

# NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH THÔNG SỐ ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH NHIỆT PHÂN NHANH BỘT GỖ TRONG LÒ TẦNG SÔI

## RESEARCH ON KINEMATIC PARAMETERS OF FAST PYROLYSIS OF WOOD PULP IN THE FLUIDIZED BED REACTOR

Phạm Duy Vũ, Trần Văn Vang, Hoàng Ngọc Đồng, Huỳnh Ngọc Hùng

Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng; phamduyvubk@gmail.com

**Tóm tắt** - Thông số động học (năng lượng hoạt hóa  $E_{a,i}$  và hệ số trước hàm số mũ  $A_i$ ) đóng vai trò quan trọng trong nghiên cứu quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối trong lò tầng sôi sản xuất dầu sinh học. Đã có nhiều kết quả nghiên cứu xác định các thông số động học của bột gỗ bằng thực nghiệm trên thiết bị phân tích nhiệt vi sai (TGA). Tuy nhiên, các kết quả này được sử dụng chính xác cho quá trình nhiệt phân chậm. Trong nghiên cứu này, tác giả xác định được thời gian và thông số động học của phản ứng nhiệt phân nhanh bột gỗ bằng cách kết hợp phương pháp giải tích và phương pháp nghiên cứu thực nghiệm trên hệ thống thiết bị nhiệt phân nhanh bằng công nghệ tầng sôi có năng suất 500 g/h. Kết quả nghiên cứu thu được khi nhiệt phân bột gỗ là:  $E_{a,g} = 35,3$  kJ/mol,  $A_g = 129$  s<sup>-1</sup>;  $E_{a,d} = 43,9$  kJ/mol;  $A_d = 1522$  s<sup>-1</sup>;  $E_{a,c} = 20,8$  kJ/mol;  $A_c = 21$  s<sup>-1</sup>.

**Từ khóa** - Thông số động học; nhiệt phân nhanh; sinh khối; dầu sinh học; lò tầng sôi

### 1. Đặt vấn đề

Nhiệt phân là quá trình phân hủy dưới tác động nhiệt trong môi trường không có oxy. Sản phẩm của quá trình nhiệt phân sinh khối là khí, rắn, lỏng. Chất khí bao gồm các khí như H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [7, 8], các khí này được sử dụng lại một phần để cung cấp năng lượng cho quá trình nhiệt phân. Chất rắn là cốc được sử dụng làm than hoạt tính phục vụ trong công nghiệp, đời sống. Sản phẩm mong muốn của quá trình nhiệt phân sinh khối là lỏng được gọi là dầu sinh học rất thuận tiện cho vấn đề bảo quản và vận chuyển, nó được sử dụng nhiều trong ngành giao thông vận tải, cung cấp nhiệt, sản xuất điện... Tỷ lệ và thành phần các loại sản phẩm phụ thuộc vào tốc độ gia nhiệt, nhiệt độ lò phản ứng, thời gian nhiệt phân. Tùy thuộc vào tốc độ gia nhiệt và thời gian nhiệt phân người ta phân thành quá trình nhiệt phân chậm, nhiệt phân trung bình và nhiệt phân nhanh. Trong đó, sản phẩm của quá trình nhiệt phân nhanh có hàm lượng dầu sinh học tạo ra cao nhất [3].

Khi thực hiện quá trình nhiệt phân, thành phần các sản phẩm thu được phụ thuộc vào hằng số tốc độ phản ứng  $k_i$ ; với  $k_i = A_i \exp[-E_{a,i}/(RT)]$  [6].  $K_i$  phụ thuộc vào thông số động học là năng lượng hoạt hóa  $E_{a,i}$  và hằng số trước hàm số mũ  $A_i$ . Qua đó cho thấy, sản phẩm của quá trình nhiệt phân phụ thuộc vào các thông số động học. Tuy nhiên, việc xác định các thông số động học của các phản ứng nhiệt phân nhanh nguyên liệu sinh khối là vấn đề phức tạp, phụ thuộc vào các kết quả nghiên cứu thực nghiệm, đặc biệt phụ thuộc nhiều vào khả năng của thiết bị thí nghiệm. Hiện nay, các bộ thông số động học của quá trình nhiệt phân nhanh cho mỗi loại nguyên liệu chưa được công bố đầy đủ, các nhà nghiên cứu thường phải sử dụng thông số động học từ quá trình nhiệt phân chậm trên thiết bị thí nghiệm phân tích nhiệt trong trường TGA với tốc độ gia nhiệt từ 5 đến 30°C/phút [4, 11] hoặc thông số động học của sinh khối có tính chất vật lý gần

