

# NHIỆT PHÂN PHÂN LỢN TRONG BUỒNG PHẢN ỨNG GHI CỐ ĐỊNH VÀ CHUYỂN HOÁ HẮC ÍN KHÍ ĐI QUA XÚC TÁC Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> VÀ HƠI NƯỚC Ở NHIỆT ĐỘ THẤP

PIG MANURE PYROLYSIS IN DUAL FIXED-BED REACTOR  
AND Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYTIC STEAM REFORMING TAR AT LOW TEMPERATURE

Lê Đức Dũng<sup>1,\*</sup>, Trần Văn Bấy<sup>2</sup>

DOI: <http://doi.org/10.57001/huieh5804.2024.218>

## TÓM TẮT

Bài báo nghiên cứu nhiệt phân mẫu phân lợn trong buồng nhiệt phân ghi cố định và chuyển hoá hắc ín (tar) khi đi qua lớp xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cố định, sự có mặt của hơi nước ở nhiệt độ thấp, nhằm giảm thiểu hàm lượng tar trong sản phẩm. Các thí nghiệm được thực hiện trên thiết bị nhiệt phân, khí hoá hai lớp cố định, lớp trên là lớp để mẫu thí nghiệm, lớp dưới là lớp để xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hơi nước làm tác nhân khí hoá đồng thời cho đi qua lớp xúc tác cùng với sản phẩm nhiệt phân ở dải nhiệt độ 500 ÷ 650°C. Sản phẩm khí sinh ra được thu thập toàn bộ trong túi khí, sau đó tiến hành phân tích thành phần khí trong mẫu bằng thiết bị sắc ký khí. Sự thay đổi thành phần khí phụ thuộc vào xúc tác, nhiệt độ lớp xúc tác, hơi nước, đã được so sánh và thấy được chất lượng khí tăng lên rõ rệt khi có mặt của xúc tác. Kết quả nghiên cứu thể hiện chất xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có tính hoạt hoá cao, đóng vai trò quan trọng trong việc chuyển hoá tar từ phân lợn ở nhiệt độ thấp 650°C

**Từ khóa:** Nhiệt phân, sinh khối, xúc tác, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, khí hóa hơi nước, tar.

## ABSTRACT

In this article studies the pyrolysis of pig manure samples in a dual fixed-bed reactor and catalytic steam tar reforming during syngas goes through Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst layer with steam at at low temperatures. The product gas quality had been enhanced which were investigated. The experiments were conducted on a dual fixed-bed gasification pyrolyzer, the upper is sample layer, the lower layer is Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Water steam is introduced to catalyst layer with syngas which works as the gasification agent at the temperature range of 500 to 650°C. The gas samples were collected and then analyzed for gas composition using gas chromatography (GC). The changes in gas composition depended on the catalyst, catalyst bed temperature, and steam, which were highlighted. The research results showed that the Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst exhibited strong activity for tar conversion at temperatures of 650°C

**Keywords:** Pyrolysis, biomass, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, steam gasification, tar.

<sup>1</sup>Trường Cơ khí, Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Cơ khí, Trường Đại học Giao thông vận tải

\*Email: dung.leduc@hust.edu.vn

Ngày nhận bài: 05/5/2024

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/6/2024

Ngày chấp nhận đăng: 25/6/2024

## 1. GIỚI THIỆU

Để sản xuất năng lượng sạch, hiệu quả từ sinh khối, giảm phát thải CO<sub>2</sub>, việc sử dụng đa dạng hóa nguồn năng lượng sạch đang được toàn thế giới quan tâm đặc biệt, trong đó năng lượng từ sinh khối có thể đáp ứng một phần quan trọng cho tương lai. Ở đây sinh khối được hiểu là các hợp chất hữu cơ, chủ yếu từ lâm nghiệp (cành, cây, củi gỗ, mùn cưa), phụ phẩm nông nghiệp (rơm rạ, trấu, phân động vật) [1].

