

# Hiệu ứng xúc tác của vật liệu khoáng dolomite đến hiệu suất quá trình khí hóa và chất lượng của sản phẩm nhiên liệu khí (syngas) trong công nghệ khí hóa tầng cố định nguyên liệu trấu

- Huỳnh Quyền
- Hoàng Minh Nam
- Trần Đình Nhung
- Nguyễn Việt Hưng
- Ngô Ngọc Thường

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM  
Email: chemhuynh@gmail.com

(Bài nhận ngày 05 tháng 04 năm 2017, nhận đăng ngày 20 tháng 05 năm 2017)

## TÓM TẮT

Nghiên cứu giải pháp nâng cao hiệu suất quá trình khí hóa nguyên liệu trấu và tăng cường giá trị của sản phẩm khí nhiên liệu (syngas) bằng việc sử dụng vật liệu khoáng dolomite như xúc tác của quá trình đã được thực hiện. Nghiên cứu thử nghiệm được thực hiện trên hệ thống pilot được chế tạo lắp đặt theo nguyên lý của kỹ thuật khí hóa xúc tác tầng cố định. Kỹ thuật sử dụng xúc tác trong nghiên cứu được dựa theo phương pháp trộn lẫn với nguyên liệu trấu. Kết quả nghiên cứu cho thấy, với tỷ lệ dolomite sử dụng 15 % theo khối lượng so với nguyên liệu, trong điều kiện tác nhân khí hóa

được sử dụng là không khí với lưu lượng 3 m<sup>3</sup>/h đã cho phép tăng hiệu suất khí hóa đến 23,45 % so với trường hợp không sử dụng xúc tác là 7,76 %. Hiệu suất thu hồi cũng như nhiệt trị cao của sản phẩm nhiên liệu (syngas) lần lượt là 76 % và 3,36 MJ/kg so với trường hợp không có xúc tác 55,1 % và 1,19 MJ/kg. Sự có mặt của xúc tác dolomite cũng làm tăng tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO đến 0,7 so với trường hợp không có xúc tác 0,58. Với tiêu chuẩn đạt được, sản phẩm nhiên liệu khí, trong trường hợp khí hóa có sử dụng dolomite làm xúc tác, hoàn toàn có thể đạt chuẩn để được sử dụng làm nhiên liệu trực tiếp cho động cơ máy phát điện.

**Từ khóa:** dolomite, nhiên liệu khí, công nghệ khí hóa tầng cố định, trấu

## MỞ ĐẦU

Giải pháp cho công nghệ thu hồi năng lượng từ vật liệu biomass bằng công nghệ khí hóa dựa trên nguyên liệu phế phụ phẩm từ hoạt động sản xuất nông nghiệp đã được nghiên cứu từ những năm 30 của thế kỷ thứ 19 và đã từng bước được đưa vào ứng dụng trong thực tiễn. Tuy nhiên, cũng thời điểm này, sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ trong khai thác và chế biến dầu mỏ đã làm hạn chế sự phát triển công nghệ thu hồi năng lượng

từ biomass trong đó có công nghệ khí hóa. Bên cạnh đó, công nghệ khí hóa hiện nay vẫn còn những hạn chế về mặt kỹ thuật do vậy không triển khai vào thực tiễn với quy mô lớn được.

Hơn 10 năm trở lại đây, xu hướng tìm kiếm nguồn năng lượng tái tạo, năng lượng mới đang được tập trung nghiên cứu nhằm giảm sự ô nhiễm môi trường và từng bước thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch đang ngày càng cạn kiệt và trong đó, công nghệ thu hồi năng lượng dựa vào nguyên lý của kỹ thuật khí hóa nguồn nguyên liệu biomass

đã và đang được đầu tư nghiên cứu mạnh mẽ, đặc biệt với các quốc gia có nguồn biomass dồi dào như Việt Nam. Các nghiên cứu tập trung theo hướng hoàn thiện tối ưu công nghệ khí hóa, và hiện nay, các vấn đề nghiên cứu cụ thể được đặt ra là giải quyết là nâng cao hiệu suất khí hóa, giảm tạo cặn (tar), tăng cường hiệu suất thu hồi, nâng cao nhiệt trị cũng như tỷ lệ  $H_2$  và CO trong thành phần khí sản phẩm. Các nghiên cứu cụ thể đang triển khai như khảo sát tối ưu tác nhân khí hóa, cải thiện công nghệ khí hóa và đặc biệt là vấn đề sử dụng các vật liệu xúc tác [1-3,12].