**Abstract** - Kinetic parameters (activation energy,  $E_{a,i}$  and pre-exponential factor  $A_i$ ) play a crucial role in improving the performance of biomass fast pyrolysis in fluidized bed reactors for bio-oil production. There have been many experimental studies that investigate the kinetic parameters for biomass pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). However, it is noted that this method is only applied to low pyrolysis. In this paper, based on experimental studies on system of fast pyrolysis of biomass capacity of 500 g/h and the method analyzed, the author has determined kinematic parameters of fast pyrolysis reactor. The results show that the kinetic parameters of fast pyrolysis wood pulp are  $E_{a,g} = 35,3$  kJ/mol,  $A_g = 129$  s<sup>-1</sup>;  $E_{a,d} = 43,9$  kJ/mol;  $A_d = 1522$  s<sup>-1</sup>;  $E_{a,c} = 20,8$  kJ/mol;  $A_c = 21$  s<sup>-1</sup>.

**Key words** - Kinetic parameters; fast pyrolysis; biomass; bio-oil; fluidized bed

giống với loại sinh khối họ đang nghiên cứu. Chẳng hạn, trong quá trình nghiên cứu mô hình hóa và thực nghiệm quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối trong lò tầng sôi, Q. Xue [12] đã sử dụng các thông số động học từ kết quả nghiên cứu của R.S Miller [16] khi thực hiện nhiệt phân chậm với tốc độ gia nhiệt 5 K/phút, 20 K/phút và 80 K/phút. Y Haseli nghiên cứu mô hình hóa quá trình nhiệt phân sinh khối phụ thuộc vào nhiệt độ trong lò tầng sôi, đã sử dụng các thông số động học của Front [13], [14] công bố trên cơ sở nhiệt phân vỏ hạnh nhân trong lò tầng sôi; tuy nhiên vỏ hạnh nhân lại là loại nguyên liệu sinh khối không phổ biến như các loại sinh khối thông thường đang được nghiên cứu như bột gỗ, bã mía, rơm, trấu... Zhongyang Luo [15], nghiên cứu mô hình hóa nhiệt phân nhanh bột gỗ trong lò tầng sôi, đã sử dụng thông số động học của Wai-Chun R. Chan [10] thu được khi thực hiện trong điều kiện nhiệt phân chậm. Ngoài ra, phần lớn các thông số động học khi nhiệt phân nhanh sinh khối thường được tham khảo từ các kết quả nghiên cứu của J. F. Stubington và S. Aiman trên thiết bị nhiệt phân nhanh nhưng làm việc gián đoạn (batch reactor) [5].

Vì vậy, để xác định chính xác hơn các thông số vận hành cũng như độ tin cậy của việc mô hình hóa quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối trong lò tầng sôi cần phải, xác định các thông số động học của chính các loại sinh khối đó từ các số liệu thực nghiệm thu được trực tiếp từ lò tầng sôi.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã thiết kế và chế tạo một mô hình hệ thống thiết bị nhiệt phân nhanh có thể sử dụng nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau cho phép thu được khối lượng của từng loại sản phẩm dầu sinh học, chất rắn và khí theo các thông số vận hành khác nhau của nhiệt độ, lưu lượng khí N<sub>2</sub>, đường kính hạt sinh khối. Trong phạm vi bài báo này, kết quả tính toán lý thuyết thời gian thực hiện nhiệt phân  $\tau_p$  được kết hợp với các kết quả thực nghiệm về khối lượng các loại sản phẩm thu hồi trên mô hình thí nghiệm sử

dụng nguyên liệu là các bột gỗ có bán kính tương đương  $R = 0,5 \text{ mm}$  cho phép xác định được các thông số động học trong quá trình nhiệt phân nhanh trong lò tầng sôi.

## 2. Mô hình toán học

### 2.1. Xác định thời gian khi nhiệt phân hạt sinh khối

Khảo sát 1 hạt sinh khối được xem như là hình cầu đồng chất với bán kính tương đương  $R = 3V/F$ , với  $V$  là thể tích,  $F$  là diện tích toàn phần của hạt. Các thông số vật lý được giả thiết là phân bố đều trong thể tích  $V$  và không đổi trong thời gian khảo sát, đó là: nhiệt dung riêng  $C_p$  [J/kg.K], hệ số dẫn nhiệt  $\lambda$  [W/m.K], khối lượng riêng  $\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] và hệ số khuếch tán nhiệt  $a = \lambda/\rho C_p$  [m<sup>2</sup>/s]. Nhiệt độ đầu  $t_0$  [°C] thực hiện quá trình nhiệt phân nhanh trong môi trường khí nitơ có nhiệt độ  $t_f > t_0$  và hệ số tỏa nhiệt phức hợp  $\alpha$  [W/m<sup>2</sup>.K]. Khi tâm hạt sinh khối đạt nhiệt độ  $t_p$  thì hạt sinh khối được nhiệt phân đến tâm hạt (nhiệt độ  $t_p$  phụ thuộc vào loại sinh khối, được xác định bằng thiết bị phân tích nhiệt vi sai TGA). Khi đó thời gian  $\tau_p$  để thực hiện quá trình nhiệt phân được xác định theo công thức [1]:

$$t(\tau, \tau) = t_p = t_f - (t_f - t_0) \sum_{i=1}^3 c_i \frac{\sin(n_i \sqrt[3]{y})}{n_i \sqrt[3]{y}} \exp\left(-n_i^2 \frac{a \tau_p}{R^2}\right) \quad (1)$$