Để sử dụng sinh khối hiệu quả, công nghệ khí hóa có khả năng thay thế các công nghệ cũ như đốt cháy trực tiếp. Tuy nhiên, vấn đề hình thành của tar trong quá trình nhiệt phân và khí hoá sinh khối vẫn chưa được giải quyết triệt để. Ở đây tar được hiểu là hỗn hợp phức tạp của các hydro các bon cao phân tử, khái niệm tar này có nhiều định nghĩa, trong Hội nghị bàn về quy ước về phương pháp đo tar giữa các tổ chức EU, IEA, US-DOE tổ chức tại Brussels của Bỉ năm 1998, đã có nhiều nhà khoa học đầu ngành đã đồng ý định nghĩa về tar là tất cả các hỗn hợp hữu cơ có khối lượng phân tử lớn hơn benzene [2]. Ngoài định nghĩa chung về tar, còn có định nghĩa chi tiết hơn như tar sơ cấp, thứ cấp, dựa vào khối lượng phân tử của chúng. Do đặc tính dễ đông đặc của tar trên các bề mặt vật có nhiệt độ thấp cho nên nó liên quan đến nhiều vấn đề hồng học, giảm hiệu suất của các thiết bị khí tiêu thụ sản phẩm khí như máy nén khí trong tuabin khí, hay động cơ đốt trong. Chính vì thế, hầu hết các ứng dụng yêu cầu phải khử tar, bụi trước khi cung cấp cho các thiết bị tiêu thụ khí [3].

Có nhiều phương pháp khử tar trong sản phẩm khí hoá, trong đó phương pháp xúc tác được coi là giải pháp có triển vọng nhất để giải quyết vấn đề bám bẩn của tar [4-7]. Việc khử tar bằng xúc tác là một trong những lựa chọn được nhiều nhà khoa học quan tâm theo quan điểm lợi về năng lượng, vì tiến hành khí hóa ở nhiệt độ thấp ta cần cấp nhiệt cho quá trình nhiệt phân ít hơn so với khí hoá ở nhiệt độ cao. Một số chất xúc tác có chứa Ni đã được sử dụng như Ni-char [8], Ni-CaO-C [9] đã cho thấy hiệu quả của việc khử tar

và làm tăng sản lượng khí tổng hợp. Ngoài ra, hệ thống vận hành dễ dàng, an toàn hơn ở nhiệt độ thấp.

Vấn đề giảm tính hoạt hoá của chất xúc tác do sự bám bẩn của cốc lên bề mặt chất xúc tác vẫn là mối quan tâm lớn. Trong nghiên cứu này, hơi nước đã được cấp vào cùng sản phẩm nhiệt phân đi qua lớp xúc tác để giải quyết một phần vấn đề bám cốc trên bề mặt xúc tác [10].

Trong nghiên cứu này, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được sử dụng làm chất xúc tác để khử tar hình thành từ việc nhiệt phân mẫu phân lợn ở các điều kiện vận hành khác nhau như nhiệt độ, có và không có hơi nước, có chất xúc tác và không có chất xúc tác.

## 2. THÍ NGHIỆM

### 2.1. Chuẩn bị mẫu thí nghiệm

Mẫu phân lợn được dùng làm mẫu thí nghiệm, mẫu được sấy khô tán nhỏ đến đường kính hạt nhỏ hơn 500µm, được thể hiện trên hình 1. Đặc tính của mẫu được trình bày trong bảng 1.

Chất xúc tác dùng trong thí nghiệm là Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tỷ lệ về khối lượng niken trong đó là 20%, cỡ hạt từ 500 đến 1000µm. Tổng diện tích bề mặt thoáng (BET) chất xúc tác là 570m<sup>2</sup>/g. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được điều chế bằng phương pháp trao đổi ion với dung dịch niken nitrat hexahydrat. Sau đó được sấy khô ở nhiệt độ 107°C trong 12h. Hình ảnh của chất xúc tác được trình bày trên hình 2.



