,6% - 4,7% khối lượng so với glycerin thô.

III.3.2 Quá trình sử dụng axit H_2SO_4

Các điều kiện thực nghiệm thích hợp (nhiệt độ, tốc độ khuấy, thời gian lắng tách muối) trong trường hợp sử dụng axit H_3PO_4 được áp dụng cho trường hợp sử dụng axit H_2SO_4 nhằm xác định tỷ lệ khối lượng axit/glycerin thô. Kết quả cho thấy tỷ lệ khối lượng axit H_2SO_4 (qui thành axit 96%) so với glycerin thô trong trường hợp sử dụng axit H_2SO_4 là 4,2% - 4,3%.

Từ các kết quả thu được ở mục III.3.1 và III.3.2 chúng tôi nhận thấy khối lượng axit H_2SO_4 (96%) hoặc axit H_3PO_4 (85%) dùng để xử lý glyxerin thô là tương đương nhau. Trong trường hợp xử lý bằng axit H_3PO_4 có thể tận dụng muối tạo thành để làm phân bón. Ngoài ra, để sản xuất glyxerin 85 % (không cần qua giai đoạn chưng cất), người ta cũng thường sử dụng axit H_3PO_4 vì ion PO_4^{-3} rất dễ tạo phức với các ion kim loại, là các tạp chất có mặt trong glyxerin, đặc biệt là ion sắt. Tuy nhiên, ở Việt Nam, axit H_3PO_4 (85%) đắt gấp nhiều lần axit H_2SO_4 (96%). Vì vậy, trong trường hợp của chúng tôi cũng như trong một số tài liệu nước ngoài đã công bố, xử lý bằng axit H_2SO_4 sẽ có hiệu quả kinh tế cao hơn. Vì lý do đó, trong những thực nghiệm tiếp theo, chúng tôi lựa chọn axit H_2SO_4 để xử lý glyxerin thô.

III.3.3 Khảo sát quá trình lắng tách pha axit béo và glyxerin

Sau khi lọc tách muối ta thu được hỗn hợp gồm hai pha, pha axit béo ở phía trên, pha glyxerin ở phía dưới. Bảng 17 trình bày các kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc của khả năng tách pha vào thời gian lắng tách. Từ các kết quả trong bảng 17 ta thấy thời gian lắng tách thích hợp nhất là từ 30 phút đến 1 giờ.

Bảng 17: Ảnh hưởng của thời gian lắng đến khả năng tách pha axit béo và glyxerin

Thời gian lắng (giờ)	Lượng axit béo tách ra (% khối lượng so với nguyên liệu)
0,25	25,8
0,5	26,5
1	26,7
2	26,7
3	26,7
12	26,7

III.3.4 Khảo sát quá trình trung hòa axit dư bởi kiềm

Sau khi tách axit béo khỏi glyxerin, chúng ta cần tiến hành trung hòa axit vô cơ (H_2SO_4 hoặc H_3PO_4) có mặt trong glyxerin (từ quá trình xử lý glyxerin bởi axit để chuyển hóa xà phòng thành muối và axit béo). Thực nghiệm mang tính kế thừa các kết quả đã được

nguyên cứu này nhằm xác định lượng KOH tiêu tốn để trung hòa một đơn vị glyxerin (qui theo glyxerin thô ban đầu). Để tiến hành quá trình trung hòa, dung dịch KOH loãng được thêm từ từ vào glyxerin ở nhiệt độ thường cho đến khi đạt môi trường trung hòa. Kết quả thực nghiệm cho thấy lượng KOH (qui thành KOH rắn 82 %) cần sử dụng cho 1000 g glyxerin (qui theo glyxerin thô ban đầu) là 42,53 g. Kết quả này sẽ được sử dụng để tính toán tiêu hao nguyên liệu đối với quá trình tinh chế glyxerin.

III.4 Khảo sát quá trình chưng cất để thu glyxerin tinh

Quá trình chưng cất được tiến hành ở 3 giá trị áp suất khác nhau. Tại các áp suất thay đổi, nhiệt độ cất cũng thay đổi theo. Bảng 18 trình bày các kết quả khảo sát sự phụ thuộc của khối lượng glyxerin thu được vào áp suất chưng cất và tất nhiên, tương ứng với áp suất là nhiệt độ của quá trình.