Trong đó:  $c_i = 2(\sin n_i - n_i \cos n_i)/(n_i - \sin n_i \cos n_i)$ ;

$n_i$  là nghiệm của phương trình  $\tan n = n/(1 - Bi)$ ;

$Bi = \alpha R/\lambda$ ,  $y = m_s/m_{s0}$ ;

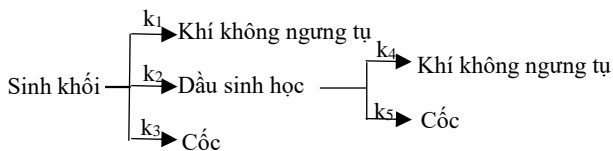
$m_s$  và  $m_{s0}$  là khối lượng sinh khối chưa tham gia phản ứng có trong sản phẩm rắn của quá trình nhiệt phân và khối lượng sinh khối ban đầu.

Từ phương trình (1), thời gian nhiệt phân  $\tau_p$  sẽ được tính toán gần đúng theo phương pháp Newton.

### 2.2. Mô hình động học quá trình nhiệt phân

#### 2.2.1. Xác định mô hình động học quá trình nhiệt phân nhanh

Động học của các phản ứng khi thực hiện quá trình nhiệt phân sinh khối được sử dụng theo mô hình phản ứng hai giai đoạn (sơ cấp theo các phản ứng  $k_1, k_2, k_3$  và thứ cấp theo các phản ứng  $k_4, k_5$ ) được thể hiện trên sơ đồ Hình 1 [10, 12]:

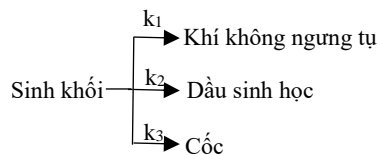


Hình 1. Mô hình phản ứng hai giai đoạn khi nhiệt phân sinh khối

Sản phẩm của quá trình nhiệt phân sinh khối gồm các khí không ngưng ( $m_g$ ), các chất bay hơi được ngưng tụ lại thành dầu sinh học ( $m_d$ ) và cốc ( $m_c$ ). Tùy thuộc vào thời gian lưu và nhiệt độ mà sản phẩm khí ngưng tụ tiếp tục bị phân hủy thứ cấp tạo thành khí không ngưng và chất rắn theo các phản ứng  $k_4$  và  $k_5$ . Đây là quá trình không mong muốn vì sẽ làm giảm làm giảm hiệu quả thu hồi dầu sinh học.

Nghiên cứu thực nghiệm nhiệt phân nhanh cho thấy, hiệu quả thu hồi dầu sinh học cao nhất khi nhiệt độ lò phản ứng từ  $500 \div 510^\circ\text{C}$ , nếu nhiệt độ lớn hơn  $510^\circ\text{C}$  thì hiệu quả thu hồi dầu giảm dần [5, 7]. Điều này được giải thích rằng, khi nhiệt độ lò phản ứng tăng lên hơn  $510^\circ\text{C}$ , thì các

phản ứng thứ cấp xảy ra làm cho một phần dầu sẽ phân hủy thành khí và cốc theo các phản ứng  $k_4$  và  $k_5$ . Trong quá trình nhiệt phân nhanh, điều khiển thời gian lưu nhỏ hơn thời gian nhiệt phân  $\tau_p$  và điều khiển nhiệt độ lò nhỏ hơn  $510^\circ\text{C}$  thì có thể bỏ qua phản ứng  $k_4$  và  $k_5$ . Trong trường hợp này, quá trình nhiệt phân nhanh được đơn giản hóa theo mô hình được trình bày ở Hình 2. Mô hình này cũng được Jacques Lédé [6] đề xuất khi nghiên cứu đặc điểm của quá trình nhiệt phân.



