

KHÍ HÓA SINH KHỐI: TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT XÚC TÁC ĐẾN QUÁ TRÌNH CHUYỂN HÓA HẮC IN

BIOMASS GASIFICATION: OVERVIEW OF STUDIES ON THE EFFECT OF CATALYST ON THE TAR CONVERSION PROCESS

Trần Văn Bấy, Trương Minh Thắng*

Khoa Cơ khí, Trường Đại học Giao thông vận tải

*Email: tmthang_ktn@utc.edu.vn

TÓM TẮT

Sinh khối trước đây có thể coi là chất thải trong quá trình chế biến các sản phẩm công nghiệp và nông nghiệp. Chất thải này chủ yếu thải ra môi trường hoặc được sử dụng cho một số mục đích đơn giản. Nhưng hiện nay, chất thải này có thể coi là sản phẩm phụ trong quá trình chế biến bởi nó được sử dụng vào nhiều mục đích khác nhau. Cụ thể, trong lĩnh vực sản xuất năng lượng, các phụ phẩm này được dùng làm nhiên liệu cho quá trình nhiệt phân, khí hóa hoặc đốt trực tiếp để sản xuất năng lượng ở quy mô vừa và nhỏ. Khí hóa là công nghệ tiên tiến để sản xuất ra khí nhân tạo có các đặc tính đạt yêu cầu nhiệt trị, độ sạch nhất định để ứng dụng cho các chu trình tuabin khí, thay thế khí hóa lỏng cho các lò nung gốm sứ. Tuy nhiên trong quá trình chất lượng cao hiện nay còn là dấu hỏi. Tuy nhiên, trong quá trình khí hóa luôn tạo ra hắc ín (tar). Đó là một chất lỏng dính, nhớt nháp, chúng luôn bám vào các thiết bị trao đổi nhiệt gây tắc nghẽn đường ống và làm giảm hiệu quả trao đổi. Vì vậy, việc loại bỏ tar ra khỏi thành phần sản phẩm khí là hết sức cần thiết. Có rất nhiều phương pháp loại bỏ tar, trong đó phương pháp sử dụng chất xúc tác là được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm và nghiên cứu. Bài báo này tổng hợp một số nghiên cứu về hiệu quả chất xúc tác để chuyển hóa tar trong khí hóa sinh khối và các kết quả cụ thể.

Từ khóa: Khí hóa; Chất xúc tác; Sinh khối; Hắc ín.

ABSTRACT

Biomass can be considered as waste in the process of processing industrial and agricultural products. This waste is mainly discharged into the environment or used for some simple purposes. But now, this waste can be considered as a by-product in the processing process because it is used for many different purposes. Specifically, in the field of energy production, these by-products are used as fuel for pyrolysis, gasification or direct combustion to produce energy on a small and medium scale. Gasification is an advanced technology to produce artificial gas with properties that meet the requirements of calorific value and certain cleanliness for application in gas turbine cycles, replacing liquefied gas for ceramic kilns. However, the current high quality is still a question mark. However, in the gasification process, tar is always created. It is a sticky, viscous liquid that always sticks to heat exchange equipment, causing blockage of pipes and reducing exchange efficiency. Therefore, removing tar from the gas product is extremely necessary. There are many methods to remove tar, in which the method of using catalysts is of interest and research to many researchers. This paper summarizes some studies on the efficiency of catalysts for tar conversion in biomass gasification and the specific results.

Keywords: Gasification; Catalyst; Biomass; Tar.



1. GIỚI THIỆU

Sinh khối là một thuật ngữ dùng để mô tả tất cả các vật chất có nguồn gốc từ sinh học mà có thể được sử dụng như một nguồn năng lượng hoặc do các thành phần hóa học của nó cho sử dụng làm nhiên liệu hay cho quá trình sản xuất công nghiệp [1]. Sinh khối bao gồm tất cả các phụ phẩm nông lâm nghiệp như cây cối, gỗ, rơm rạ, cỏ rác hay sản phẩm phụ từ các ngành công nghiệp khác như chế biến lương thực, thực phẩm, sản xuất gỗ, giấy hoặc các chất thải rắn trong xử lý môi trường. Bên cạnh một lượng nhỏ pectin, protein alkaloid, v.v., sinh khối chủ yếu bao gồm hemicellulose, cellulose và lignin [2]. Hàm lượng hemicellulose, cellulose và lignin phụ thuộc vào loại sinh khối, độ tuổi, vùng miền... Cụ thể như sau: cellulose (40-50%), hemicellulose (20-40%) và lignin (20-30%) [3].

Thành phần nguyên tố chủ yếu trong sinh khối gồm có carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (H) và oxygen (O). Ngoài các thành phần trên, trong sinh khối còn tìm thấy vài nguyên tố khác như lưu huỳnh (S), một số kim loại kiềm, kiềm thổ...

Khí hóa sinh khối là một công nghệ để sản xuất năng lượng tái tạo nhờ tận dụng được nguồn nguyên liệu sinh khối sẵn có tại nhiều quốc gia, trong đó có Việt Nam. Khí hóa sinh khối là một quá trình chuyển đổi nhiệt hóa học, biến sinh khối thành một loại khí giàu CO và H₂ được gọi là khí tổng hợp (syngas). Syngas cung cấp nhiều ứng dụng khác nhau như sản xuất nhiệt, điện hoặc nhiên liệu sinh học [4]. Quá trình khí hóa gồm có các giai đoạn: sấy khô, nhiệt phân, oxy hóa/cracking các chất bay hơi và khí hóa than. Sinh khối được gia nhiệt trước, sau đó chịu sự phân rã do nhiệt phân. Sản phẩm thu được (như khí, chất rắn và chất

lỏng) phản ứng với nhau và với cả chất khí hóa để hình thành sản phẩm cuối cùng của quá trình khí hóa [5]. Vấn đề đặt ra khi khí hóa là chất lượng, sản lượng của khí thu được.