Bảng 18: Khảo sát sự ảnh hưởng của áp suất chưng cất

Áp suất (mbar)	Nhiệt độ thu hồi glyxerin (°C)	% khối lượng glyxerin thu hồi *
80	155	50
40	145	79
2	120	90

** % khối lượng glyxerin thu hồi là % khối lượng glyxerin thu được so với lượng glyxerin đưa vào chưng cất*

Khi chưng cất ở áp suất 80 mbar, nhiệt độ thu hồi glyxerin cao ($> 180^{\circ}\text{C}$) nên glyxerin trong bình cất bị phân hủy, vì vậy, lượng glyxerin chưng cất được không nhiều, đồng thời sản phẩm glyxerin có màu trắng đục, có mùi khét do bị nhiễm tạp chất và hơi khét của các sản phẩm phân hủy. Cặn chưng cất còn lại rất nhiều, dạng sền sệt, màu đen.

Ở một thực nghiệm khác, khi giảm áp suất chưng cất còn 2 mbar, lượng glyxerin thu được tăng lên đáng kể và sản phẩm glyxerin có màu trong suốt, không mùi. Kết quả phân tích cho thấy glyxerin có hàm lượng 98% (xem kết quả phân tích ở phần phụ lục).

III.5 Sản xuất thử qui mô pilot phòng thí nghiệm

III.5.1 Chung cất tách metanol

Quá trình chưng cất ở áp suất 530 mbar để tách methanol dư của quá trình sản xuất biodiesel được tiến hành trong thiết bị phản ứng qui mô 10 lít nguyên liệu/mẻ. Nhiệt độ chưng cất là 70°C.

Kết quả khảo sát độ ổn định của quá trình chưng cất được trình bày trong bảng 19.

Bảng 19 : Quá trình chưng cất tách metanol

Thực nghiệm	Glycerin sử dụng (kg)	Metanol thu hồi (kg)	% khối lượng methanol so với glycerin
1	12,18	3,2	26,0
2	12,03	3,1	25,8
3	12,30	3,2	26,0
4	12,11	3,1	25,6
5	12,45	3,2	25,7

Như vậy, với mọi thực nghiệm, lượng metanol có mặt trong glycerin thô, được thu hồi nhờ chưng cất, nằm trong khoảng từ 25,7 – 26%. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ các thí nghiệm ở qui mô phòng thí nghiệm.

III.5.2 Xử lý sơ bộ glycerin để tách tạp chất

III.5.2.1 Nghiên cứu sự ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Quá trình thực nghiệm qui mô phòng thí nghiệm được tiến hành với máy khuấy từ còn quá trình thực nghiệm qui mô pilot phòng thí nghiệm và quá trình công nghiệp được tiến hành trên thiết bị khuấy cần. Vì vậy, không thể áp đặt tốc độ khuấy từ cho thực nghiệm tiến hành với thiết bị khuấy cần. Vì lý do đó, chúng tôi tiến hành nghiên cứu sự ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến quá trình xử lý sơ bộ glycerin bằng axit. Bảng 20

trình bày sự phụ thuộc của lượng muối tách được từ 10 kg glyxerin thô vào tốc độ khuấy.

Các kết quả thực nghiệm cho thấy lượng muối cực đại thu được bắt đầu từ tốc độ khuấy 200 vòng/phút. Tiếp tục tăng tốc độ khuấy, lượng muối thu hồi không tăng lên. Hơn nữa, tốc độ khuấy mạnh làm cho muối kết tủa trở nên mịn và rất mịn gây khó khăn cho việc lọc tách muối sau này. Tốc độ khuấy nhỏ hơn 200 vòng/phút cho hiệu suất thu hồi muối thấp hơn ở tốc độ khuấy 200 vòng/phút. Có lẽ, ở tốc độ khuấy thấp, sự tiếp xúc giữa các chất phản ứng bị hạn chế dẫn đến làm giảm hiệu suất của phản ứng. Vậy trong trường hợp các thực nghiệm này, tốc độ khuấy thích hợp nhất là 200 vòng/phút.