Hình 2. Mô hình phản ứng khi nhiệt phân nhanh

Trên cơ sở mô hình động học ở Hình 2, tốc độ phân hủy sinh khối và tốc độ tạo thành các sản phẩm của quá trình nhiệt phân được mô tả ở các phương trình sau [17]:

$$\begin{cases} \frac{dm_d}{dt} = k_2 m_s \\ \frac{dm_c}{dt} = k_3 m_s \\ \frac{dm_g}{dt} = k_1 m_s \end{cases} \quad (2)$$

Trong đó:

- khi  $\tau = 0$  thì  $m_s = m_{s0}$ ,  $m_d = m_g = m_c = 0$ ;

- Hằng số tốc độ phản ứng  $k_i$  tuân theo định luật Arrhenius:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right)$$

Với:  $E_{a,i}$ : năng lượng hoạt hóa (J/mol),  $T$ : nhiệt độ Kelvin (K),  $R = 8,314 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ ,  $A_i$ : hằng số trước hàm số mũ ( $\text{s}^{-1}$ )

-  $s, d, c$  và  $g$  tương ứng với sinh khối, dầu, cốc và khí;

-  $A_i = \text{const}$ ,  $E_{a,i} = \text{const}$ ,  $R = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ .

#### 2.2.2. Xác định khối lượng các sản phẩm từ quá trình nhiệt phân và hằng số tốc độ phản ứng

Để công việc thiết kế và điều khiển quá trình nhiệt phân sinh khối sản xuất dầu sinh học có hiệu quả như mong muốn cần xác định sự phụ thuộc khối lượng các thành phần sản phẩm vào các thông số động học và thời gian nhiệt phân. Việc xác định khối lượng các sản phẩm của quá trình nhiệt phân bằng cách giải hệ phương trình (2) và sử dụng các điều kiện ban đầu khi  $\tau = 0$  ta được các nghiệm như sau:

$$m_s(\tau) = m_{s0} \exp[-(k_1 + k_2 + k_3)\tau] \quad (3)$$

$$m_g(\tau) = \frac{k_1 m_{s0}}{(k_1 + k_2 + k_3)} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2 + k_3)\tau]\} \quad (4)$$

$$m_d(\tau) = \frac{k_2 m_{s0}}{(k_1 + k_2 + k_3)} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2 + k_3)\tau]\} \quad (5)$$

$$m_c(\tau) = \frac{k_3 m_{s0}}{(k_1 + k_2 + k_3)} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2 + k_3)\tau]\} \quad (6)$$

Biến đổi các phương trình (3) đến (6) ta được:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= \frac{m_g(\tau)}{m_d(\tau)} \\ k_2 &= \frac{m_g(\tau)}{m_c(\tau)} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

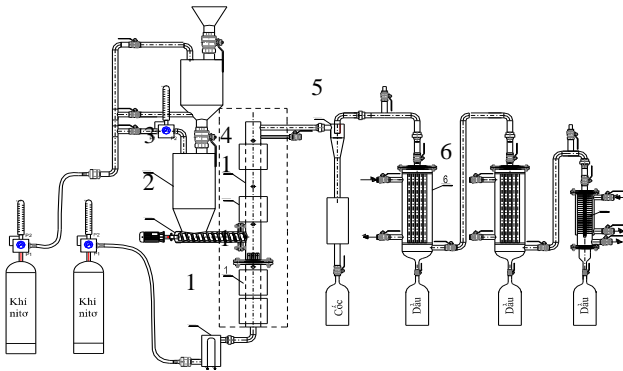
$$\left. \begin{aligned} k_1 &= \frac{m_g(\tau)}{m_c(\tau)} \\ k_3 &= \frac{m_s(\tau)}{m_{so}(\tau)} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$k_1 + k_2 + k_3 = \frac{-\ln\left(\frac{m_s(\tau)}{m_{so}(\tau)}\right)}{\tau} \quad (9)$$

Thay các giá trị  $m_g$ ,  $m_d$ ,  $m_c$ ,  $m_s$  từ các kết quả nghiên cứu thực nghiệm thu được trên thiết bị thí nghiệm lò tầng sôi và  $\tau = \tau_p$  từ phương trình (1) vào hệ phương trình trên ta tìm được các giá trị hằng số tốc độ phản ứng  $k_1$ ,  $k_2$  và  $k_3$ . Sau đó kết hợp đồ thị biểu diễn mối quan hệ tuyến tính giữa  $\ln k_i$  và  $1/T_i$  với phương pháp hồi quy tuyến tính sẽ xác định được năng lượng hoạt hóa  $E_{a,i}$  và hằng số trước hàm số mũ  $A_i$ .