Việc nghiên cứu xúc tác trong kỹ thuật khí hóa đều dựa vào bản chất của cơ chế quá trình khí hóa mà ở đó các phản ứng cracking giai đoạn sơ cấp, cracking thứ cấp và các phản ứng chuyển hóa C, CO,  $CO_2$ ... đóng vai trò quan trọng. Các nghiên cứu tiêu biểu như các nghiên cứu của nhóm Mohammad Asadullah, năm 2003 về hệ xúc tác Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> [1]; nhóm nghiên cứu của Wang, năm 2010, 2011 về xúc tác Ni/HTC-Carbon [2, 3]; Nhóm nghiên cứu của Jianfen Li, năm 2010 về ứng dụng Nano-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[4]; nhóm nghiên cứu của Delgado [5]. Bên cạnh các nghiên cứu xúc tác dựa trên tâm kim loại tẩm trên các vật liệu chất mang có đặc trưng acid như Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, thì một số nghiên cứu [6-8] cũng thực hiện khảo sát và cho thấy các tâm base của các kim loại như calcium (Ca) và magnesium (Mg) hoàn toàn có khả năng tốt trong phản ứng quá trình khí hóa biomass. Liên quan đến vật liệu dolomite, một số nghiên cứu cũng cho thấy rằng dolomite có hiệu ứng xúc tác tăng cường độ chuyển hóa cũng như tăng độ chọn lọc của khí hydrogen trong trường hợp sử dụng để cracking cặn (tar), bên cạnh các thành phần chính Ca, Mg, sự có mặt của các kim loại tạp chất trong khoáng dolomite cũng là những tâm hoạt tính xúc tác cho các phản ứng xảy ra trong quá trình khí hóa [8, 9].

Tại Việt Nam, đến thời điểm triển khai nghiên cứu này, ngoài nhóm nghiên cứu của Trung Tâm Nghiên cứu Công nghệ Lọc Hóa dầu -

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM [10] thì chưa có công bố nào về nghiên cứu sử dụng vật liệu xúc tác trong quá trình khí hóa.

Đứng trên góc độ cơ chế phản ứng của quá trình chuyển hóa biomass (vỏ trấu, dạng rắn) mà cụ thể là nguyên liệu trấu để chuyển thành sản phẩm dạng khí đều tuân thủ theo cơ chế của quá trình cracking thứ cấp và sơ cấp. Quá trình cracking sơ cấp được diễn ra dưới tác dụng của nhiệt, trong khi đó, quá trình cracking thứ cấp sẽ diễn ra theo cơ chế gốc tự do hay cơ chế ion carbonium nếu có sự có mặt của xúc tác. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tiến hành nghiên cứu khảo sát hiệu ứng của các tâm base của các kim loại Ca và Mg bằng việc sử dụng vật liệu khoáng tự nhiên dolomite. Việc sử dụng vật liệu khoáng tự nhiên dolomite trong nghiên cứu sẽ nâng cao khả năng triển khai thực tiễn công nghệ khí hóa có xúc tác thông qua giá thành thấp cũng như kỹ thuật sử dụng đơn giản của xúc tác trong kỹ thuật khí hóa và không gây ô nhiễm môi trường.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật liệu

Vật liệu được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm nguyên liệu vỏ trấu và khoáng dolomite. Nguyên liệu vỏ trấu được lấy trực tiếp nhà máy xay xát lúa của Công ty TNHH MTV Lương thực Vĩnh Bình tại Ấp Vĩnh Lộc, xã Vĩnh Bình, huyện Châu Thành, tỉnh An Giang. Khoáng dolomite được sử dụng trong nghiên cứu có nguồn gốc từ Hà Nam- Việt Nam. Dolomite trước khi sử dụng được sấy sơ bộ ở nhiệt độ 100–125 °C, nghiền bột sau đó được tạo viên theo dạng hình trụ bằng máy ép đùn, kích thước lỗ ép khoảng 1mm. Viên vật liệu dolomite được phơi khô và sấy ở nhiệt độ 100-120 °C và đưa vào sử dụng (Hình 1).

Về bản chất, dolomite là một khoáng canci-um – magnesium với công thức tổng quát là  $MgCa(CO_3)_2$  ngoài ra, khoáng dolomite còn chứa thêm một số các chất khác với hàm lượng thấp như SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dolomite đạt trạng thái

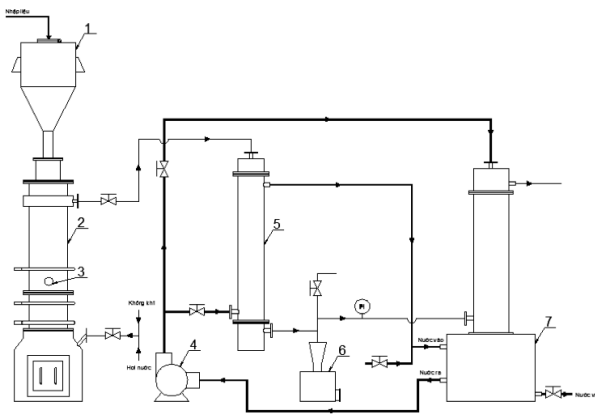
hoạt tính xúc tác cao nhất tại nhiệt độ cao (800–900 °C) do tạo thành pha MgO-CaO theo phản ứng giải phóng CO<sub>2</sub> ( $MgCO_3 + CaCO_3 = MgO \cdot CaO + 2CO_2$ ). Hoạt tính xúc tác của vật liệu dolomite có thể bị ảnh hưởng bởi các tham số như diện tích bề mặt, kích thước lỗ xốp và lỗ mao quản. Về nguyên