Hình 1. Mẫu phân lợn (khô)



Hình 2. Chất xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

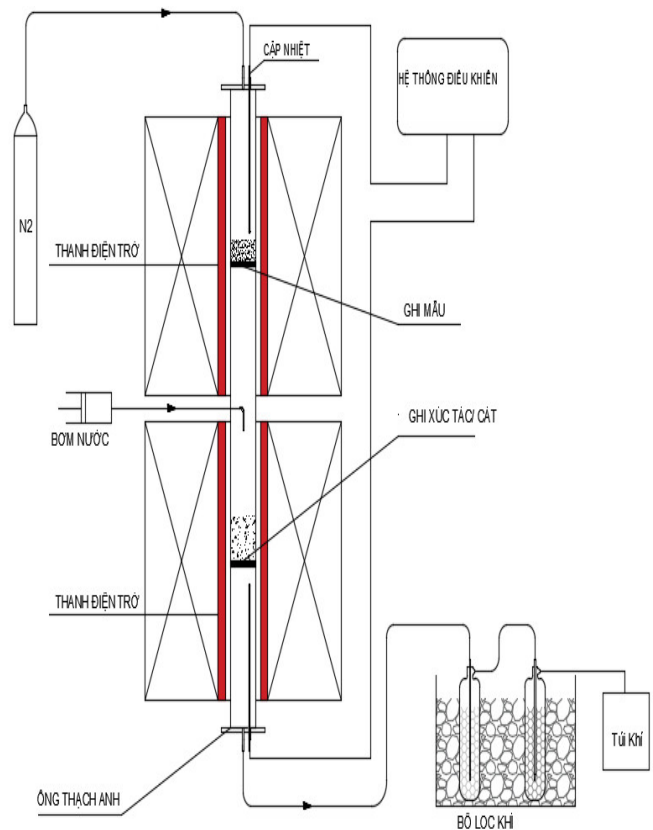
Bảng 1. Đặc tính mẫu phân lợn (mẫu được sấy khô trong 1 giờ ở 107 °C)

Thành phần khối lượng mẫu khô (wt%, db)	Chất bốc	Cacbon cố định	Tro		
	64,6	14,0	21,4		
Thành phần hóa học (wt%, daf)	C	H	O	N	S
	55,5	7,9	25,2	9,4	1,4

### 2.2. Thiết bị thí nghiệm

Sơ đồ nguyên lý cấu tạo của hệ thống khí hoá hai lớp cốc định được trình bày trên hình 3. Các bộ phận chính của hệ thống bao gồm: Bể nhiệt phân là một ống hình trụ trong suốt chịu nhiệt cao có đường kính trong 2cm, có chiều cao 800mm, bên trong được thiết kế 2 khay cốc định và đặt 2 cặp nhiệt tại vị trí hai khay. Nhiên liệu đặt ở khay phía trên, khay phía dưới là lớp xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hoặc cát; Bình khí Nitơ được cấp từ trên xuống; hơi nước được cấp phía dưới thông qua bơm với lưu lượng 1,5µl/phút đi qua lớp xúc tác hoặc cát; hệ thống làm sạch sản phẩm khí là bể thủy tinh chứa hạt thủy tinh ngâm trong thùng nước đá để làm loại bỏ tar còn lại; bộ phận lấy mẫu là một túi khí lắp đặt sau thiết bị lấy mẫu đảm bảo khí khô và sạch tar. Cả hai bộ phận này đặt ở phía dưới hệ thống.

Trong quá trình thí nghiệm, 1g mẫu được gia nhiệt ở tốc độ 10°C/phút cho đến 900°C. Lớp xúc tác/cát 5g đã được gia nhiệt trước đó ở nhiệt độ từ 500 đến 650°C, tùy vào điều kiện thí nghiệm. Sản phẩm khí sau khi qua lớp cát/ xúc tác được đi qua bộ lọc khí để tách tar khỏi sản phẩm khí, sau đó chứa trong các túi khí đã hút chân không. Sản phẩm khí này được phân tích trong máy sắc ký khí 900 Micro GC.