### 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

#### 3.1. Phương pháp tiến hành thí nghiệm thu hồi dầu sinh học từ sinh khối bằng công nghệ nhiệt phân nhanh trong lò tầng sôi



**Hình 3.** Sơ đồ nguyên lý hệ thống sản xuất dầu sinh học từ sinh khối bằng công nghệ nhiệt phân nhanh trong lò tầng sôi [1]  
1: Bộ gia nhiệt; 2: Vít tải liệu; 3: Bình chứa liệu;  
4: Lò phản ứng; 5: Cyclone; 6: Bình ngưng

Hiện nay, nhóm nghiên cứu đã thiết kế chế tạo lắp đặt hoàn chỉnh hệ thống thu hồi dầu sinh học từ sinh khối bằng công nghệ nhiệt phân nhanh trong lò tầng sôi tại Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng với năng suất  $G = 500$  g/h (Hình 3). Hệ thống được lắp đặt các thiết bị đo lường để kiểm soát các thông số áp suất, lưu lượng khí nitơ, nhiệt độ bên trong lò phản ứng, trở lực tầng sôi. Thiết bị điều khiển tự động bao gồm: sử dụng biến tần điều chỉnh tốc độ động cơ cung cấp lưu lượng sinh khối theo yêu cầu của một lượt thí nghiệm, sử dụng thermostat điều chỉnh nhiệt độ bên trong thân lò, thời gian thí nghiệm cho 1 lượt thí nghiệm là 1 giờ. Số liệu thí nghiệm được tính trung bình cho 3 lượt thí nghiệm. Mô tả chi tiết hệ thống thí nghiệm này được thể hiện trong [1].

Việc xác định khối lượng các sản phẩm của quá trình nhiệt phân từ thiết bị thí nghiệm như sau: khối lượng chất rắn ( $m_r$ ) và khối lượng dầu ( $m_d$ ) được xác định bằng thiết bị đo khối lượng Mettler Toledo. Trong đó, khối lượng chất rắn ( $m_r$ ) bao gồm khối lượng cốc hình thành từ quá trình nhiệt phân ( $m_c$ ) và một lượng sinh khối còn lại do không tham gia vào quá trình nhiệt phân  $m_s$ . Từ đó suy ra khối

lượng khí không ngưng  $m_g = m_{so} - (m_r + m_d)$ . Khối lượng cốc  $m_c$  = khối lượng chất rắn  $m_r$  – khối lượng không phản ứng  $m_s$ . Trong đó, khối lượng không phản ứng  $m_s$  được xác định bằng phương pháp thủy phân.

#### 3.2. Xác định thời gian $\tau_p$ để nhiệt phân hết hạt liệu bán kính $R$ cho trước

##### 3.2.1. Thông số vật lý bột gỗ và điều kiện nhiệt phân

Sinh khối sử dụng thực hiện nhiệt phân là bột gỗ oak su. Thông số vật lý được thể hiện trong Bảng 1.

Nhiệt độ ban đầu của bột gỗ:  $t_0 = 25^\circ\text{C}$ .

Hệ số tỏa nhiệt [18]:  $\alpha = 350 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**Bảng 1.** Các thông số vật lý của bột gỗ

Đại lượng	Ký hiệu	Đơn vị	Giá trị
Khối lượng riêng	$\rho_p$	$\text{kg}/\text{m}^3$	705
Độ ẩm	$\varphi$		0,07
Nhiệt dung riêng	$C_{pb}$	$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$	1500
Hệ số dẫn nhiệt của bột gỗ	$\lambda_b$	$\text{W}/\text{mK}$	0,1
Hệ số khuếch tán nhiệt	$a$	$\text{m}^2/\text{s}$	$9,52 \times 10^{-8}$

##### 3.2.2. Tính thời gian nhiệt phân nhanh bột gỗ trong lò tầng sôi khi nhiệt độ phản ứng $t_f = 450, 475$ và $500^\circ\text{C}$

Theo kết quả nghiên cứu thực nghiệm nhiệt phân bột gỗ trong lò tầng sôi ở nhiệt độ  $t_f = 450, 475$  và  $500^\circ\text{C}$  thì lượng bột gỗ không tham gia nhiệt phân lần lượt là  $y = 20\%$ ,  $15\%$  và  $11\%$  [1].

Tính toán các đại lượng  $n_i$  và  $c_i$  trong công thức (1) tương ứng với  $t_f = 450, 475, 500^\circ\text{C}$  và sử dụng phương pháp xác định nghiệm theo phương pháp gần đúng Newton với sai số đến  $\varepsilon = 10^{-6}$  ta tính được thời gian nhiệt phân cho các hạt bột gỗ với bán kính  $R$  khác nhau. Kết quả tính toán thời gian nhiệt phân theo Bảng 2.

**Bảng 2.** Thời gian nhiệt phân  $\tau_p$  (s) theo bán kính  $R$

$R, \text{mm}$ $t_r, ^\circ\text{C}$	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
450	0,59	0,80	1,03	1,28	1,56	1,86
475	0,56	0,77	1,00	1,25	1,53	1,83
500	0,54	0,74	0,97	1,21	1,49	1,79

Từ kết quả tính trong Bảng 2 ta thấy, thời gian thực hiện nhiệt phân nhanh bột gỗ có bán kính tương đương  $R = 0,5$  mm khi nhiệt độ lò phản ứng  $t_f = 450, 475$  và  $500^\circ\text{C}$  lần lượt là 0,8; 0,77 và 0,74 s. Kết quả này là cơ sở cho việc tính toán thông số động học, cũng như điều khiển tốc độ khí nitơ nhằm đảm bảo duy trì lớp sôi và đảm bảo không có phản ứng thứ cấp  $k_4, k_5$ .