tắc, hoạt tính xúc tác của vật liệu dolomite được thực hiện qua các tâm base. Các tâm base Brønsted (O<sup>-</sup>) đóng vai trò là nơi thu hút và làm tăng mật độ proton và vận chuyển proton này tiếp xúc với các hydrocarbon để thực hiện phản ứng cracking thứ cấp [2]



Hình 1. Mẫu dolomite, a- sau xử lý cơ học; b- sau khi được tạo viên

### Hệ thống thiết bị khí hóa thử nghiệm



Hình 2. Sơ đồ và hệ thống khí hóa pilot theo kiểu updraft phục vụ nghiên cứu thử nghiệm  
(1: Bồn chứa nguyên liệu; 2 : lò khí hóa; 3: hệ thống môi lửa; 4: Bơm nước giải nhiệt; 5: tháp giải nhiệt; 6: Bình tách ẩm và khí ngưng tụ trong sản phẩm khí; 7: tháp hấp thụ)

Hệ thống khí hóa pilot được sử dụng trong nghiên cứu được thiết kế và lắp đặt theo nguyên tắc của kỹ thuật khí hóa tầng cố định. Thiết bị khí hóa hoạt động theo mẻ (công suất tối đa 5kg trấu/mê). Hệ thống bao gồm bộ phận nạp liệu, thiết bị khí hóa, cụm giải nhiệt và tháp hấp thụ (Hình 2).

Điều kiện thử nghiệm chung trên hệ thống pilot được xác định cụ thể: Hàm lượng nguyên liệu trấu/mê: 1kg; tốc độ lưu lượng tác nhân khí hóa là không khí: 2–3,5 m<sup>3</sup>/h; tỷ lệ xúc tác sử dụng: 0–35 % trọng lượng so với nguyên liệu trấu; phương pháp sử dụng xúc tác là thực hiện trộn lẫn với nguyên liệu và đưa vào buồng khí hóa qua cửa tiếp liệu (Bảng 1).

### Thiết bị lấy mẫu và phân tích

Sản phẩm khí nhiên liệu được đo đạc và phân tích trực tiếp nhờ thiết bị TESTO 350XL gắn ngay đầu ra của sản phẩm nhiên liệu khí từ hệ thống. Nhiệt độ trong thiết bị khí hóa được đo đạc trực tiếp tại 04 điểm dọc trên thân lò khí hóa thông qua các đầu dò nhiệt độ lắp đặt dọc theo thân lò khí hóa.

### Phương pháp tính toán kết quả thử nghiệm

Để đảm bảo được độ chính xác trong tính toán độ chọn lựa hay hiệu suất thu hồi các cấu tử trong thành phần khí sản phẩm, việc tính toán kết quả hiệu suất thu hồi các khí trong sản phẩm khí được tính lấy giá trị trung bình của 3 lần thử nghiệm lặp lại. Phương pháp tính toán được áp dụng như sau:

\* Nồng độ khí methane sẽ được tính thông qua công thức [11]:

$$\%CH_4 = \frac{\%H_2 * (0,0003122128 * T^2 - 0,561707043 * T + 253,361013986)}{100 - (0,0003122128 * T^2 - 0,561707043 * T + 253,361013986)}$$

Trong đó: %CH<sub>4</sub>, %H<sub>2</sub> là nồng độ của methane và hydrogen; T là nhiệt độ của quá trình khí hóa.

\* Khối lượng khí syngas sinh ra được tính theo công thức:  $m_{khi} = m_{trau} - m_{tro} - m_{long} - m_{tar}$

Trong đó:  $m_{khi}$ : khối lượng syngas (sản phẩm nhiên liệu khí);  $m_{trau}$ : là khối lượng trấu nhập liệu;  $m_{long}$ : là khối lượng lông ngưng tụ;  $m_{tar}$ : là khối lượng tar;  $m_{tro}$ : khối lượng tro

\* Hàm lượng tro được tính:

$$m_{tro} = m_{tro}^* - m_{xuctac}^* \\ m_{xuctac} = m_{xuctac}^* * (1 - 0,4773)$$

Với 0,4773 là hàm lượng CO<sub>2</sub> có trong xúc tác.