Các đặc tính của sinh khối được hình thành từ đặc điểm nội tại của sinh khối, điều kiện thời tiết và đặc biệt là vị trí địa lý, giống cây trồng. Tuy nhiên, trong quá trình khí hóa luôn tạo ra hắc ín (tar). Tar là hỗn hợp phức tạp của các hydrocarbon. Đó là một chất lỏng dính, nhớt nháp, chúng luôn bám vào các thiết bị trao đổi nhiệt gây tắc nghẽn đường ống và làm giảm hiệu quả trao đổi nhiệt. Việc loại bỏ tar ra khỏi syngas là hết sức cần thiết. Có nhiều phương pháp loại bỏ tar như sử dụng hệ thống bám lớp cố định, hay dùng chất xúc tác. Quá trình xúc tác là quá trình làm thay đổi tốc độ của một phản ứng hóa học của một hay nhiều chất phản ứng, nhờ vào sự tham gia của một chất thêm vào gọi là chất xúc tác. Không giống các chất phản ứng khác trong phản ứng hóa học, một chất xúc tác không bị mất đi trong quá trình phản ứng. Với một chất xúc tác, cần ít năng lượng giải phóng hơn để đạt được trạng thái trung gian, nhưng tổng năng lượng giải phóng từ chất phản ứng sang chất tạo thành không đổi. Nó giúp tăng tốc độ phản ứng hóa học lên nhiều lần, từ hàng chục lần hay hàng trăm lần, nên rút ngắn được thời gian, tăng cao hiệu suất sản xuất.

2. SINH KHỐI VÀ CƠ SỞ NGHIÊN CỨU

2.1. Tiềm năng sinh khối ở Việt Nam

Việt Nam là nước nông, lâm nghiệp, diện tích trồng rừng, các cây nông nghiệp và công nghiệp rất lớn và đa dạng: lúa ngô khoai sắn, gỗ, cà phê, điều, mía... Vì vậy, hàng năm lượng sinh khối từ các loại cây trên là rất lớn như rơm, trấu, bã mía, vỏ cà phê, vỏ hạt điều,

mùn cưa, cành cây, thân cây ngô... Sinh khối ở Việt Nam trải rộng trên mọi miền đất nước, từ miền núi phía Bắc đến tận đồng bằng sông Cửu Long. Điều này hết sức thuận lợi cho việc khai

thác và sử dụng năng lượng sinh khối. Theo Tổng cục Thống kê [6], sản lượng các loại sinh khối ở Việt Nam năm 2019 được cho trong bảng 1.

Bảng 1. Sản lượng sinh khối ở Việt Nam

STT	Sản phẩm	Sản lượng (ngàn tấn)	Tỷ lệ phụ phẩm	Phụ phẩm (ngàn tấn)
1	Mía/Bã mía	15269	0.25 - 0.3	4198.5 ± 381.7
2	Điều/Vỏ điều	284	0.66 - 0.68	190 ± 3
3	Cà phê/Vỏ cà phê	1679	0.12 - 0.15	226.5 ± 25.5
4	Lạc/Vỏ lạc	439	0.25 - 0.3	121 ± 11
6	Lúa/Vỏ trấu	43442	0.22 - 0.3	11294.5 ± 1737.5
7	Lúa/Rom		0.7 - 1.4	45614 ± 15205
8	Ngô/Phụ phẩm ngô	4757	0.8 - 0.82	3853.5 ± 47.5
9	Mắc ca/Vỏ mắc ca	6.57	0.6 - 0.75	4.5 ± 0.6
10	Sắn/Thân sắn	10105	0.5	5052
11	Sắn/Bã sắn		0.1 - 0.15	1263.5 ± 252.5

Từ bảng 1 có thể thấy sự dồi dào và đa dạng về các loại phụ phẩm nông nghiệp ở Việt Nam. Trong đó, chiếm tỷ lệ lớn nhất là các sản phẩm từ ngô/phụ phẩm ngô và lúa/vỏ trấu/rom... Đây cũng là các sản phẩm chủ lực và là thế mạnh trong nhiều năm của nước ta.

2.2. Tiềm năng năng lượng sinh khối trên thế giới

Theo tổng hợp của Báo Năng lượng Việt Nam, nguồn tài nguyên sinh khối trên thế giới là rất lớn [7]. Cụ thể, tổng khối lượng vật chất sống (bao gồm cả độ ẩm) là 2.000 tỷ tấn; tổng khối lượng thực vật trên đất liền: 1.800 tỷ tấn; tổng khối lượng rừng: 1.600 tỷ tấn; tăng trưởng sinh khối hàng năm: 400 tỷ tấn/năm; lưu trữ năng lượng của sinh khối trên mặt đất: 3000 EJ/năm (tương đương với 95 TW).

Như vậy, lượng sinh khối được tái tạo hàng năm đã gấp hàng chục lần tổng sản lượng

khai thác của nhiên liệu hóa thạch (không tái tạo). Còn về mức độ sử dụng sinh khối: Công nghệ hiện tại mới chỉ cho phép sử dụng hơn 1,8% sinh khối được tái tạo.