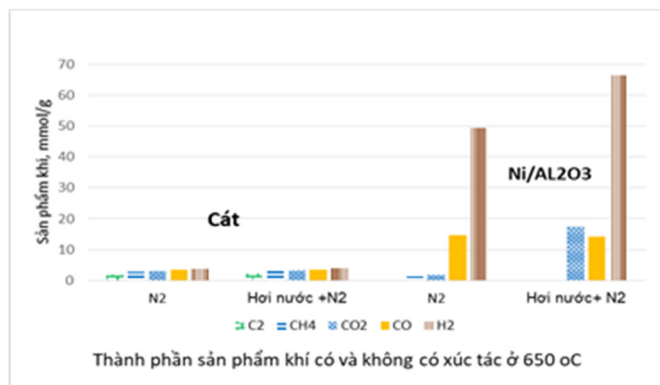


Hình 3. Sơ đồ nguyên lý làm việc và hình ảnh thiết bị thí nghiệm

### 3. KẾT QUẢ

#### 3.1. Ảnh hưởng của xúc tác

Hình 4 trình bày ảnh hưởng của xúc tác và hơi nước đến thành phần khí và chuyển hóa cacbon trong quá trình nhiệt phân. Có thể thấy rõ ràng rằng, trong cùng điều kiện nhiệt phân ở nhiệt độ 900°C, tổng hàm lượng khí hữu ích trong sản phẩm tăng lên rõ rệt khi có mặt của xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Đối với trường hợp sử dụng xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> không có hơi nước, tổng hàm lượng khí hữu ích tăng khoảng 4,2 lần so với trường hợp dùng cát. Trong khi đó, đối với trường hợp sử dụng đồng thời xúc tác và hơi nước, hàm lượng khí hữu ích tăng lên khoảng 6,4 lần so với trường hợp dùng cát.



Hình 4. Ảnh hưởng của xúc tác và hơi nước đến thành phần và năng suất khí sản phẩm

Trong trường hợp sản phẩm nhiệt phân đi qua lớp cát, hàm lượng H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> sinh ra trong quá trình nhiệt phân tương đối thấp tương ứng 3,67; 3,45 và 3,06mmol/g. Từ đó có thể thấy rằng, hàm lượng tar hình thành tương đối nhiều. Ngược lại đối với trường hợp sản phẩm nhiệt phân đi qua lớp sử dụng xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hàm lượng H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> lần lượt

là 49,34; 14,66 và 1,76mmol/g khi không có hơi nước. Khi sản phẩm nhiệt phân đi qua xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, có mặt của hơi nước thì dễ dàng xảy ra các phản ứng chuyển hoá ngay ở nhiệt độ tương đối thấp (550 ÷ 650°C) như sau [4, 7, 10]:



Phản ứng giữa CO và H<sub>2</sub>O (Water-gas shift reaction)



Trong trường hợp bổ sung thêm hơi nước, hàm lượng H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> lần lượt là 66,34; 14,2 và 17,38mmol/g. Như vậy, hàm lượng H<sub>2</sub> sau quá trình khí hóa tăng 13,5 lần và 18 lần tương ứng với trường hợp không có hơi nước và có hơi nước. Ngoài ra, hàm lượng khí CO cũng tăng lên đáng kể trong trường hợp sử dụng xúc tác so với trường hợp sử dụng cát. Hàm lượng khí CO tăng lên 4,5 lần và 4 lần tương ứng với trường hợp không có hơi nước và có hơi nước. Dựa vào kết quả trên chúng ta có thể kết luận rằng tính hoạt hoá của xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong việc chuyển hóa tar của quá trình nhiệt phân tương đối cao, cho nên có thể ứng dụng chất xúc tác này trong công nghệ nhiệt phân/khí hóa tiên tiến để tạo ra khí có chất lượng cao đặc biệt là khí giàu hàm lượng hydro.