\* Thể tích khí syngas sinh ra:

$$V_{khi} = \frac{m_{khi}}{\rho_{tbkhi}}$$

Trong đó  $\rho_{tbkhi}$  là khối lượng riêng trung bình của khí syngas được tính theo công thức:

$$\rho_{tbkhi} = CO_2 * 1,842 + CO * 1,165 + H_2 * 0,0899 + CH_4 * 0,668 + N_2 * 1,165 + O_2 * 1,33$$

Trong đó CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> là thành phần của các khí trong khí syngas sinh ra (% thể tích); Các giá trị 1,842 kg/m<sup>3</sup>, 1,165 kg/m<sup>3</sup>, 0,0899 kg/m<sup>3</sup>... là khối lượng riêng của từng khí

\* Giá trị HHV (Higher Heating Value) được tính theo công thức:

$$\sum HHV_{khi} = (282,99 * CO + 285,84 * H_2 + 890,36 * CH_4) * n_{khi}$$

Trong đó  $n_{khi}$  là số mol khí syngas sinh ra; Các giá trị 282,99 MJ/kmol; 285,84 MJ/kmol; 890,36 MJ/kmol là HHV của từng khí trong hỗn hợp khí syngas

\* Hiệu suất carbon  $\eta_c$  được tính theo công thức

$$\eta_c = \frac{(CO + CO_2 + CH_4) * n_{khi} * 12}{m_{trau} * 0,4869}$$

Trong đó giá trị 0,4869 là thành phần của carbon trong trấu nhập liệu (% khối lượng)

\* Hiệu suất khí hóa được tính theo công thức:

$$\eta_E = \frac{\sum HHV_{khi}}{15,376}$$

Trong đó giá trị 15,376 MJ/kg trấu là HHV của trấu

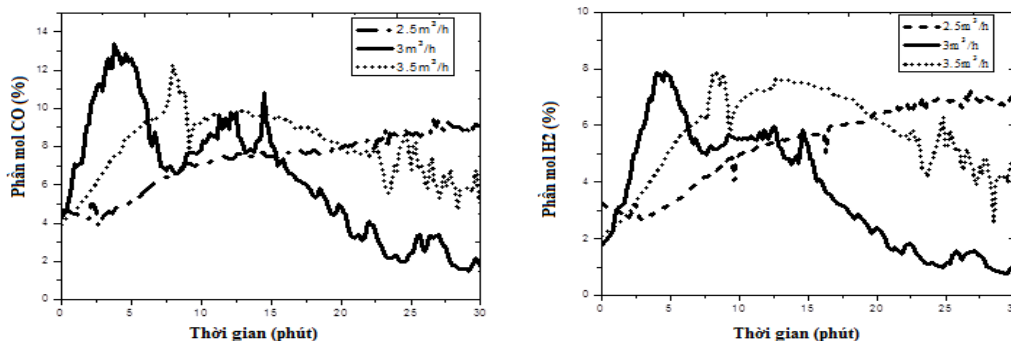
### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### Khảo sát lưu lượng không khí tối ưu cho quá trình khí hóa

Nhằm giảm thiểu ảnh hưởng của tác nhân khí hóa trong quá trình khảo sát hoạt tính của xúc tác, nghiên cứu xác định lưu lượng tối ưu của tác nhân khí hóa được khảo sát với các lưu lượng khác nhau (2 m<sup>3</sup>/h; 3 m<sup>3</sup>/h và 3,5 m<sup>3</sup>/h). Nghiên cứu này được thực hiện trong điều kiện không có sử dụng xúc tác. Thời gian thực hiện phân tích, đo đạc và tính toán các tham số như thành phần khí nhiên liệu được thực hiện liên tục và thời gian thử nghiệm cho một mẫu khoảng 30 phút tính từ thời điểm bắt đầu thực hiện quá trình khí hóa.

**Bảng 1.** Điều kiện thí nghiệm khảo sát lưu lượng không khí

Tham số	Ký hiệu các thí nghiệm		
	TN-2.5	TN-3	TN-3.5
Khối lượng trấu (kg)	1	1	1
Lưu lượng không khí (m <sup>3</sup> /h)	2,5	3	3,5
Khối lượng xúc tác (g)	0	0	0



**Hình 3.** Đồ thị biểu diễn thành phần khí CO và H<sub>2</sub> theo thời gian với lưu lượng không khí khác nhau

**Bảng 2.** Thành phần mol trung bình (%) của các khí H<sub>2</sub> và CO tương ứng với các lưu lượng tác nhân không khí khác nhau

Cấu tử	Lưu lượng tác nhân không khí (m <sup>3</sup> /h)		
	2,5	3	3,5
CO	8,99	12,32	10,63
H <sub>2</sub>	6,94	7,16	7,08