2.3. Tar và sự hình thành tar

Quá trình khí hóa không chỉ sinh ra các thành phần khí có ích mà còn sinh ra một số chất không mong muốn. Khí thành phẩm từ quá trình khí hóa bao gồm các khí có thể cháy được như CO , H_2 , CH_4 , C_2H_x , C_3H_x và các chất không mong muốn gây ô nhiễm môi trường, chúng là những chất không cháy được như tar, chất tro như CO_2 , H_2O , tro, bụi, kim loại... Các chất này cần được hạn chế tối thiểu hoặc loại bỏ. Mục tiêu của quá trình khí hóa là tạo ra hỗn hợp khí sạch, có nhiệt trị cao để sử dụng cho các ứng dụng khác nhau như phát điện, dầu, xăng sinh học, tổng hợp hóa chất... [1]. Một trong những chất cần loại bỏ nhất của sản phẩm khí là tar. Tar là hỗn hợp phức tạp của các hydrocarbon

có thể ngưng tụ được. Chúng bao gồm các hợp chất hydrocarbon thơm 1 đến 5 vòng với các hydrocarbon chứa oxy và hỗn hợp của các poly hydrocarbon thơm có phân tử lượng lớn [8]. Tar được hình thành trong vùng nhiệt phân. Trong quá trình khí hóa, hàm lượng tar có thể đạt 7-8 % sản phẩm khí và tùy từng loại sinh khối và điều kiện khí hóa. Tar chứa lượng chủ yếu poly aromatic hydrocarbons (PAH) 25%, Naphthalenes 40%, Aromatic compounds 28% [9]. Thành phần này cũng phụ thuộc vào từng loại sinh khối, điều kiện khi hóa như nhiệt độ, chất xúc tác cho khí hóa (CO_2 , H_2O ...). Tar trong hệ thống khí hóa gây tắc đường ống, có thể hình thành cốc... Vì tar là các hydrocarbon nên thành phần của chúng chủ yếu là carbon và hydro. Vì vậy, hoàn toàn có thể chuyển hóa tar thành các khí thành phần như H_2 , CH_4 , CO . Chính vì vậy, việc nghiên cứu làm giảm hàm lượng tar có trong thành phần khí là vô cùng cần thiết. Dưới đây là một số phương pháp được sử dụng để loại bỏ hoặc làm giảm hàm lượng tar trong sản phẩm sau khí hóa.

2.4. Phương pháp xử lý tar

2.4.1. Sử dụng hệ thống bám lớp cố định

Cho hỗn hợp khí có chứa tar đi qua hệ thống hút bám dính lớp cố định được giữ lại bằng sự hấp thụ các thành phần tar có điểm sôi cao bởi chất hấp thụ như cacbon hoạt tính.

2.4.2. Công nghệ xử lý nhiệt

Phương pháp này dựa trên quá trình oxy hóa một phần sản phẩm khí chứa tar được đặt sau lò khí hóa. Như vậy, quá trình này làm giảm nhiệt lượng của hỗn hợp khí trong quá trình chuyển đổi tar.

2.4.3. Chất xúc tác

Quá trình xúc tác là quá trình làm thay đổi tốc độ của một phản ứng hóa học của một hay nhiều chất phản ứng, nhờ vào sự tham gia của một chất thêm vào gọi là chất xúc tác. Không giống các chất phản ứng khác trong phản ứng hóa học, một chất xúc tác không bị mất đi trong quá trình phản ứng. Hai tác dụng của chất xúc tác đó là:

- Loại bỏ tar khỏi sản phẩm khí.

- Giảm hàm lượng metan trong sản phẩm, nhất là khi nó được sử dụng như khí tổng hợp (hỗn hợp CO , H_2).

Các chất xúc tác trong khí hóa sinh khối được chia làm ba nhóm: Kim loại kiềm thổ, kim loại kiềm và hợp chất từ niken.

- Chất xúc tác kim loại kiềm thổ:

Dolomit (CaCO_3 , MgCO_3) rất hiệu quả để loại bỏ tar, giá thành rẻ và sẵn có ở nhiều nơi, không cần thiết phải tái tạo. Nó có thể được dùng như chất xúc tác chính bằng trộn với sinh khối hoặc như chất xúc tác phụ trong bộ phận tinh chỉnh khí ra, được gọi là bộ chắn (guard bed). Dolomit đã nung có tác dụng nhiều hơn là chưa nung. Tuy nhiên, cả hai đều không hữu dụng khi chuyển đổi methan. Tỷ lệ của phản ứng tinh chỉnh bằng CO_2 cao hơn là bằng hơi nước.

- Chất xúc tác kim loại kiềm:

Kali cacbonat và natri cacbonat là các hóa chất xúc tác quan trọng chính trong khí hóa sinh khối. K_2CO_3 hiệu quả hơn Na_2CO_3 . Không như dolomite, chúng có thể giảm methan trong sản phẩm bằng phản ứng tinh chỉnh. Nhiều loại sinh khối có sẵn kali trong tro của nó nên có lợi cho việc xúc tác của kali làm giảm tar. Tuy

nhien, kali kết tủa trong lò tầng sôi, bù lại cho lợi ích xúc tác của nó.

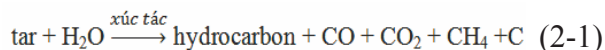
- Hợp chất từ niken:

Niken có hiệu quả cao trong cả việc làm chất xúc tác giảm tar cũng như điều chỉnh tỉ lệ CO/H₂ bằng chuyển đổi methan, được sử dụng tốt nhất khi có tầng phụ, điển hình ở 780°C. Sự mất tác dụng của chất xúc tác trong cacbon lắng đọng là một vấn đề. Niken tương đối rẻ và có tính thương mại mặc dù không rẻ bằng dolomit. Dùng chất xúc tác thích hợp là quan trọng để có hiệu quả tối ưu.