#### 3.3. Xác định thông số động học khi nhiệt phân nhanh bột gỗ

##### 3.3.1. Các kết quả thí nghiệm hiệu quả thu hồi các sản phẩm phụ thuộc vào nhiệt độ lò phản ứng

Bột gỗ được sử dụng trong thí nghiệm nhiệt phân nhanh trong lò tầng sôi được phân tích với các thành phần hóa học hemicellulose 20,5%, cellulose 41,5% và lignin 27%. Bột gỗ được phơi khô, tuyển chọn bằng cỡ rây tiêu chuẩn có kích cỡ trung bình  $0,5 \div 0,75$  mm và được sấy tới độ ẩm 7%. Mỗi đợt thí nghiệm tương ứng với mỗi giá trị nhiệt độ tâm lò

$t_f = 450, 470, 500\text{ }^\circ\text{C}$  và lưu lượng khí nitơ cấp là 25 lít/phút. Kết quả thí nghiệm khối lượng các loại sản phẩm thu hồi phụ thuộc vào nhiệt độ lò  $t_f$  thu được thể hiện trong Bảng 3.

**Bảng 3.** Kết quả thí nghiệm hiệu quả thu hồi các loại sản phẩm phụ thuộc vào nhiệt độ lò  $t_f$  [1]

Nhiệt độ, $^\circ\text{C}$	$\tau$ (s)	$m_d$ (g)	$m_r$ (g)	$m_g$ (g)	$\frac{m_s(\tau)}{m_{s0}}$	$m_c$ (g)
450	0,78	198	230	72	0,20	130
475	0,77	228	198	74	0,15	128
500	0,74	244	175	81	0,11	125

3.3.2. Xác định hằng số tốc độ phản ứng  $k_1, k_2, k_3$

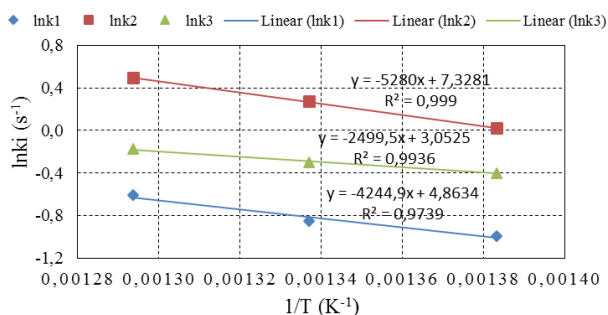
Thay các đại lượng  $m_g, m_d, m_r, m_s(\tau)/m_{s0}$  thu được từ kết quả thí nghiệm ở Bảng 3 và thời gian  $\tau_p$  tương ứng với  $t_f = 450, 475$  và  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ở Bảng 2 vào các phương trình (7) ÷ (9), giải các phương trình này tìm được nghiệm  $k_1, k_2, k_3$  thể hiện trong Bảng 4.

**Bảng 4.** Giá trị hằng số tốc độ phản ứng tương ứng với nhiệt độ lò phản ứng  $t_f$

Nhiệt độ lò phản ứng $t_f, ^\circ\text{C}$	$k_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$k_2$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$k_3$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
450	0,371	1,021	0,671
475	0,429	1,320	0,741
500	0,544	1,638	0,839

3.3.3. Xác định thông số động học khi nhiệt phân bột gỗ trong lò tầng sôi

Từ các kết quả tính giá trị hằng số tốc độ phản ứng trong Bảng 4, ta thiết lập được quan hệ giữa  $\ln k_i$  và  $1/T$  thể hiện Hình 4.



**Hình 4.** Quan hệ giữa  $\ln k_i$  và  $1/T$  của bột gỗ

Trên hệ trục tọa độ  $\ln k_i$  và  $1/T$  ở Hình 4, tương ứng với mỗi giá trị nhiệt độ phản ứng  $T = 723\text{ K}, 748\text{ K}$  và  $773\text{ K}$  xác định được 3 điểm ( $\ln k_i, 1/T$ ). Sử dụng phương pháp hồi quy tuyến tính xác định được phương trình bậc nhất đi qua 3 điểm trên là:  $\ln k_1 = -4244,9/T + 4,8634$  (10) với hệ số chính xác là  $R^2 = 0,9739$ ;  $\ln k_2 = -5280/T + 7,3281$  (11) với hệ số chính xác là  $R^2 = 0,999$  và  $\ln k_3 = -2499,5/T + 3,0525$  (12) với hệ số chính xác là  $R^2 = 0,9936$ .