Bảng 20: Sự phụ thuộc của lượng muối tách được vào tốc độ khuấy

Thực nghiệm	Tốc độ khuấy (vòng/phút)	Lượng muối tách ra (kg)	Nhận xét
1	120	1,80	Muối xộp, lọc nhanh
2	150	1,91	Muối xộp, lọc nhanh
3	200	1,96	Muối xộp, lọc nhanh
4	220	1,96	Muối mịn, lọc khó
5	240	1,96	Muối rất mịn, lọc khó
6	265	1,96	Muối rất mịn, lọc rất khó

III.5.2.2 Nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian lắng muối

Nhìn chung, trong quá trình lắng để tách pha, thời gian lắng là yếu tố rất quan trọng. Tuy nhiên, trong trường hợp của chúng tôi, sau khi xử lý glyxerin thô với axit, chúng tôi sử dụng kỹ thuật lọc để tách muối khỏi hỗn hợp axit béo và glyxerin nên yếu tố thời gian không còn thực sự quan trọng. Mặc dù vậy, việc để lắng một thời gian nhất định cũng tạo điều kiện thuận lợi cho việc lọc thu hồi muối. Thời gian lắng đủ dài góp phần làm cho phản ứng xảy ra triệt để hơn, muối kết tủa có thể kết tụ lại thành các hạt to hơn làm cho quá trình lọc trở nên dễ dàng hơn. Bảng 21 đưa ra kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc của lượng muối tách ra vào thời gian lắng.

Bảng 21 : Sự phụ thuộc của lượng muối tách được vào thời gian lắng

Thực nghiệm	Thời gian lắng (giờ)	Lượng muối tách ra (kg)	Nhận xét
1	0,25	1,88	Muối mịn, lọc hơi khó
2	0,5	1,92	Muối mịn, lọc hơi khó
3	1	1,96	Muối xộp, lọc nhanh
4	2	1,96	Muối xộp, lọc nhanh
5	5	1,96	Muối hơi cứng, khó lấy sản phẩm
6	12	1,96	Muối đóng tảng ở đáy thiết bị, khó tháo sản phẩm ra

Các kết quả thực nghiệm cho thấy thời gian lắng từ 1 giờ trở lên cho phép ta thu được lượng muối nhiều nhất. Tiếp tục kéo dài thời gian lắng, lượng muối tách ra không tăng lên mà muối lại kết tảng ở dưới đáy của thiết bị gây khó khăn cho việc tháo sản phẩm ra khỏi thiết bị lắng. Vậy thời gian lắng thích hợp nhất trong trường hợp này là 1 giờ.

III.5.3 Chung cất để thu glycerin tinh

Quá trình chưng cất ở qui mô pilot phòng thí nghiệm được tiến hành ở cùng điều kiện với quá trình chưng cất qui mô phòng thí nghiệm tức là ở áp suất chân không 2 mbar.

2,8 kg glycerin thu được sau khi trung hòa bằng KOH và lọc tách muối được nạp vào thiết bị chưng cất. Gia nhiệt và chưng cất dưới áp suất 2 mbar thu được 0,5 kg nước và metanol và 2,2 kg glycerin và 0,1 kg cặn. Glycerin thu được trong suốt, không màu, không mùi, hàm lượng 98%. Như vậy, kết quả thu được từ quá trình chưng cất ở qui mô pilot không khác so với kết quả thu được từ quá trình chưng cất ở qui mô phòng thí nghiệm.

III.5.4 Xác định độ lặp lại và hiệu suất của quá trình

Để đánh giá độ lặp lại của các thực nghiệm và xác định hiệu suất trung bình của quá trình tinh chế, chúng tôi tiến hành một loạt thực nghiệm qui mô pilot phòng thí nghiệm với các điều kiện như nhau. Kết quả thực nghiệm được trình bày trong bảng 22.

Bảng 22 : Thực nghiệm đánh giá độ lặp lại và xác định hiệu suất quá trình

Thực nghiệm	Glyxerin thô (kg)	Glyxerin tinh theo lý thuyết (kg)	Glyxerin tinh thu được (kg)	Hiệu suất (%)
1	10	5,6	5,09	90,9
2	10	5,6	5,15	92,0
3	10	5,6	5,12	91,4
4	10	5,6	5,08	90,7
5	10	5,6	5,13	91,6
Trung bình	10	5,6	5,11	91,3

Các kết quả trong bảng 22 cho thấy các thực nghiệm có độ lặp lại cao và hiệu suất trung bình là 91,3%. Điều này cho thấy qui trình công nghệ đưa ra rất ổn định và cho hiệu suất cao. Lượng tổn hao glyxerin trong quá trình tinh chế có thể do quá trình chưng cất chưa triệt để, còn có một lượng nhỏ glyxerin lẫn trong cặn chưng cất.