Kết quả thử nghiệm cho thấy, sự thay đổi lưu lượng tác nhân là không khí của quá trình khí hóa ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất thu hồi khí H<sub>2</sub> và CO trong sản phẩm khí syngas. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả nghiên cứu về hiệu ứng tác nhân khí hóa trước đây [12]. Thành phần khí CO trong sản phẩm syngas đạt cao nhất trong trường hợp lưu lượng tác nhân không khí là 3 m<sup>3</sup>/h; thành phần khí H<sub>2</sub> tại hai chế độ thử nghiệm 3 m<sup>3</sup>/h và 3,5 m<sup>3</sup>/h tương đương nhau với

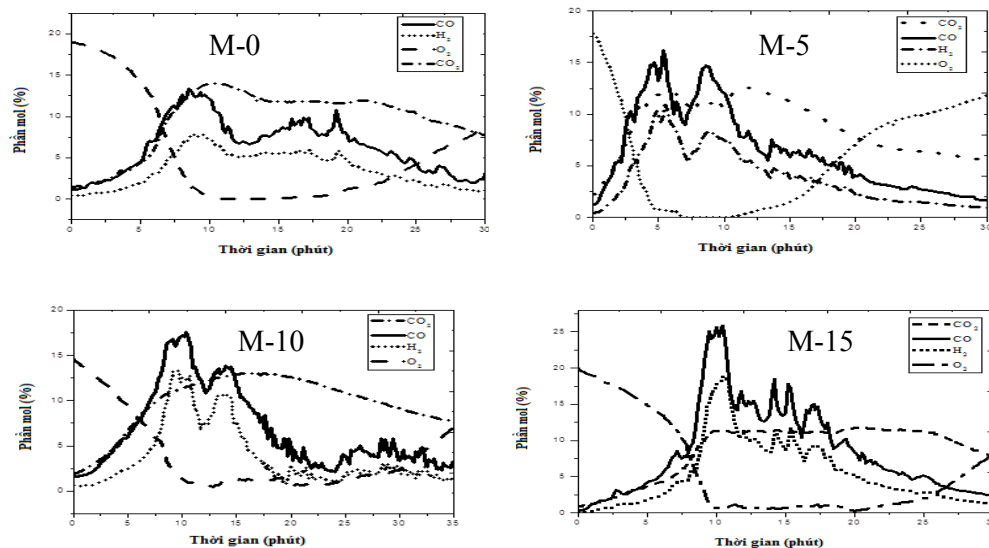
giá trị lần lượt là 7,16 % mol và 7,08 % mol. Lưu lượng tác nhân khí hóa 3 m<sup>3</sup>/h được chọn lựa để thực hiện các nghiên cứu thử nghiệm hoạt tính vật liệu xúc tác dolomite (Bảng 2, Hình 3).

#### Khảo sát hiệu ứng xúc tác của vật liệu khoáng dolomite

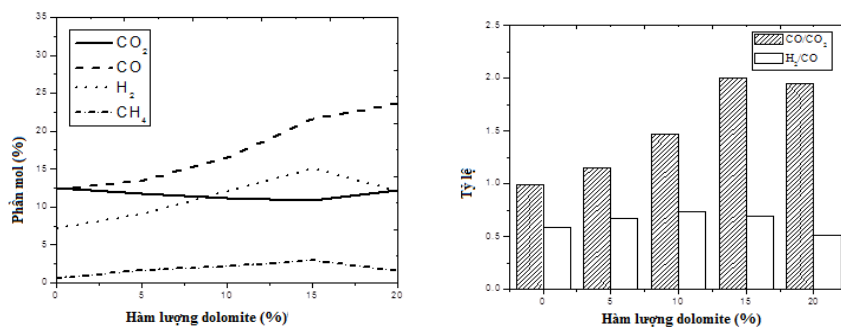
Việc khảo sát hiệu ứng xúc tác của vật liệu khoáng dolomite được tiến hành trong điều kiện chung của nghiên cứu với lưu lượng tác nhân không khí được chọn lựa tối ưu là 3 m<sup>3</sup>/h. Hàm lượng vật liệu khoáng dolomite dạng viên được sử dụng theo tỷ lệ với nguyên liệu trấu 5 %, 10 %, 15% và 20% khối lượng tương ứng với các ký hiệu M-0, M-5, M-10, M-15 và M-20. Kỹ thuật sử dụng xúc tác dựa theo phương pháp trộn lẫn với nguyên liệu trấu và được nạp vào lò khí hóa theo mẻ (Bảng 3).