Mặt khác, theo Arrhenius hằng số tốc độ phản ứng  $k_i$  phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right), \text{ suy ra: } \ln k_i = \ln A_i - \frac{E_{a,i}}{RT} \quad (13)$$

Kết hợp các phương trình từ (10) đến (13) xác định được các thông số động học của quá trình nhiệt phân nhanh đối với nguồn nguyên liệu là bột gỗ thể hiện trong Bảng 5.

**Bảng 5.** Giá trị  $E_{a,i}$  và  $A_i$  của quá trình nhiệt phân nhanh bột gỗ trong lò tầng sôi

Tốc độ phản ứng	Năng lượng hoạt hóa $E_{a,i}$ (J/mol)	Hằng số trước hàm số mũ $A_i$ ( $\text{s}^{-1}$ )
$k_1$	$35,3 \times 10^3$	129
$k_2$	$43,9 \times 10^3$	1522
$k_3$	$20,8 \times 10^3$	21

**Nhận xét:**

- Theo kết quả nghiên cứu của Rafael Font cùng các cộng sự [14] cho thấy rằng năng lượng hoạt hóa  $E_{a,i}$  thực hiện phản ứng nhiệt phân sinh khối sinh ra các loại khí và dầu sinh học có giá trị trong khoảng từ 14,6 đến 227 kJ/mol. Từ đó cho thấy, kết quả xác định năng lượng hoạt hóa của quá trình nhiệt phân nhanh bột gỗ trong lò tầng sôi trên cơ sở kết hợp phương trình động học, phương trình trường nhiệt độ và kết quả nghiên cứu thực nghiệm của nghiên cứu này có giá trị từ 20,8 đến 43,9 kJ/mol là hoàn toàn phù hợp.

- Việc phân hủy các sinh khối trong quá trình nhiệt phân được chấp nhận xảy ra theo 3 giai đoạn nối tiếp nhau: (i) truyền nhiệt, (ii) phân hủy sinh khối liên quan đến việc cắt đứt các liên kết hóa học và (iii) khuếch tán các sản phẩm ra khỏi bề mặt sinh khối; trong đó giai đoạn nào chậm nhất sẽ quyết định tốc độ và giá trị năng lượng hoạt hóa của toàn bộ quá trình nhiệt phân. Theo kết quả nghiên cứu ở Bảng 5 ta thấy, năng lượng hoạt hóa của quá trình nhiệt phân nhanh có giá trị từ 20,8 đến 43,9 kJ/mol nhỏ hơn so với năng lượng cắt đứt các liên kết hóa học C-H, C-C, C-OH khi thực hiện quá trình nhiệt phân (có giá trị từ 63 đến 335 kJ/mol [19]). Mặt khác, năng lượng hoạt hóa của quá trình khuếch tán có giá trị từ 8 đến 12 kJ/mol [20] nhỏ hơn các giá trị năng lượng hoạt hóa thu được từ kết quả của nghiên cứu này. Từ việc so sánh này cho thấy, khoảng giá trị năng lượng hoạt hóa quá trình nhiệt phân nhanh tìm được của nghiên cứu này là của giai đoạn truyền nhiệt. Như vậy, truyền nhiệt là giai đoạn chậm nhất và quyết định đến tốc độ của quá trình nhiệt phân nhanh. Kết quả phân tích này là cơ sở cho việc nghiên cứu nâng cao hiệu quả quá trình nhiệt phân nhanh bằng cách tập trung nâng cao hiệu quả quá trình truyền nhiệt từ môi trường phản ứng đến bề mặt của hạt sinh khối.

**4. Kết luận**

Sử dụng phương trình (1) ta sẽ tính toán được thời gian nhiệt phân nhanh của hạt biomass. Với bột gỗ có bán kính tương đương  $R = 0,5\text{ mm}$  khi nhiệt độ lò phản ứng  $t_f = 450, 475$  và  $500\text{ }^\circ\text{C}$  thì thời gian nhiệt phân nhanh lần lượt là 0,8; 0,77 và 0,74 s. Kết quả này là cơ sở cho việc tính toán thông số động học cũng như điều khiển tốc độ khí nitơ vừa đảm bảo duy trì lớp sôi và đảm bảo không có phản ứng thứ cấp  $k_4, k_5$ .