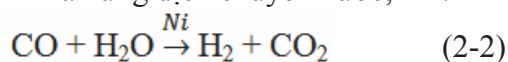
2.5. Các phản ứng trong quá trình khí hóa khi có chất xúc tác

Dựa trên cơ chế cracking nhiệt tar và cơ chế cracking xúc tác, các phương trình phản ứng sau xuất hiện với sự có mặt của xúc tác:

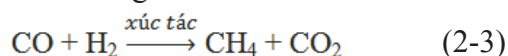
+ Phản ứng khí hóa tar:



+ Phản ứng dịch chuyển nước, khí:

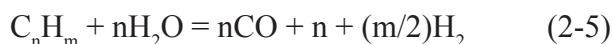
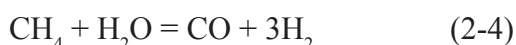


+ Phản ứng metan hóa:



Đồng thời khi tác nhân khí hóa là nước thì còn có các phản ứng reforming hơi nước

+ Phản ứng reforming hơi nước:



Có thể thấy việc sử dụng chất xúc tác trong quá trình khí hóa sinh khối có thể mang lại kết quả khả quan. Dựa trên những phân tích và nhận định trên, dưới đây chúng tôi giới thiệu một số kết quả nghiên cứu khí hóa sinh khối có sử dụng chất xúc tác trong thời gian vừa qua trên thế giới.

3. CÁC NGHIÊN CỨU KHÍ HÓA SINH KHỐI CÓ SỬ DỤNG CHẤT XÚC TÁC

Như đã nói ở trên, việc xử lý tar trong quá trình khí hóa có nhiều phương pháp như phương pháp sử dụng hệ thống bám lớp cố định, dùng công nghệ xử lý nhiệt, sử dụng các bộ lọc kiểu ướt, bộ lọc bụi tĩnh điện kiểu ướt và phương pháp dùng chất xúc tác. So với các phương pháp liệt kê phía trên, phương pháp dùng chất xúc tác ngoài việc loại bỏ tar trong sản phẩm khí, chất xúc tác còn bẻ gãy các mối liên kết của tar để chuyển hóa tar thành các khí như CO, H₂, giảm hàm lượng metan trong sản phẩm khí và làm giảm ô nhiễm môi trường.

Chất xúc tác trong quá trình khí hóa hiện nay được nhiều nhà nghiên cứu sử dụng đó là các chất xúc tác có nguồn gốc từ các kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ và niken. Mỗi loại chất xúc tác đều có những tính chất, đặc điểm và hiệu quả khác nhau tùy từng mục đích yêu cầu của sản phẩm khí và các điều kiện thí nghiệm như nhiệt độ, tác nhân khí hóa, loại sinh khối...

Trong quá trình khí hóa sinh khối, chất xúc tác hiện nay đã được các nhà nghiên cứu sử dụng để làm tăng sản lượng sản phẩm khí, tăng lượng H₂, tăng quá trình chuyển đổi carbon trong sinh khối, bẻ gãy các mối liên kết tar... đó là các chất xúc tác Ni-WO₃/MgO-CaO [10], Ni/Dolomite, Ni/Al₂O₃, Ni/SiO₂ [11], Ni/Al₂O₃, Ni/ZrO₂, Ni/TiO₂, Ni/CeO₂ and Ni/MgO [12], Al₂O₃ [13], Rh/CeO₂ [14], La_{1-x}Ce_xFe₂O₃/

dolomite [15], $\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_5$ [16]...

Reforming hơi nước có xúc tác niken là cách tốt nhất để phân hủy các thành phần tar và làm tăng sản lượng khí sản phẩm. Hiệu quả tổng thể về năng lượng đã được nhiều nhà nghiên cứu báo cáo, niken có hoạt tính cao và tương đối rẻ so với các loại khác. Do vậy, nhiều nhà nghiên cứu đã sử dụng loại chất xúc tác này [17], [18], [19], [20], [21], [22].

Các chất xúc tác dựa trên niken hiện nay được sử dụng rộng rãi để chuyển đổi tar sinh khối thành các khí vì chúng hoạt động phá hủy hắc ín cao, đồng thời có hoạt tính cho quá trình cải tạo khí mê-tan và sự chuyển dịch nước-khí [23], [24], [11]. Có nghiên cứu cho rằng, chất xúc tác Ni có thể giảm NO_x phát thải trong quá trình khí hóa sinh khối và reforming tar [25].

Xúc tác Ni thường được kết hợp với các chất mang là các vật liệu khác nhau như Ni-WO₃/MgO-CaO [10], Ni/Dolomite, Ni/Al₂O₃, Ni/SiO₂ [11], Ni/Al₂O₃, Ni/ZrO₂, Ni/TiO₂, Ni/CeO₂ and Ni/MgO [12], Al₂O₃ [13], Rh/CeO₂ [14], La_{1-x}Ce_xFe₂O₃/dolomite [15], $\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_5$ [16], tuy vậy hạn chế của xúc tác niken là có thể hình thành coke trên bề mặt làm hạn chế hoạt tính xúc tác.

Một số nhà nghiên cứu đã nghiên cứu xúc tác Ni/olivine [26], Ni/olivine pha với CeO₂ [27] và thấy rằng chất xúc tác Ni/olivine thể hiện hoạt tính cao hơn, tạo thành H₂ và CO nhiều hơn, đồng thời lắng đọng carbon thấp hơn khi so sánh với olivine đơn thuần.

Carbon hoạt tính và char có nguồn gốc sinh khối đã được nhiều nhà nghiên cứu sử dụng làm chất xúc tác để hỗ trợ cho quá trình chuyển hóa C và tar do chúng có cấu trúc xốp [28]. Bhandari và cộng sự đã nghiên cứu hiệu

suất xúc tác của ba chất xúc tác tổng hợp bao gồm than sinh học, than hoạt tính và bề mặt axit than hoạt tính và nhận thấy rằng cả ba chất xúc tác đều có hiệu quả trong việc loại bỏ hắc ín với hiệu quả loại bỏ 69-92%. Đặc biệt, xúc tác than hoạt tính có hàm lượng hiệu quả loại bỏ toluene vì diện tích bề mặt cao hơn, đường kính lỗ rỗng lớn hơn và thể tích lỗ xốp lớn hơn so với xúc tác than sinh học [29].