Hình 5 minh họa sản phẩm lỏng sau quá trình khí hóa hơi nước. Tuy chưa phân tích thành phần các loại chất hữu cơ trong tar, nhưng hình 5 là các hình ảnh của các bể tar thứ cấp, có màu sắc khác nhau tạo nên bởi hàm lượng tar bị ngưng lại. Trong trường hợp dùng cát ở hình 5 (a) cho thấy rằng một lượng lớn tar bám vào bình bể tar trong khi đó trường hợp 5 (b) không thấy xuất hiện tar ở cấp ở cùng điều kiện nhiệt độ khí hoá 650°C. Trong trường hợp a và b là hình ảnh chụp trong điều kiện khí hoá không xúc tác và có sự tham gia của xúc tác ở các điều kiện thí nghiệm giống nhau. Rõ ràng ta thấy lượng tar bám trên bình bể tar giảm khi có xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



(a)

(b)

Hình 5. Hình ảnh bể tar có và không có chất xúc tác

(a) Không dùng xúc tác; (b) Dùng xúc tác

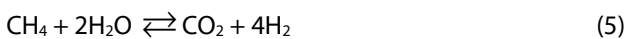
#### 3.2. Ảnh hưởng của hơi nước

Sự ảnh hưởng của hơi nước đến quá trình chuyển hóa tar trong quá trình nhiệt phân được trình bày trong hình 4. Tổng lưu lượng khí (N<sub>2</sub> + hơi nước) được giữ như nhau trong các



trường hợp thí nghiệm để đảm bảo thời gian lưu của khí trong lớp cát/xúc tác là như nhau. Có thể nhận thấy rằng sự có mặt của hơi nước trong trường hợp sử dụng xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có ảnh hưởng đáng kể đến sự hình thành và sản lượng của khí hữu ích trong quá trình nhiệt phân. Hàm lượng H<sub>2</sub> trong hỗn hợp sản phẩm tăng gấp 1,5 lần so với không dung hơi nước và hầu hết tar sinh ra trong quá trình nhiệt phân đã được chuyển hóa. Hàm lượng CO và CH<sub>4</sub> giảm khi có sự tham gia của hơi nước do phản ứng chuyển hóa hơi nước của CH<sub>4</sub> và phản ứng chuyển dịch nước khí (water-gas shift) của CO. Đặc biệt phản ứng water-gas shift của CO làm tăng tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO trong khí sản phẩm. Điều đó chứng tỏ hơi nước là một nhân tố đóng vai trò quan trọng trong quá trình sinh khí giàu hydro ở nhiệt độ tương đối thấp 650°C. Quá trình chuyển hóa của CH<sub>4</sub> và CO với hơi nước trong lớp xúc tác được biểu diễn bằng các phản ứng dưới đây [7]:

Phản ứng chuyển hóa CH<sub>4</sub>:

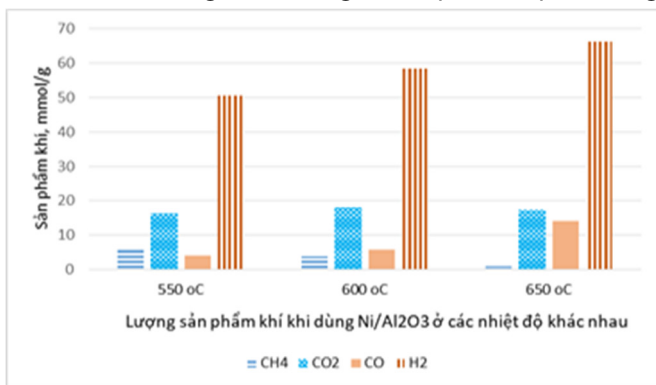


Phản ứng water-gas shift:



### 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ lớp xúc tác

Hình 6 cho thấy ảnh hưởng của nhiệt độ lớp xúc tác đến sự chuyển đổi của cacbon trong điều kiện có hơi nước. Tổng lưu lượng khí (N<sub>2</sub> + hơi nước) được giữ như nhau trong các trường hợp thí nghiệm để đảm bảo thời gian lưu của khí trong lớp cát/xúc tác là như nhau. Khoảng trống phía trên của mỗi cột được coi là thành phần các bon trong tar. Có thể nhận thấy rõ ràng rằng hàm lượng tar giảm dần khi nhiệt độ lớp xúc tác tăng dần từ 500 đến 650°C. Hầu hết tar bị phân huỷ và tạo thành khí có ích ở nhiệt độ lớn hơn 550°C. Điều đó cho thấy, nhiệt độ cao góp phần giải phóng chất bốc nhiều hơn, thúc đẩy quá trình cracking và chuyển hóa tar dẫn đến hàm lượng khí H<sub>2</sub> trong hỗn hợp khí sản phẩm tăng.