**Bảng 3.** Điều kiện của các mẫu thí nghiệm để khảo sát hoạt tính xúc tác dolomite

Điều kiện	Mẫu				
	M-0	M-5	M-10	M-15	M-20
Khối lượng nguyên liệu trấu (kg)	1	1	1	1	1
Lưu lượng không khí (m <sup>3</sup> /h)	3	3	3	3	3
Vật liệu xúc tác	Không sử dụng	Dolomite	Dolomite	Dolomite	Dolomite
Phương pháp sử dụng xúc tác	-	Trộn lẫn	Trộn lẫn	Trộn lẫn	Trộn lẫn
Tỷ lệ xúc tác/ vật liệu (% khối lượng)	0	5	10	15	20



**Hình 4.** Sự thay đổi thành phần khí chính (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> và O<sub>2</sub>) của sản phẩm syngas trong các trường hợp thử nghiệm (M-0, M-5, M-10 và M-15) theo thời gian khí hóa

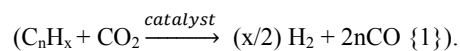


**Hình 5.** Sự thay đổi thành phần khí CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> và tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO trong sản phẩm khí syngas theo hàm lượng xúc tác sử dụng

Kết quả thử nghiệm cho thấy (Hình 4), khi có sử dụng xúc tác dolomite, thời điểm xuất hiện khí CO và H<sub>2</sub> và hàm lượng O<sub>2</sub> loại khí này trong sản phẩm syngas đạt mức tối đa xảy ra sớm hơn so với trường hợp không có xúc tác, đặc biệt là trong O<sub>2</sub> trường hợp xúc tác sử dụng với tỷ lệ 5% khối lượng, 10% khối lượng. Điều này có thể giải thích rằng, có thể do sự có mặt của xúc tác, các phản ứng xảy ra ở giai đoạn thứ cấp của quá trình xảy ra mãnh liệt và tức thời ngay sau khi giai đoạn cracking sơ cấp xảy ra dưới tác dụng của nhiệt. Quan sát sự thay đổi hàm lượng CO và H<sub>2</sub> trong sản phẩm khí syngas tạo thành thì trong trường hợp có sử dụng xúc tác, hàm lượng CO và H<sub>2</sub> trong syngas đều cao hơn so với trường hợp không sử dụng xúc tác. Tỷ lệ khí CO trong khí sản phẩm syngas tăng theo tỷ lệ của xúc tác sử dụng, trong khi đó, độ chọn lựa khí H<sub>2</sub> trong syngas cũng tăng khi tỷ lệ xúc tác sử dụng tăng từ 5% khối lượng, 10% khối lượng và 15% khối lượng so với nguyên liệu. Tuy nhiên, việc tiếp tục tăng tỷ lệ xúc tác sử dụng đến 20% khối lượng thì độ chọn lựa hay thành phần khí H<sub>2</sub> trong syngas giảm theo Hình 5.

Việc tăng CO khi có mặt của xúc tác dolomite phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đây [5-7], sự có mặt của các tâm base trên cơ sở các ion kim loại Ca và Mg của vật liệu dolomite, thực hiện xúc tác cho các phản ứng chuyển hóa các hydrocarbon là sản phẩm trung gian của quá trình cracking sơ cấp thành CO và H<sub>2</sub> theo phản ứng {1} và điều này hoàn toàn phù hợp với sự giảm tỷ lệ CO trong sản phẩm khí theo chiều tăng của tỷ lệ xúc tác sử dụng.

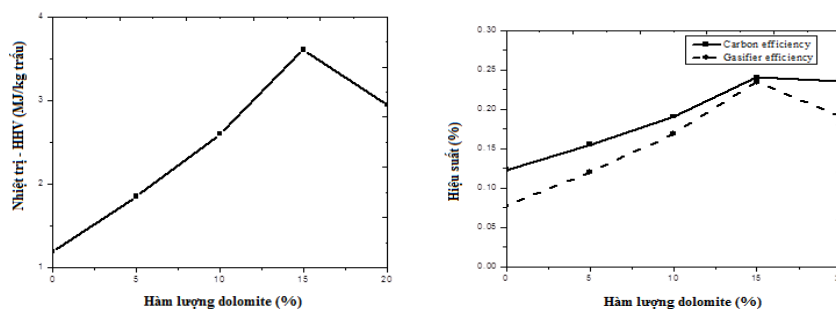
Tuy nhiên, khi tỷ lệ xúc tác sử dụng tăng đến 20% so với nguyên liệu trấu thì thành phần khí H<sub>2</sub> trong syngas có xu hướng giảm, điều này có thể được giải thích, sự giảm H<sub>2</sub> trong thành phần khí nhiên liệu có thể do sự bão hòa của các tâm base trên vật liệu dolomite làm ảnh hưởng đến các phản ứng khí hóa mà trong đó có tạo khí H<sub>2</sub>. Bên cạnh đó sự bão hòa các tâm base trong môi trường phản ứng cũng có thể làm giảm sự tăng của CO.