Từ loạt thực nghiệm trên, chúng tôi lấy ra 10 kg glyxerin 98% làm sản phẩm cho đề tài.

III.6 Đánh giá chất lượng sản phẩm

Sản phẩm glyxerin thu được từ quá trình sản xuất thử được phân tích để đánh giá chất lượng sản phẩm. Kết quả phân tích được trình bày trong bảng 23.

Chất lượng glyxerin thành phẩm được đăng ký trong bản thuyết minh đề tài tương đương với glyxerin thương phẩm 95%. Tuy nhiên, trong quá trình thực hiện, glyxerin điều chế được có chất lượng tương đương glyxerin thương phẩm 98%. Kết quả này không những có ý nghĩa khoa học mà còn có ý nghĩa thực tiễn rất lớn vì nó mang lại hiệu quả cao cho quá trình tinh chế glyxerin.

Bảng 23 : Kết quả phân tích chất lượng glyxerin

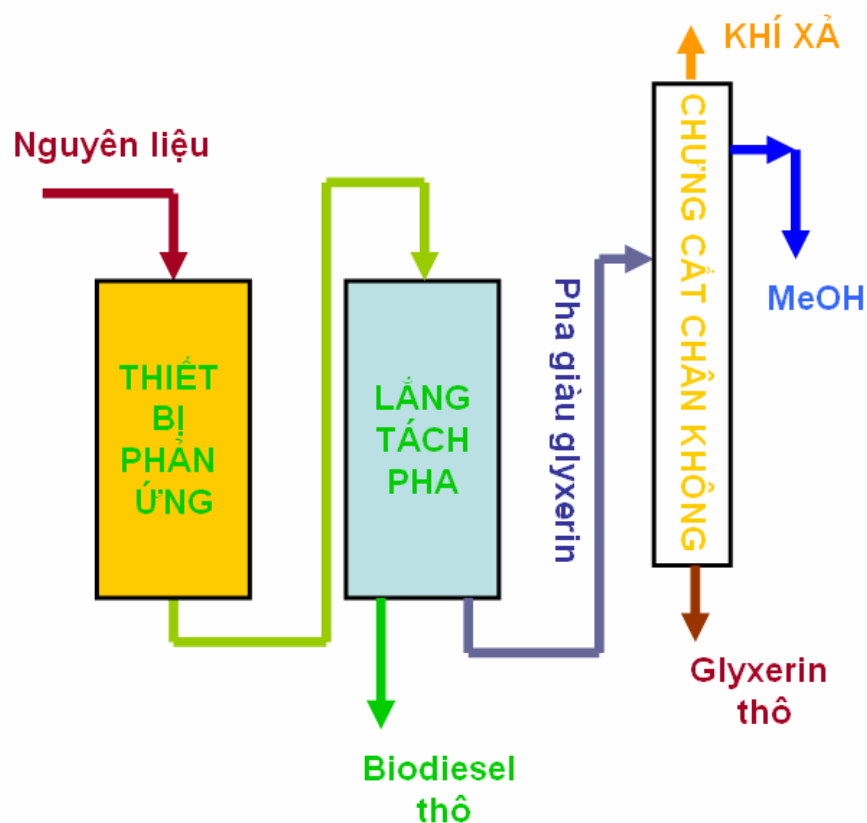
STT	Chỉ tiêu chất lượng	Giá trị đăng ký trong thuyết minh	Glyxerin 95% thương phẩm	Glyxerin 98% thương phẩm	Giá trị đo được
1	Hàm lượng glyxerin (%)	95	Min. 95	Min. 98	98
2	Tỷ trọng 20/4°C	1,2481	Min. 1,2481	Min. 1,2559	1,2559
3	Hàm lượng tro sulphat (%)	0,05	Max. 0,05	Max. 0,01	0,01
4	Trị số axit (mg KOH/g)	0,3	0,3	0,1	0,02
5	Vẻ bề ngoài	Trong suốt, không mùi	Trong suốt, không vẩn đục	Trong suốt, không vẩn đục	Trong suốt, không màu, không mùi