Tác giả Xiao và cộng sự đã nghiên cứu quá trình khí chất thải động vật dưới trong một lò khí hóa tầng sôi ở nhiệt độ thấp (khoảng 600°C). Chất xúc tác Ni/Al₂O₃ thúc đẩy quá trình cracking hắc ín và quá trình reforming hơi nước. Nhiệt độ cao hơn góp phần tạo ra năng suất khí và chuyển đổi carbon cao hơn. Việc đưa vào hơi nước làm tăng sản lượng hydro, tăng phản ứng dịch chuyển nước khí [13].

Nghiên cứu của nhóm tác giả Cheewasu Phuhiran, Takayuki Takarada, Suparin Chaiklangmuang [21] về sản xuất khí giàu H₂ khi khí hóa gỗ bạch đàn với tác nhân là hơi nước sử dụng chất xúc tác từ niken được tổng hợp từ phương pháp trao đổi ion với than nâu Thái Lan cho kết quả cụ thể sau:

- Tổng lượng khí sản phẩm tăng từ 29,57 mmol/g mẫu khi không có xúc tác đến 70,80 mmol/g khi có xúc tác là Ni và tác nhân khí hóa là hơi nước ở nhiệt độ xúc tác 650°C.

- Lượng khí hydro sinh ra gấp 15,3 lần lượng khí hydro sinh ra khi không có xúc tác. Sự hình thành H₂ là do các phản ứng reforming hơi nước và phản ứng phản ứng dịch chuyển nước-khí được tăng cường.

- L. Li và cộng sự [22] tổng hợp chất xúc tác từ Ni trên chất mang là than nâu Loy Yang dựa vào phương pháp trao đổi ion để phân

hủy các thành phần của tar, làm tăng sản lượng khí sản phẩm khí khí gỗ. Kết quả nghiên cứu cho thấy khí H_2 , CO , CO_2 và CH_4 chủ yếu thu được từ phản ứng cracking tar. Không có chất xúc tác niken, sản lượng khí cho thấy tương đối thấp, và tạo ra rất nhiều tar. Với xúc tác niken, khí H_2 , CO , CO_2 và CH_4 tăng mạnh. Tổng sản lượng khí tăng 2,5 lần với chất xúc tác là Ni/Al_2O_3 và tăng 3,3 lần với chất xúc tác là LY-Ni char so với không xúc tác.

Có thể thấy rằng, xúc tác niken với chất mang là than hoặc char là khá hiệu quả cho việc chuyển hóa tar sang khí, đồng thời với sự có mặt của hơi nước làm tác nhân xúc tác hoàn toàn vừa có thể chuyển hóa tar đạt hiệu quả cao, vừa có thể tăng sản lượng H_2 trong thành phần sản phẩm khí.

Trong một nghiên cứu của mình, nhóm tác giả Xinyue Ma, Xue Zhao, Jiyong Gu và Junyou Shi đã nghiên cứu quá trình khí hóa hỗn hợp than và sinh khối với sự có mặt của chất xúc tác là dolomite và olivine trong một lò khí hóa liên tục [30]. Sinh khối được tác giả dùng trong nghiên cứu này là mùn cưa gỗ thông, than là than nâu. Nhiệt độ khí hóa từ 700 đến 900°C. Nghiên cứu này nhằm mục đích đánh giá khả năng của xúc tác dolomite và olivine để loại bỏ tar và sản xuất hydro trong quá trình khí hóa tầng sôi của than và sinh khối. Các thông số vận hành cụ thể là nhiệt độ khí hóa, kích thước hạt nhiên liệu, tỷ lệ trộn than với sinh khối, tỷ lệ hơi nước cấp vào và nhiên liệu, lượng chất xúc tác đã được thực hiện để nghiên cứu ảnh hưởng của chúng đối với sản lượng hydro và tar.

Cụ thể như sau:

Với sự tăng khối lượng chất xúc tác từ 3% lên 12%, năng suất hydro đã tăng từ 52,9 lên 55,5 (g/kg-nhiên liệu) đối với dolomite,

và từ 47,5 đến 52,1 (g/kg-nhiên liệu) đối với olivine, trong khi tar năng suất giảm mạnh từ 5,4 xuống 0,4 (g/Nm³) và từ 7,0 đến 0,8 (g/Nm³), tương ứng. Kích thước hạt nhiên liệu cho thấy ảnh hưởng không đáng kể đến việc nâng cấp sản xuất hydro và năng suất tar.

Kết quả nghiên cứu của nhóm nghiên cứu Xianbin Xiao [31] về sản xuất khí tổng hợp từ khí hóa sinh khối chất thải sử dụng than nâu chứa niken làm chất xúc tác đã chỉ ra rằng: Các hạt niken phân tán tốt và lượng tải đạt yêu cầu đạt được trong Ni/BCC (Ni-loaded brown coal char) bằng phương pháp trao đổi ion. Nó có đặc điểm cấu trúc tốt và làm chất xúc tác hiệu quả cho quá trình phân hủy nhựa sinh khối. Nhiệt độ phản ứng và tỷ lệ hơi nước đóng một vai trò quan trọng trong quá trình tạo khí xúc tác. Sự tăng trưởng của hạt niken bị ảnh hưởng mạnh bởi nhiệt độ. Hiệu suất xúc tác trở nên cao hơn với nhiệt độ ngày càng tăng. Ni/BCC cho thấy hoạt động xúc tác của nó ít nhất là cùng mức với Ni/Al_2O_3 và có khả năng chống lắng đọng carbon, bảo vệ chất xúc tác khỏi bị khử hoạt tính.