Tiếp tục nghiên cứu hiệu ứng xúc tác của vật liệu dolomite đến hiệu suất thu hồi sản phẩm, kết quả đo đạc và tính toán cho thấy, vật liệu khoáng dolomite hoàn toàn có hiệu ứng xúc tác mạnh đến hiệu suất của các sản phẩm thu hồi từ quá trình khí hóa. Tỷ lệ xúc tác sử dụng tăng, hiệu suất của sản phẩm khí tăng và đạt cực đại khi tỷ lệ xúc tác sử dụng là 15% khối lượng, theo Bảng 4. Hiệu suất tar và lỏng giảm mạnh so với trường hợp không có xúc tác và mức độ giảm khi tăng tỷ lệ xúc tác sử dụng tăng từ 5–15% khối lượng. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả liên quan đến hiệu suất thu hồi H<sub>2</sub> và CO. Cũng tương tự như trường hợp của khí H<sub>2</sub> và CO trong sản phẩm syngas, k tỷ lệ sử dụng xúc tác đạt 20% khối lượng, hiệu suất thu hồi khí có xu hướng giảm đồng thời hiệu suất sản phẩm lỏng và tar có xu hướng tăng, điều này cũng có thể được giải thích là khi tỷ lệ xúc tác sử dụng lớn, mật độ tâm base lớn, có thể đạt mức bão hòa và có thể cạnh tranh trực tiếp đến các phản ứng cracking mà xu hướng giảm hiệu suất thu hồi khí, tăng hiệu suất lỏng và tar.

**Bảng 4.** Thành phần khối lượng các pha với lượng xúc tác khác nhau

Sản phẩm	Ký hiệu mẫu thí nghiệm				
	M-0	M-5	M-10	M-15	M-20
Tro (% khối lượng)	16,85	15,14	14,63	<b>14,41</b>	14,45
Lỏng (% khối lượng)	23,08	17,41	14,42	<b>12,45</b>	14,55
Khí (% khối lượng)	55,1	64,66	67,58	<b>70,80</b>	68,14
Tar (% khối lượng)	4,35	2,79	3,37	<b>2,34</b>	2,86



**Hình 6.** Sự thay đổi nhiệt trị sản phẩm syngas, hiệu suất khí hóa và hiệu suất carbon theo hàm lượng xúc tác dolomite sử dụng

**Bảng 5.** Một số đặc trưng của của quá trình khí hóa và sản phẩm syngas theo sự thay đổi hàm lượng xúc tác dolomite sử dụng

Tham số	Ký hiệu mẫu thí nghiệm				
	M-0	M-5	M-10	M-15	M-20
CO/CO <sub>2</sub>	0,99	1,15	1,47	2,00	1,94
H <sub>2</sub> /CO	0,58	0,67	0,73	0,70	0,51
Nhiệt trị (MJ/kg)	<b>1,19</b>	<b>1,85</b>	<b>2,59</b>	<b>3,61</b>	<b>2,95</b>
Hiệu suất carbon	12,35	15,57	19,06	24,06	23,55
Hiệu suất khí hóa	7,76	12,02	16,90	23,45	19,18

Nghiên cứu phân tích kết quả thử nghiệm về hiệu ứng xúc tác của vật liệu dolomite đến nhiệt trị khí nhiên liệu syngas để đánh giá quá trình khí hóa, kết quả cho thấy, với tỷ lệ sử dụng vật liệu khoáng dolomite 15% khối lượng, nhiệt trị (HHV) của sản phẩm khí syngas đạt giá trị cực đại 3,61 (MJ/kg) và hiệu suất carbon, hiệu suất khí hóa tính toán trong trường hợp này cũng đạt giá trị tối đa và cao hơn nhiều so với trường hợp không sử dụng xúc tác (Bảng 5). Tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO của sản phẩm syngas trong các trường hợp có sử dụng dolomite làm xúc tác đều tăng mạnh so với trường hợp không sử dụng xúc tác. Và với tỷ lệ này, kết hợp các biện pháp làm sạch khí sản phẩm sau khí hóa, sản phẩm syngas hoàn toàn có thể sử dụng làm nhiên liệu cho máy phát điện khí (Hình 6).

## KẾT LUẬN

Nghiên cứu giải pháp cho việc giảm tar, tăng cường hiệu suất khí hóa, cải thiện chất lượng sản

phẩm khí syngas trong công nghệ khí hóa bằng việc sử dụng xúc tác dựa trên vật liệu khoáng dolomite đã được triển khai. Kết quả nghiên cứu ban đầu cho thấy, vật liệu khoáng dolomite tại Hà Nam, Việt Nam hoàn toàn có hoạt tính xúc tác cho quá trình khí hóa nguyên liệu trấu. Kết quả khoa học trong nghiên cứu này cũng phù hợp với các nghiên cứu trên thế giới về hiệu ứng xúc tác của vật liệu dolomite khi ứng dụng trong các phản ứng cracking cặn (tar). Việc sử dụng vật liệu khoáng dolomite bằng phương pháp pha trộn trong nghiên cứu cho phép tăng cường hiệu suất khí hóa cũng như hiệu suất thu hồi sản phẩm khí nhiên liệu, giảm hiệu suất tạo tar. Chất lượng nhiên liệu khí (nhiệt trị, độ sạch hay tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO) hoàn toàn đạt tiêu chuẩn để sử dụng cho máy phát điện khí. Ngoài ra, kết quả của nghiên cứu thử nghiệm một lần nữa khẳng định phương pháp trộn lẫn xúc tác với nguyên liệu trong kỹ thuật khí hóa tầng cố định, nhằm hỗ trợ hiệu ứng truyền nhiệt cho vật