III.7 Đề xuất phương án triển khai ở qui mô lớn

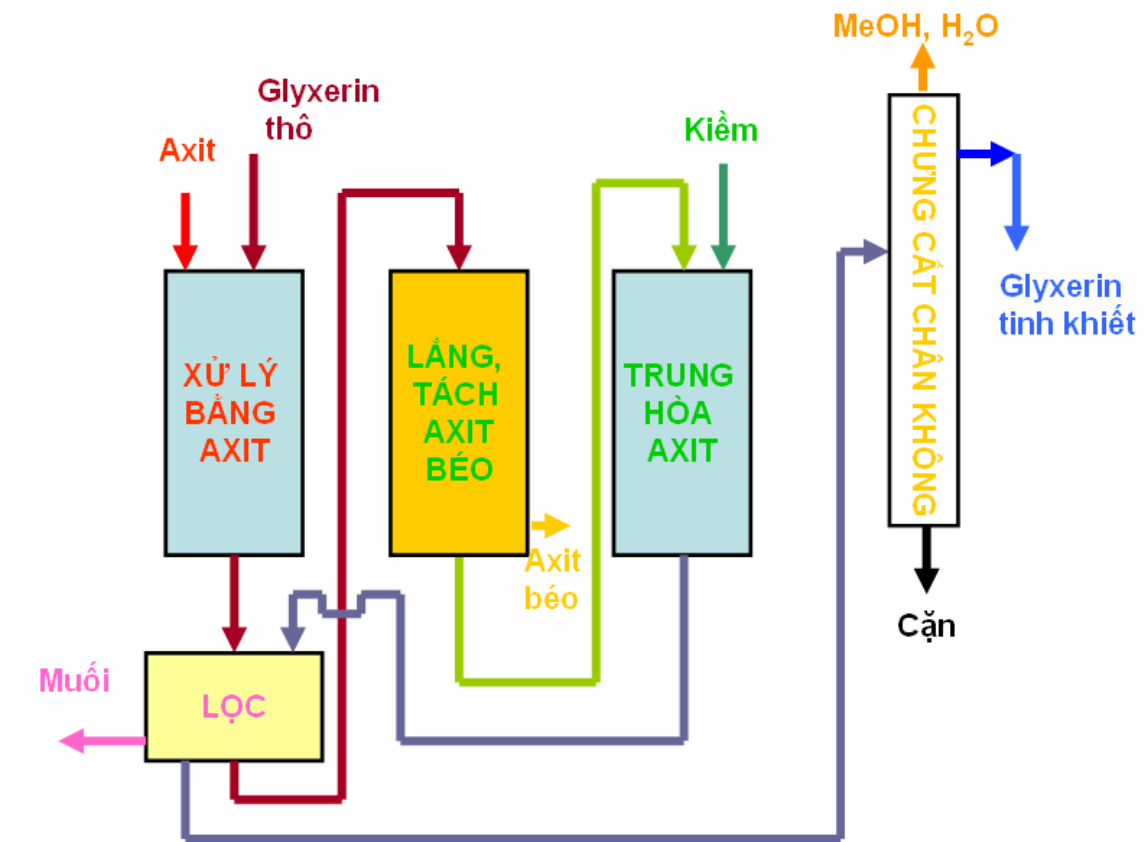
Sơ đồ công nghệ do chúng tôi đề xuất được trình bày trong hình 19 và 20.

Công đoạn thu hồi glyxerin bao gồm hai thiết bị chính là thiết bị lắng tách pha và thiết bị chưng cất (hình 19). Trong thiết bị lắng tách pha, sản phẩm từ quá trình sản xuất biodiesel được tách thành hai pha. Pha phía trên là pha giàu biodiesel, pha phía dưới là pha giàu glyxerin. Hầu hết lượng metanol dư từ quá trình sản xuất biodiesel đều tan vào pha giàu glyxerin. Pha giàu glyxerin được chuyển sang thiết bị chưng cất chân không. Trong thiết bị chưng cất chân không, lượng metanol dư được tách ra, xử lý rồi hồi lưu trở lại quá trình sản xuất biodiesel. Glyxerin thô thu được ở đáy tháp chưng được chuyển đến quá trình tinh luyện để thu glyxerin tinh (hình 20). Trong công đoạn này, trước tiên, glyxerin thô được nạp vào thiết bị xử lý axit. Tại đây, axit H_2SO_4 được thêm từ từ vào glyxerin, có khuấy. Kết tủa được tạo thành, đồng thời pH của hỗn hợp giảm đi. Khi pH đạt 6 – 7, ngừng thêm axit. Để lắng hỗn hợp 1 giờ rồi chuyển hỗn hợp