Trong một nghiên cứu của nhóm tác giả Yue Chai, Ningbo Gao, Meihong Wang, Chunfei Wu [18] đã phát triển một chất xúc tác mới Ni-CaO-C để làm chất xúc tác cho quá trình khí hóa và nhiệt phân sinh khối tạo các sản phẩm khí giàu H_2 trong lò phản ứng tầng cố định có nhiệt độ nhiệt phân là 700°C và nhiệt độ chất reforming hơi nước là 600°C. Kết quả thí nghiệm chỉ ra rằng chất xúc tác này với hoạt tính xúc tác cao và khả năng hấp phụ CO_2 tốt đã thúc đẩy quá trình sản xuất H_2 với cả thành phần và hiệu suất H_2 cao. Điều này có được là bởi sự kết hợp giữa Ni (lõi hoạt tính), CaO (hấp phụ CO_2) và than hoạt tính (hoạt động trong các phản ứng reforming, cấu trúc lỗ rỗng lớn và khả năng khử tốt). Qua phân tích đặc tính

của các chất xúc tác chưa và đã qua sử dụng đã chứng minh rằng chất xúc tác này sẽ dẫn đến sự hình thành than cốc thấp, sẽ tạo ra cấu trúc lỗ xốp tốt hơn và diện tích bề mặt cao hơn. Ở điều kiện vận hành tối ưu, thành phần H_2 sinh ra lần lượt là 86,74 mol% (115,33 mmol/g) và thành phần CO_2 trong sản phẩm khí chỉ là 7,31 mol %.

Tác giả Ruivo và cộng sự [16] đã sử dụng chất xúc tác gốc sắt ($Fe_{2-x}Ni_xTiO_5$) để phân hủy tar. Reforming hơi nước với chất xúc tác đã được nghiên cứu trong lò phản ứng dạng ống cố định trong một lò khí hóa cố định, môi trường khí hóa là N_2 , tác nhân khí hóa là hơi nước, sử dụng hỗn hợp toluene và naphthalen làm hợp chất hắc ín mô hình. Nghiên cứu cũng được thực hiện trên một thiết bị khí hóa tầng sôi. Chất xúc tác $Fe_{2-x}Ni_xTiO_5$ cho thấy hoạt tính cao trong việc chuyển đổi các hợp chất mô hình ở nhiệt độ cao hơn 700°C. Các chất xúc tác thể hiện sự chuyển đổi hắc ín là 78% ở 800°C khi tiếp xúc với khí có nguồn gốc sinh khối từ thiết bị khí hóa tầng sôi. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, ở điều kiện khí hóa 800°C, lượng H_2 trong thành phần sản phẩm khí tăng từ 2,9% lên 13,2%. Lượng CO có trong thành phần sản phẩm khí cũng tăng hơn 3 lần. Khi nhiệt độ tăng lên (700, 800, 900°C), dưới tác dụng của chất xúc tác thì hàm lượng các khí H_2 , CO cũng tăng lên đáng kể.

Cũng đánh giá hiệu quả của và các tương tác của chất xúc tác khi khí hóa sinh khối, nhóm tác giả Youjun Lu, Hui Jin và Rui Zhang [32] nghiên cứu đánh giá độ ổn định và hoạt tính xúc tác của xúc tác Ni trong sản xuất hydro bằng khí hóa sinh khối trong nước siêu tới hạn. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả dùng nhiều chất xúc tác Ni khác nhau (NiO/Al_2O_3 , NiO/MgO , NiO/ZnO and NiO/ZrO_2). Có thể thấy rằng, hàm lượng CO_2 , H_2 trong sản

phẩm khí so với khí hóa không sử dụng chất xúc tác tăng lên. Cụ thể, lượng khí H_2 sinh ra đều lớn hơn 10 mol/kg so với không có xúc tác (chỉ ~ 4mol/kg mẫu).

Tác giả Xianbin Xiao và cộng sự [33] đã nghiên cứu khí hóa hai giai đoạn sinh khối chất thải, thiết bị khí hóa ghi cố định với sự có mặt của hơi nước ở nhiệt độ thấp để đánh giá các tham số và tối ưu hóa hiệu suất khí hóa. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã thực hiện khí hóa ở nhiệt độ khí hóa là 600°C, sử dụng dăm gỗ và phân chuồng lợn làm nguyên liệu. Các thông số vận hành chính được nghiên cứu là nhiệt độ nhiệt phân, nhiệt độ xúc tác, tỷ lệ hơi nước/sinh khối, vận tốc không gian và chất xúc tác khác nhau. Nhiệt độ phản ứng và tỷ lệ hơi nước/C có vai trò quan trọng đối với quá trình tạo khí. Khoảng 60% H_2 (khô và N_2 tự do) và khoảng 2,0Nm³ kg sinh khối (khô và không tro) có thể thu được trong điều kiện tốt. So với Ni/Al_2O_3 , Ni/BCC có khả năng tốt hơn và triển vọng đầy hy vọng cho sự ổn định với khả năng chống hình thành cốc.

Trong một nghiên cứu nhiệt phân mẫu phân lợn trong buồng nhiệt phân ghi cố định và chuyển hóa hắc ín (tar) khi đi qua lớp xúc tác Ni/Al_2O_3 cố định, sự có mặt của hơi nước ở nhiệt độ thấp, nhằm giảm thiểu hàm lượng tar trong sản phẩm. Tác giả Lê Đức Dũng và nhóm nghiên cứu [34] đã thực hiện các thí nghiệm trên thiết bị nhiệt phân/khí hóa hai lớp cố định, lớp trên là lớp để mẫu thí nghiệm, lớp dưới là lớp để xúc tác Ni/Al_2O_3 , hơi nước làm tác nhân khí hóa đồng thời cho đi qua lớp xúc tác cùng với sản phẩm nhiệt phân ở dải nhiệt độ 500 ÷ 650°C. Kết quả cho thấy rằng:

- Xúc tác Ni/Al_2O_3 có tính hoạt hóa cao trong việc chuyển hóa tar của quá trình nhiệt phân. Hàm lượng H_2 , CO, CO_2 sinh ra trong

quá trình nhiệt phân tương ứng là 3,67; 3,45 và 3,06 mmol/g, thấp hơn nhiều so với trường hợp sản phẩm nhiệt phân đi qua lớp sử dụng xúc tác Ni/Al₂O₃, hàm lượng H₂, CO, CO₂ lần lượt là 49,34; 14,66 và 1,76 mmol/g khi không có hơi nước.