liệu biomass khi đồ khối mà nhóm nghiên cứu đã triển khai trong nghiên cứu trước đây [10] là hoàn toàn dễ dàng và có thể thực hiện được. Kết quả nghiên cứu có giá trị khoa học cao trong việc từng bước tìm kiếm các giải pháp nhằm cải thiện, nâng cao hiệu suất khí hóa cũng như chất lượng sản

phẩm syngas khi đưa vào ứng dụng trong thực tiễn tại Việt Nam.

*Lời cảm ơn:* Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ chương trình đề tài Khoa học và Công nghệ của Sở Khoa học và Công nghệ Tp.HCM theo hợp đồng khoán nghiên cứu khoa học và phát triển công nghệ số 10/2015/HĐ-SKHCM

## Catalytic effect of dolomite in the gasification process productivity and the syngas product value of the updraft gasification technology of rice husk

- Huynh Quyen
- Hoang Minh Nam
- Tran Dinh Nhung
- Nguyen Viet Hung
- Ngo Ngoc Thuong

University of Technology, VNU-HCM

### ABSTRACT

*Improving the productivity of gasification process and its syngas product utility value has been carried out by applying the dolomite catalyst method. This research has been tested on pilot scale which is manufactured and installed based on the updraft gasification technology principle. Dolomite catalyst is mixed with rice husk. Research results showed that with 15 % w*

*dolomite catalyst used and gasified by air with 3 m<sup>3</sup>/h flow, the gasification productivity is improved up to 23.45 % compared with the case of without catalyst (7.76 %). The syngas productivity and its energy value is 67% and 3.36 MJ/Kg, respectively. The ratio of H<sub>2</sub> and CO of syngas product is also improved. The syngas product is similar to syngas standard which could be directly used for gas generator.*

**Keywords:** dolomite, gasification, updraft, rice husk

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. Asadullah, et al. Catalyst development for the gasification of biomass in the dual-bed gasifier, *Applied Catalysis A: General*, 255, 2, 169–180 (2003).
- [2]. D.Wang, W. Yuan, W.Ji, Effective syngas cleanup and reforming using Ni/ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Int. J. Agric. & Biol. Eng.*, 3, 2, 39–45, (2010).
- [3]. D.Wang, W. Yuan, W.Ji, Use of Biomass Hydrothermal conversion char as the ni catalyst support in benzene and gasification tar removal, *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 53, 3, 795–800 (2010).
- [4]. J. Li, et al, Hydrogen-rich gas production by air–steam gasification of rice husk using

- supported nano-NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 14, 7399–7404 (2010).
- [5]. J. Delgado, M.P. Aznar, J. Corella, Calcined dolomite, magnesite, and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed biomass gasifier with steam: life and usefulness, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 10, 3637–3643 (1996).
- [6]. J. Corella, et al, The Deactivation of Tar Cracking Stones (dolomites, Calcites, Magnesites) and of Commercial Methane Steam Reforming Catalysts in the Upgrading of the Exit Gas from Steam Fluidized Bed Gasifiers of Biomass and Organic Wastes, In: Calvin, H. Bartholomew and John, B. Butt, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 249–252 (1991).
- [7]. P.A. Simell, J.K. Leppalahti, E.A. Kurkela, Tar-decomposing activity of carbonate rocks under high CO<sub>2</sub> partial pressure, *Fuel*, 74, 6, 938–945 (1995).
- [8]. J. Corella, et al, Biomass gasification in fluidized bed: where to locate the dolomite to improve gasification, *Energy & Fuels*, 13, 6, 1122–1127 (1999).
- [9]. A. Orio, J. Corella, I. Narvaez, Performance of different dolomites on hot raw gas cleaning from biomass gasification with air, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3800–3808 (1997).
- [10]. Hoàng Minh Nam, Vũ Bá Minh, Huỳnh Quyền, Tổng hợp xúc tác trên cơ sở bentonite và ứng dụng cho sản xuất hydrogen từ nhiệt phân than bùn, *Tạp chí Hóa học*, 4AB51, 349–354 (2013).
- [11]. N. Salami, Gasification of Pine Wood Chips with Air-Steam in Fluidized Bed, BRNO University of Technology (2014).
- [12]. J. Heinimö, M. Junginger, Production and trading of biomass for energy—an overview of the global status, *Biomass and Bioenergy*, 33, 9, 1310–1320 (2009).