

GIẢI PHÁP CÔNG NGHỆ ỨNG DỤNG HYDRATE BIOGAS TECHNOLOGY SOLUTION FOR BIOGAS HYDRATE APPLICATIONS

Bùi Văn Ga¹, Trương Lê Bích Trâm^{2*}, Phạm Đình Long¹, Nguyễn Lê Châu Thành³

¹Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng

²Đại học Đà Nẵng

³Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật - Đại học Đà Nẵng

*Tác giả liên hệ: tltram@ac.udn.vn

(Nhận bài: 28/12/2020; Chấp nhận đăng: 11/3/2021)

Tóm tắt - Lưu trữ và vận chuyển khí thiên nhiên dưới dạng hydrate có nhiều ưu điểm như mật độ thể tích cao, áp suất, nhiệt độ làm việc vừa phải, an toàn và thân thiện với môi trường. Nhiều giải pháp công nghệ đã được phát triển để cải thiện động học hình thành hydrate, giúp cho việc ứng dụng chúng trong thực tiễn trở nên dễ dàng hơn. 1m³ hydrate có thể chứa 160-180m³ khí thiên nhiên ở điều kiện tiêu chuẩn. Khi bổ sung THF, hydrat có thể ổn định trong thời gian dài ở nhiệt độ -2°C và áp suất khí quyển. Sự hiện diện của CO₂ trong biogas không ảnh hưởng đến quá trình hình thành hydrate. Hydrate biogas là giải pháp công nghệ có nhiều hứa hẹn trong lưu trữ, vận chuyển và phân phối biogas. Chúng có thể được ứng dụng để làm nhiên liệu cho xe gắn máy và sinh nhiệt gia dụng. Những nghiên cứu thực nghiệm về sản xuất hydrate biogas, bình chứa hydrate và công nghệ cung cấp hydrate biogas cho thiết bị sinh nhiệt cần được tiến hành để phát triển các prototype.

Từ khóa - Hydrate khí thiên nhiên; Hydrate biogas; Nhiên liệu tái tạo; Xe gắn máy; Phát thải ô nhiễm

1. Giới thiệu

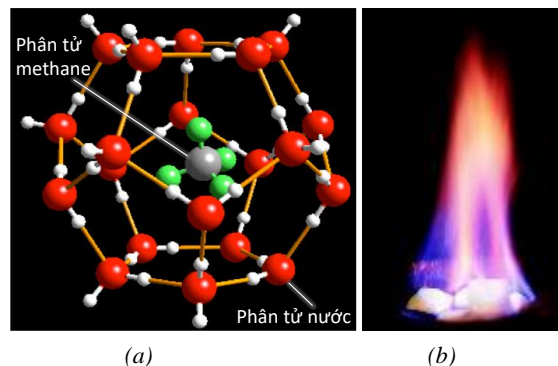
Biogas là nhiên liệu tái tạo có thể được sản xuất từ các chất thải hữu cơ rất dồi dào ở nước ta. Tuy nhiên, do công nghệ lưu trữ biogas chưa được phát triển nên việc sử dụng nguồn nhiên liệu tái tạo này còn rất hạn chế. Nhiều nơi sản xuất biogas không có nơi tiêu thụ đã phải xả bỏ ra khí quyển. Điều này là tăng ô nhiễm môi trường vì tác dụng gây hiệu ứng nhà kính của CH₄ gấp 23 lần so với khí CO₂. Việc lưu trữ biogas bằng các giải pháp vật lý như nén và hóa lỏng do yêu cầu hoặc áp suất rất cao hoặc nhiệt độ rất thấp nên khó có thể áp dụng rộng rãi trong những điều kiện sản xuất biogas qui mô hạn chế. Bên cạnh đó, việc sử dụng biogas trong những điều kiện áp suất và nhiệt độ như vậy có nguy cơ xảy ra mất an toàn. Vì vậy cần có cách tiếp cận mới về lưu trữ biogas để tạo điều kiện cho việc sử dụng rộng rãi nguồn nhiên liệu tái tạo dồi dào này.