- Sự có mặt của hơi nước giúp tăng đáng kể tổng hàm lượng khí hữu ích và đặc biệt là tăng hàm lượng H₂ và giảm lượng tar trong sản phẩm. Đối với trường hợp sử dụng xúc tác Ni/Al₂O₃ 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. Thêm nữa, trong trường hợp bổ sung thêm hơi nước, hàm lượng H₂, CO, CO₂ lần lượt là 66,34; 14,2 và 17,38 mmol/g. Như vậy, hàm lượng H₂ 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, có thể kết luận rằng tính hoạt hóa của xúc tác Ni/Al₂O₃ 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 H₂.

- 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 H₂ trong hỗn hợp khí sản phẩm tăng rõ rệt.

Như vậy, khí hóa khi có sử dụng chất xúc tác làm tăng cường tốc độ của phản ứng.

Nhiệt độ cao hơn tạo thuận lợi cho việc sản xuất hydro và sản lượng khí. Việc đưa hơi nước vào quá trình khí hóa sinh khối thuận lợi cho việc cải thiện chất lượng khí.

4. KẾT LUẬN

Nhìn chung, các chất xúc tác được sử dụng trong khí hóa sinh khối (hơi nước, than nâu chứa niken, các hợp chất NiO/Al₂O₃, NiO/MgO, NiO/ZnO, NiO/ZrO₂, Ni-CaO-C, Fe_{2-x}Ni_xTiO₃..., đã được nhiều nhà nghiên cứu thực hiện và cho các kết quả rất khả quan như đạt hiệu quả cao trong việc chuyển hóa tar, tăng chất lượng và sản lượng syngas; có hoạt tính trong việc reforming các hợp chất hydrocarbon nặng và thơm; có thể tạo ra các thành khí thành phần phù hợp với từng mục đích khác nhau (ví dụ muốn tăng sản lượng lượng H₂); các chất xúc tác có khả năng sử dụng được nhiều lần và chi phí cho chất xúc tác thấp, nhiều chất xúc tác có sẵn.

Trên đây, chúng tôi đã giới thiệu, tổng kết một số phương pháp xử lý tar hình thành trong quá trình khí hóa sinh khối của các nghiên cứu. Các kết quả này đã mở ra hướng ứng dụng và nghiên cứu thêm về khả năng sản xuất ra sản phẩm khí hóa có chất lượng tốt, đảm bảo yêu cầu về chất lượng. Đặc biệt là trong điều kiện nguồn sinh khối đa dạng và dồi dào như ở Việt Nam. Trong tương lai, chúng tôi sẽ tiếp tục các nghiên cứu, đánh giá và đề xuất những giải pháp kỹ thuật, công nghệ để có thể nâng cao hiệu quả sử dụng nhiên liệu sinh khối ở nước ta. ❖

Ngày nhận bài: 16/3/2025

Ngày phản biện: 02/4/2025



Tài liệu tham khảo:

- [1]. TS. Lê Đức Dũng, “Công nghệ sinh khối và công nghệ chuyển đổi nhiệt năng thành điện năng”. Đại học Bách Khoa Hà Nội, 2018.
- [2]. H. Zhou, Y. Long, A. Meng, Q. Li, and Y. Zhang, “The pyrolysis simulation of five biomass species by hemi-cellulose, cellulose and lignin based on thermogravimetric curves”. *Thermochim. Acta*, vol. 566, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.tca.2013.04.040.
- [3]. A. Barhoum et al., “Plant celluloses, hemicelluloses, lignins, and volatile oils for the synthesis of nanoparticles and nanostructured materials”. *Nanoscale*, vol. 12, no. 45, 2020, doi: 10.1039/D0NR04795C.
- [4]. V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. S. Fennell, N. Shah, and E. J. Anthony, “Progress in biofuel production from gasification”. *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 61, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2017.04.001.
- [5]. N. Couto, A. Rouboa, V. Silva, E. Monteiro, and K. Bouziane, “Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas”. *Energy Procedia*, vol. 36, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.068.
- [6]. <https://www.gso.gov.vn/so-lieu-thong-ke/>.
- [7]. <https://nangluongvietnam.vn/nang-luong-sinh-khoi-ky-2-muc-do-su-dung-van-de-luong-thuc-va-nang-luong-30134.html#:~:text=Ngu%E1%BB%93n%20t%C3%A0i%20nguy%C3%AA%20sinh%20kh%E1%BB%91i%20tr%C3%AA%20th%E1%BA%BF%20gi%E1%BB%9Bi%3A&text=%2D%20T%E1%BB%95ng%20kh%E1%BB%91i%20l%C6%B0%E1%BB%A3ng%20r%E1%BB%ABng%3A%201.600,%3A%20400%20t%E1%BB%B7%20t%E1%BA%A5n%2Fn%C4%83m.>
- [8]. C. Font Palma, “Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review”. *Appl. Energy*, vol. 111, pp. 129-141, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.082.
- [9]. U. Wolfesberger, I. Aigner, and H. Hofbauer, “Tar content and composition in producer gas of fluidized bed gasification of wood-Influence of temperature and pressure”. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 28, no. 3, pp. 372-379, Oct. 2009, doi: 10.1002/ep.10387.
- [10]. T. FURUSAWA et al., “Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercritical water”. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 6, pp. 699-704, May 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.08.001.
- [11]. J. Srinakruang, K. Sato, T. Vitidsant, and K. Fujimoto, “A highly efficient catalyst for tar gasification with steam”. *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 6, pp. 437-440, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.catcom.2005.03.014.
- [12]. K. Tomishige, T. Miyazawa, T. Kimura, K. Kunimori, N. Koizumi, and M. Yamada, “Resistance to sulfur poisoning of hot gas cleaning catalysts for the removal of tar from the pyrolysis of cedar wood”. *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 60, no. 3-4, pp. 299-307, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.04.003.
- [13]. X. Xiao et al., “Catalytic steam gasification of biomass in fluidized bed at low temperature: Conversion from livestock manure compost to hydrogen-rich syngas”. *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, no. 10, pp. 1505-1512, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.05.001.
- [14]. M. Asadullah, K. Fujimoto, and K. Tomishige, “Catalytic Performance of Rh/CeO₂ in the Gasification of Cellulose to Synthesis Gas at Low Temperature”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 25, pp. 5894-5900, Dec. 2001, doi: 10.1021/ie010160z.
- [15]. J. Zhang and Y. Niu, “Biomass to hydrogen-rich syngas via tar removal from steam gasification with La_{1-x}Ce_xFe₂O₃/dolomite as a catalyst”. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 52, pp. 21997-22009, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.05.022.
- [16]. L. C. M. Ruivo et al., “Iron-based catalyst (Fe_{2-x}Ni_xTiO₃) for tar decomposition in biomass gasification”. *Fuel*, vol. 300, p. 120859, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.120859.
- [17]. A. Tomita, Y. Ohtsuka, and Y. Tamai, “Low temperature gasification of brown coals catalysed by nickel”. *Fuel*, vol. 62, no. 2, pp. 150-154, Feb. 1983, doi: 10.1016/0016-2361(83)90187-4.
- [18]. Y. Chai, N. Gao, M. Wang, and C. Wu, “H₂ production from co-pyrolysis/gasification of waste plastics and biomass under novel catalyst