Kết hợp giữa phương trình động học, kết quả tính toán thời gian nhiệt phân cùng với kết quả nghiên cứu thực nghiệm trên hệ thống thiết bị nhiệt phân nhanh sinh khối trong lò tầng sôi, tác giả đã xác định được thông số động học của sinh khối. Kết quả nghiên cứu cho thấy năng lượng hoạt hóa  $E_{a,i}$  và  $A_i$  tương ứng với mỗi phản ứng: sinh khối nhiệt phân thành khí không ngưng là:  $E_{a,g} = 35,3\text{ kJ/mol}$ ,

$A_g = 129 \text{ s}^{-1}$ ; sinh khối nhiệt phân thành dầu là:  $E_{a,d} = 43,9 \text{ kJ/mol}$ ;  $A_d = 1522 \text{ s}^{-1}$ ; sinh khối nhiệt phân thành cốc là:  $E_{a,c} = 20,8 \text{ kJ/mol}$ ;  $A_c = 21 \text{ s}^{-1}$ .

Kết quả nghiên cứu này là cơ sở để nghiên cứu nâng cao hiệu quả quá trình nhiệt phân nhanh bột gỗ sản xuất dầu sinh học.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Phạm Duy Vũ, Luận án tiến sĩ kỹ thuật “Nghiên cứu quá trình nhiệt phân biomass sản xuất nhiên liệu sinh học”, 2018.
- [2] Phạm Duy Vũ, Hoàng Dương Hùng, Nguyễn Bốn, “Nghiên cứu trường nhiệt độ không ổn định tìm cỡ hạt liệu để nhiệt phân biomass sản xuất dầu sinh học”, *Tạp chí Năng lượng Nhiệt*, 128-3/2016.
- [3] Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D., “An overview of fast pyrolysis of biomass”, *Org. Geochem.*, 1999, 30 pp. 1479-1493.
- [4] Dong Kyun Seo, Sang Shin Park, Jungho Hwang, Tae-U Yu, “Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89 (2010) 66–73.
- [5] J. F. Stubington, S. Aiman, “Pyrolysis kinetics of bagasse at high heating rates”, *Energy & Fuels*, 1994, 8, 194-203.
- [6] Jacques Lédé & Olivier Authier, “Characterization of biomass fast pyrolysis Advantages and drawbacks of different possible criteria”, *Biomass Conv. Bioref.* (2011) 1:133–147.
- [7] Qingang Xiong; Soroush Aramideh, Song-Chang Kong, “Modeling effects of operating conditions on biomass fast pyrolysis in bubbling fluidized bed reactors”, *Energy & Fuels*, (27) 2013, 5948-5956.
- [8] C.Di Blasi, “Heat momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation”, *Chemical Engineering Science* 51 (1996) 1121-1132.
- [9] C.Di Blasi, “Modelling the fast pyrolysis of cellulosic particle in fluid-bed reactors”, *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 5999-6013.
- [10] Chan, W.R, Kelbon, M., Krieger, B.B, “Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of large biomass particale”, *Fuel* (1985), 64, 1505 - 1513.
- [11] Prakash Parthasarathy and Sheeba K. Narayanan, 2013, “Determination of Kinetic Parameters of Biomass samples Using Thermogravimetric analysis”, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Vol.33, No. 1.
- [12] Q. Xue, D. Dalluge, T.J. Heindel, R.O. Fox, R.C. Brown, “Experimental validation and CFD modeling study of biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors”, *Fuel* 97 (2012) 757–769.
- [13] Y. Haseli, J.A. van Oijen, L.P.H. de Goeij, “Modeling biomass particle pyrolysis with temperature – dependent heat of reactions”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 90 (2011) 140 – 154.
- [14] Rafael Font, Antonio Marcilla, Emilio Verdii, and Joaquin Devesa, “Kinetics of the Pyrolysis of Almond Shells and Almond Shells Impregnated with CoC12 in a Fluidized Bed Reactor and in a Pyroprobe 100”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 1846-1855.
- [15] Zhongyang Luo, Shurong Wang, Kefa Cen, “A model of wood flash pyrolysis in fluidied bed reactor”, *Renewable Energy* 30 (2005) 377 – 392.
- [16] Richard Steven Miller, J. BELLAN, “A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Surimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetic”, *Combustion Science and Technology*, 07/1997; 126(1-6):97-137.
- [17] Jacques Lédé & Olivier Authier, “Characterization of biomass fast pyrolysis Advantages and drawbacks of different possible criteria”, *Biomass Conv. Bioref.* (2011) 1:133–147.
- [18] K. Papadakis, A.V. Bridgwater, S. Gu, “CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors, Part B Heat, momentum and mass transport in bubbling fluidised beds”, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 1036 – 1045.
- [19] T. L. Cottrell (1958), *The Strengths of Chemical Bonds*, 2d ed., Butterworth, London.
- [20] C.H. Bamford, G.F.H. Tipper, R.G. Compton (1985), *Diffusion – limited reactions*, Elsevier Science Publishers B.V.

(BBT nhận bài: 02/4/2019, hoàn tất thủ tục phản biện: 20/5/2019)