qua thiết bị lọc để lọc tách muối. Tiếp theo, dịch lọc được đưa vào thiết bị lắng để tách axit béo khỏi glycerin. Thời gian lắng khoảng 30 phút. Sau khi tách axit béo, glycerin được đưa vào thiết bị trung hòa. Tại đây, dung dịch kiềm được thêm từ từ vào cho đến khi đạt được pH trung tính. Lọc hỗn hợp để tách muối tạo thành trong quá trình trung hòa. Dịch lọc được đưa vào thiết bị chưng cất chân không áp suất chưng cất khoảng 2 mbar. Vết metanol và nước được tách ra đầu tiên. Tiếp đó, glycerin được tách ra ở nhiệt độ khoảng 120 – 130°C. Phần cặn chưng cất được tập hợp lại để xử lý, tránh ô nhiễm môi trường.



Hình 19: Thu hồi glycerin từ quá trình sản xuất biodiesel



Hình 20: Sơ đồ nguyên lý công nghệ tinh chế glyxerin thô

III.8 Tính toán sơ bộ giá thành sản phẩm

Hiện tại, giá glyxerin 98% (độ tinh khiết kỹ thuật) của Malaysia bán tại Việt Nam (đóng phuy 250 kg) là 35 000 đồng/kg, đóng can 20 lít là 40 000 đồng/kg. Giá glyxerin thô thu được từ quá trình sản xuất biodiesel từ mỡ cá dùng để đốt lò có giá là 700 000 đồng – 800 000 đồng/phuy (200 kg), tương đương 3 500 đồng – 4 000 đồng/kg.

Dựa theo số liệu thực nghiệm của quá trình sản xuất thử chúng ta có thể tính toán được tiêu hao hóa chất để sản xuất ra 1 tấn glyxerin tinh (bảng 23).

Bảng 23 : Tiêu hao hóa chất cho 1 tấn glyxerin tinh

STT	Nguyên liệu, hóa chất	Tiêu hao	Đơn giá (nghìn đồng)	Thành tiền (nghìn đồng)
1	Glyxerin thô (tấn)	1,96	4000	7 840,0
2	H ₂ SO ₄ 96% (kg)	81,73	10	817,3
3	KOH 82% (kg)	42,53	18	765,5
Tổng cộng				9 422,8

Dựa trên nguyên tắc chung là chi phí cho nguyên liệu và hóa chất chiếm 60% giá thành sản phẩm, chúng ta có thể tính toán được giá thành sản phẩm là:

$$9\,422\,800 \text{ đồng/tấn} \times 100/60 = 15\,704\,670 \text{ đồng/tấn}$$

Ngoài sản phẩm glyxerin tinh chúng ta còn thu được 519,4 kg axit béo/tấn glyxerin thành phẩm. Giá bán axit béo thô vào khoảng 6 000 đồng/kg. Số tiền thu được từ 519,4 kg axit béo sẽ là :

$$6\,000 \text{ đồng/kg} \times 519,4 \text{ kg} = 3\,116\,400 \text{ đồng}$$

Vậy giá thành thực của 1 tấn glyxerin tinh luyện sẽ là:

$$15\,704\,670 - 3\,116\,400 = 12\,588\,270 \text{ (đồng/tấn)}$$

Tất nhiên, đây chỉ là giá thành được tính toán một cách sơ bộ từ quá trình sản xuất thử nghiệm ở qui mô pilot phòng thí nghiệm. Khi sản xuất thực tế, có thể giá thành sản phẩm sẽ khác đi. Tuy nhiên, dù giá thành này có thay đổi thế nào thì so với giá bán glyxerin tinh 40 000 000 đồng/tấn như đã trình bày ở trên thì vẫn mang lại lợi nhuận cao.

Rõ ràng rằng việc thu hồi và tinh chất glyxerin đã mang lại hiệu quả kinh tế rất cao cho các nhà máy sản xuất biodiesel.