- Ni-CaO-C*". Chem. Eng. J., vol. 382, p. 122947, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122947.
- [19]. J. Hu et al., "Activated char supported Fe-Ni catalyst for syngas production from catalytic gasification of pine wood". Bioresour. Technol., vol. 340, p. 125600, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125600.
- [20]. L. Duc, K. Morishita, and T. Takar, "Catalytic Decomposition of Biomass Tars at Low-Temperature". In Biomass Now - Sustainable Growth and Use, InTech, 2013.
- [21]. C. Phuhiran, T. Takarada, and S. Chaiklangmuang, "Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of eucalyptus using nickel-loaded Thai brown coal char catalyst". Int. J. Hydrogen Energy, vol. 39, no. 8, pp. 3649-3656, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.155.
- [22]. L. Li, K. Morishita, H. Mogi, K. Yamasaki, and T. Takarada, "Low-temperature gasification of a woody biomass under a nickel-loaded brown coal char". Fuel Process. Technol., vol. 91, no. 8, pp. 889-894, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.08.003.
- [23]. Y.-K. Kim, J.-I. Park, D. Jung, J. Miyawaki, S.-H. Yoon, and I. Mochida, "Low-temperature catalytic conversion of lignite: 3. Tar reforming using the supported potassium carbonate". J. Ind. Eng. Chem., vol. 20, no. 1, pp. 9-12, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.04.003.
- [24]. H. J. Park et al., "Steam reforming of biomass gasification tar using benzene as a model compound over various Ni supported metal oxide catalysts". Bioresour. Technol., vol. 101, no. 1, pp. S101-S103, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.03.036.
- [25]. D. Dayton, "Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction: Milestone Completion Report". Golden, CO, Dec. 2002. doi: 10.2172/15002876.
- [26]. D. Świerczyński, S. Libs, C. Courson, and A. Kiennemann, "Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound". Appl. Catal. B Environ., vol. 74, no. 3-4, pp. 211-222, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.01.017.
- [27]. R. Zhang, Y. Wang, and R. C. Brown, "Steam reforming of tar compounds over Ni/olivine catalysts doped with CeO₂". Energy Convers. Manag., vol. 48, no. 1, pp. 68-77, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.enconman.2006.05.001.
- [28]. Y. Shen, "Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification". Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 43, pp. 281-295, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.11.061.
- [29]. P. N. Bhandari, A. Kumar, D. D. Bellmer, and R. L. Huhnke, "Synthesis and evaluation of biochar-derived catalysts for removal of toluene (model tar) from biomass-generated producer gas". Renew. Energy, vol. 66, pp. 346-353, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.renene.2013.12.017.
- [30]. X. Ma, X. Zhao, J. Gu, and J. Shi, "Co-gasification of coal and biomass blends using dolomite and olivine as catalysts". Renew. Energy, vol. 132, pp. 509-514, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.RENENE.2018.07.077.
- [31]. X. Xiao et al., "Synthesis gas production from catalytic gasification of waste biomass using nickel-loaded brown coal char". Fuel, vol. 103, pp. 135-140, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2011.06.077.
- [32]. Y. Lu, H. Jin, and R. Zhang, "Evaluation of stability and catalytic activity of Ni catalysts for hydrogen production by biomass gasification in supercritical water". Carbon Resour. Convers., vol. 2, no. 1, pp. 95-101, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.crcon.2019.03.001.
- [33]. X. Xiao, X. Meng, D. D. Le, and T. Takarada, "Two-stage steam gasification of waste biomass in fluidized bed at low temperature: Parametric investigations and performance optimization". Bioresour. Technol., vol. 102, no. 2, pp. 1975-1981, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.09.016.
- [34]. Lê Đức Dũng and Trần Văn Bầy, "Nhiệt phân phân lộn trong buồng phản ứng ghi cố định và chuyển hóa hắc ín khi đi qua xúc tác Ni/Al₂O₃ và hơi nước ở nhiệt độ thấp". J. Sci. Technology - HaUI, vol. 60, no. 6, Jun. 2024, doi: 10.57001/huih5804.2024.218.