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ xúc tác đến thành phần và năng suất khí sản phẩm

### 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này trình bày quá trình chuyển hóa tar của quá trình nhiệt phân trong điều kiện có mặt của hơi nước và xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở nhiệt độ thấp. Một số kết luận thu được trong nghiên cứu này như sau:

- Xúc tác Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có tính hoạt hóa cao trong việc chuyển hóa tar của quá trình nhiệt phân.
- Sự có mặt của hơi nước giúp tăng đáng kể tổng hàm lượng khí hữu ích và đặc biệt là tăng hàm lượng H<sub>2</sub> và giảm lượng tar trong sản phẩm.
- Nhiệt độ có ảnh hưởng đáng kể đến việc chuyển hóa tar. Nhiệt độ cao thúc đẩy quá trình cracking và chuyển hóa tar dẫn đến hàm lượng khí H<sub>2</sub> trong hỗn hợp khí sản phẩm tăng.

### LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành nghiên cứu này, nhóm tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ của Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua đề tài nhiệm vụ nghị định thư có mã số NĐT.94.CHN/20.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. T. Bridgwater, "Biomass for energy," *J. Sci. Food Agric.*, 86, 12, 1755-1768, 2006. doi: 10.1002/jsfa.2605.
- [2]. T. Nordgreen, T. Liliedahl, K. Sjoström, "Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass," *Fuel*, 85, 5-6, 689-694, 2006. doi: 10.1016/j.fuel.2005.08.026.
- [3]. R. Zhang, R. C. Brown, A. Suby, K. Cumber, "Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas," *Energy Convers. Manag.*, 45, 7-8, 995-1014, 2004. doi: 10.1016/j.enconman.2003.08.016.
- [4]. L. Duc, K. Morishita, T. Takar, "Catalytic Decomposition of Biomass Tars at Low-Temperature," in *Biomass Now - Sustainable Growth and Use*, InTech, 2013.
- [5]. C. Pfeifer, H. Hofbauer, "Development of catalytic tar decomposition downstream from a dual fluidized bed biomass steam gasifier," *Powder Technol.*, 180, 1-2, 9-16, 2008. doi: 10.1016/j.powtec.2007.03.008.
- [6]. D. D. Le, X. Xiao, K. Morishita, T. Takarada, "Biomass Gasification Using Nickel Loaded Brown Coal Char in Fluidized Bed Gasifier at Relatively Low Temperature," *J. Chem. Eng. Japan*, 42, 1, 51-57, 2009. doi: 10.1252/jcej.08we218.
- [7]. D. D. Le, X. Xiao, K. Morishita, L. Li, T. Takarada, "Development of a Ni-Loaded Brown Coal Char Catalyst for Fluidized Bed Biomass Gasification at Low Reaction Temperatures," *J. Chem. Eng. Japan*, 43, 5, 443-450, 2010. doi: 10.1252/jcej.09we195.
- [8]. M. Hu, M. Laghari, B. Cui, B. Xiao, B. Zhang, D. Guo, "Catalytic cracking of biomass tar over char supported nickel catalyst," *Energy*, 145, 228-237, 2018. doi: 10.1016/j.energy.2017.12.096.
- [9]. Y. Chai, N. Gao, M. Wang, C. Wu, "H<sub>2</sub> production from co-pyrolysis/gasification of waste plastics and biomass under novel catalyst Ni-CaO-C," *Chem. Eng. J.*, 382, 122947, 2020. doi: 10.1016/j.cej.2019.122947.
- [10]. Le Duc Dung, Takayuki Takarada, "Removal of soot (tar) with catalyst and steam in a fluidized bed gasification chamber," *Journal of Science and Technology - Technical Universities*, 80, 124-128, 2011.

### AUTHORS INFORMATION

Le Duc Dzung<sup>1</sup>, Tran Van Bay<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Mechanical Engineering, Hanoi University of Technology, Vietnam

<sup>2</sup>Faculty of Mechanical Engineering, University of Transport and Communications, Vietnam