PHẦN III. KẾT LUẬN

1. Đã tổng quan tình hình sản xuất, tiêu thụ, giá bán glycerin trên thế giới và Việt Nam nhằm làm rõ tính cần thiết của việc tinh chế glycerin thô thành sản phẩm có giá trị hơn. Đã tổng quan về các phương pháp tinh chế glycerin, từ đó đã lựa chọn phương pháp tinh chế sơ bộ và tiếp theo là chưng cất trong chân không để tinh chế glycerin thô thu được từ quá trình sản xuất biodiesel thành glycerin tinh khiết.
2. Đã xác định đặc tính và tạp chất của các mẫu glycerin thu được từ quá trình sản xuất thử biodiesel : hàm lượng glycerin khoảng 56%, phần tạp chất còn lại là xà phòng, các triglycerit chưa chuyển hóa hết, metanol, nước và một số tạp chất khác.
3. Đã tiến hành tinh chế glycerin ở qui mô phòng thí nghiệm nhằm xác định các thông số thích hợp. Kết quả cho thấy việc sử dụng axit H_2SO_4 mang lại hiệu quả kinh tế hơn so với axit H_3PO_4 . Tiếp theo, quá trình sản xuất thử nghiệm ở qui mô pilot phòng thí nghiệm đã được tiến hành nhằm khảo nghiệm các kết quả nghiên cứu và tìm ra điều kiện thích hợp. Các điều kiện đó là : tốc độ khuấy khi xử lý bởi axit là 200 vòng/phút ; thời gian lắng tách muối là 1 giờ; thời gian lắng tách axit béo là 30 phút ; áp suất chưng cất chân không khoảng 2 mbar. Sau khi chưng cất, thu được glycerin 98% với hiệu suất 91 % so với lý thuyết. Quá trình sản xuất thử có độ lặp lại rất cao, hiệu suất thu hồi glycerin gần như bằng nhau đối với mọi mẻ phản ứng.
4. Đã sản xuất thử 10 kg glycerin 98%
5. Đã sơ bộ tính toán giá thành sản phẩm và đề xuất qui trình công nghệ ở qui mô lớn hơn. Nếu lấy giá glycerin thô là 4 000 đồng/kg, sau khi tinh chế, giá thành của glycerin 98% là 12 600 đồng/kg trong khi giá bán trên thị trường là 40 000 đồng/kg. Rõ ràng rằng quá trình tinh chế glycerin đã mang lại hiệu quả kinh tế không nhỏ.

Với các nội dung đã thực hiện và các kết quả thu được, có thể nói, đề tài đã hoàn thành các nhiệm vụ đề ra trong thuyết minh đề tài.

PHẦN IV. KIẾN NGHỊ

Hiện nay, một số công ty sản xuất biodiesel có nguồn glycerin khá dồi dào nhưng được bán với giá gần như cho không hoặc được sử dụng trực tiếp làm chất đốt. Các công ty này sẵn sàng nhận chuyển giao công nghệ tinh chế để nâng cao giá trị của glycerin thô. Ngoài ra, trong thời gian tới, để thực hiện đề án Nhiên liệu sinh học của Chính phủ, khả năng sản xuất nhiên liệu sinh học, và kéo theo là sản lượng glycerin ở nước ta sẽ tăng lên làm cho nhu cầu nâng cao giá trị của glycerin thô cũng tăng lên.

Trước nhu cầu đó, nhóm thực hiện đề tài kiến nghị Bộ Công Thương, cấp kinh phí để thực hiện một số nội dung nghiên cứu sau :

- Thiết kế và chế tạo hệ thiết bị sản xuất glycerin ở qui mô công nghiệp để nghiên cứu sản xuất thử nghiệm tại Công ty Hóa sinh Vàm cỏ, một cơ sở sản xuất biodiesel ở Miền Nam đang có nhu cầu nhận chuyển giao công nghệ tinh chế glycerin thu được từ quá trình sản xuất biodiesel
- Nghiên cứu công nghệ chuyển hóa glycerin thành các hợp chất có giá trị kinh tế cao, một hướng đi mà thế giới đang hết sức quan tâm và rất có khả năng triển khai áp dụng ở Việt Nam

Đây là những nội dung nghiên cứu vừa có tính khoa học lại vừa có tính thực tiễn cao, hoàn toàn có khả năng chuyển giao công nghệ để áp dụng trên thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Glycerol>
2. Tim Maneely (University of Idaho) ; Glycerine Production and Utilization; Biodiesel One-Day Course, From Field to Fuel, 15/6/2006
3. Daniel Ballerini, Nathalie Alazard-Toux, Les Biocarburants : Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement, Editions TECHNIP, 2006, 166
4. Thị trường glycerin toàn cầu năm 2007 – 2009, HB International SAS, jonathan.heming@hbint.com
5. TU/e, Jayaraj, M ; A review on glycerin
6. Ingenia company internal information (2007)
7. Robert G. Muller, Glycerine and Intermediates, 1969, 275 - 388
8. Barbara Elvers, Stephen Hawkins, Michael Ravenscroft, James F. Rounsaville and Gail Schulz, Ulman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A-12, 480 – 483
9. Frank J. Wood, Apparatus for distilling glycerin, US Patent 1098543 (1914)
10. T. W. Evans et al., Purification of Polyhydric Alcohols, US Patent 2234400 (1941)
11. A. C. Reents, Method of Purifying glycerin, US Patent 2615924 (1952)
12. James Blair, Walter A. Caldwell, Thomas A. McLellan, Recovery of Glycerol, US Patent 2741638 (1956)
13. Edward M. Frankel, Samuel L. Goldheim, Glycerol Manufacture, US Patent 2772207 (1956)
14. Brockmann, R., Jeromin, L., Johannisbauer, W., Meyer, H., Michel, O. And Planchenka, J. ; Glycerol distillation process ; US Patent N° 4655879 (1987)
15. Wolfgang Heim, Axel Kleemann, Heinz Kolb, Gerd Schreyer, Continuous process for recovery of glycide, US Patent 4009188 (1977)
16. Jerry W. Cox, Mulkey C. Wilkes, Reclamation of spent glycol by treatment with alkali metal hydroxide and distillation, US Patent 4225394 (1980)
17. www.lurgi.com
18. http://www.sms-vt.com/Biodiesel_Glycerine.162.0.html

19. R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla, R. Karinen. (2006). Glycerol, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: electronic release, 6th ed.
20. SRI Consulting, Chemical Economics Handbook (2006)
21. Hideaki Ueoka, Takanobu Katayama ; Process preparing glycerol, US Patent 6288287 B2 (2001)
22. James J. Graham, Saponification glycerine refining by plural stage flash distillation with live steam, US Patent 3427230 (1969)
23. Naendra Bam, David C. Drown, Roger Korus, Dwight S. Hoffman, Timoth G. Johnson, Jacqueline M. Washam, Methode for purifying alcohol esters, US Patent 5424467 (1995)
24. Cockrem Michael et al., Processes for purifying crude polyol-containing compositions using a sweep gas, Patent WO 2008/057263 A2 (2006)
25. William M. McDonald, Process for dry synthesis and continuous separation of a fatty acid methyl ester reaction product, US Patent 6262285 B1 (2001)
26. Hazimah, AH., TL. Ooi and A. Salmiah. (2003). Recovery of Glycerol and Diglycerol from Glycerol Pitch, Journal of Oil Palm Research 15, 1-5
27. Jon Van Gerpen. (2004). Biodiesel processing and production, Fuel Processing Technology XX, 1-11
28. Yong, KC., TL. Ooi, K. Dzulkefly, WMZ. Wanyunus and AH. Hazimah. (2001a). Characterization of glycerol from a Palm Kernel Oil Metyl Ester Plant, Journal of Oil Palm Research 13, 1-6
29. Yong, KC., TL. Ooi, K. Dzulkefly, WMZ. Wanyunus and AH. Hazimah. (2001b). Refining of Crude Glycerine recovered from glycerol Residue by simple Vacuum Distillation, Journal of Oil Palm Research 13, 39 - 44
30. Knothe, G., van Gerpen, J. & Krah, J. (2005). The biodiesel handbook. Illinois: AOCS Press
31. John E. Aiken, Purification of glycerine, US Patent 7126032 B1 (2006)
32. Adapted from Biotol, Product Recovery in Bioprocess Technology (1992)
33. Mai Ngọc Chúc và đồng nghiệp, Xây dựng công nghệ sản xuất axit stearic và một số chất hoạt động bề mặt từ dầu mỡ động thực vật phế thải, Đề tài Độc lập cấp Nhà nước, 2004 – 2006