Lưu trữ biogas dưới dạng hydrate có thể xem là một giải pháp công nghệ phù hợp. Hydrate khí là các hợp chất phân tử bao gồm các cấu trúc không phân cực được hình thành do tương tác vật lý của các phân tử khí như CH₄, CO₂ và các phân tử nước [1] ở điều kiện nhiệt độ thấp và áp suất cao. Có thể hình dung như các phân tử khí bị nhốt trong một lồng bao quanh bởi các phân tử nước (Hình 1a). Các hợp chất phân tử hydrate khí được hình thành do lực hút Van der Waals giữa các phân tử nước và khí [2]. Liên kết cộng hóa

Abstract - Storing and transporting natural gas under hydrate form exhibit several advantages such as high volume density, moderate working temperature and pressure, safety, and environmental friendliness. Many technological solutions have been developed to improve the kinetics of hydrate formation to favorize their application in practice. 1 m³ hydrate can store about 160-180 m³ of natural gas under standard conditions. When THF is added, the hydrate can be stable for a long time at -2°C temperature and atmospheric pressure. The hydrate formation is not affected by the presence of CO₂ in biogas. Biogas hydrate is a promising technological solution in biogas storage, transportation and distribution. They can be used to fuel motorcycles and generate household heat. Experimental studies on biogas hydrate production, hydrate storage tanks and biogas hydrate supply technology to thermal machines should be conducted to develop prototypes.

Key words - Natural gas hydrate; Biogas hydrate; Renewable fuels; Motorcycles; Pollution emissions

trị không xảy ra trong hydrat khí cũng như không có sự phân bố lại không gian của đám mây điện tử diễn ra trong quá trình hình thành hydrat. Các hydrat khí có thể ổn định trong các điều kiện áp suất và nhiệt độ khác nhau. Khi giảm áp suất hay tăng nhiệt độ thì hydrate bị phân giải, phân tử khí thoát ra khỏi lồng hydrate. Trong trường hợp hydrate methane, khí thoát ra có thể cháy nên người ta gọi hydrate methane là băng cháy (fire ice hay flammable ice) (Hình 1b).



Hình 1. Cấu tạo hydrate methane (a) và ngọn lửa băng cháy (b)

Lưu trữ và vận chuyển khí thiên nhiên ở dạng hydrate là một giải pháp thay thế đầy hứa hẹn [3]. 1m³ nước có thể kết hợp 207m³ khí mêtan để tạo thành 1,26m³ hydrate rắn; trong khi nếu không có khí, 1 m³ nước đóng băng tạo thành 1,09m³

¹ The University of Danang - University of Science and Technology (BUI Van Ga, Phạm Đình Long))

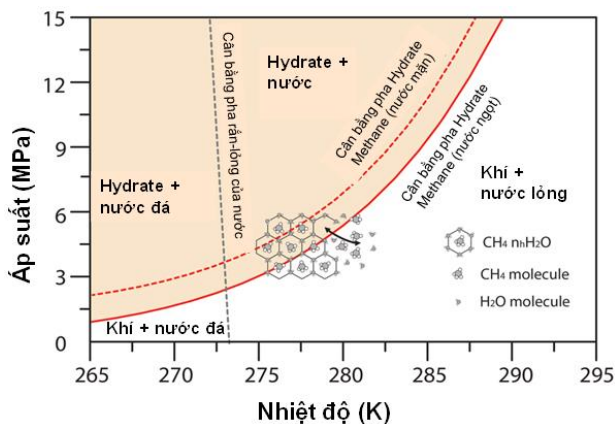
² The University of Danang (Trương Lê Bích Trâm)

³ The University of Danang - University of Technology and Education (Nguyễn Lê Châu Thành)

băng. Một thể tích hydrate methane ở áp suất 26bar, nhiệt độ 0°C chứa 164 thể tích khí. Trong hydrate, 80% (theo thể tích) là nước và 20% là khí. Như vậy, 1 m³ hydrate có thể chứa 160–180m³ khí thiên nhiên (ở điều kiện tiêu chuẩn) [1], [4]. Khối lượng riêng hydrate phụ thuộc vào thành phần, áp suất và nhiệt độ của nó, thay đổi từ 0,8 đến 1,2 g/cm³.

Những ưu điểm của giải pháp trữ khí thiên nhiên dưới dạng hydrate có thể tóm tắt: (i) Quá trình hình thành hydrate thân thiện với môi trường vì nó chỉ sử dụng nước và rất ít chất xúc tác (được sử dụng khi cần thiết để cải thiện điều kiện vận hành của kho lưu trữ); (ii) Khí methane được lưu trữ ở dạng phân tử, có thể thu hồi hoặc sử dụng gần như hoàn toàn bằng cách đơn giản là giảm áp suất hoặc nâng nhiệt tối thiểu; (iii) Điều kiện nhiệt độ và áp suất vừa phải trong quá trình hình thành và bảo quản; (iv) Năng lượng lưu trữ trên một đơn vị thể tích tương đối cao.

Đặc trưng của hydrate khí được thể hiện trên giản đồ cân bằng pha. Đó là đường cong biểu diễn quan hệ giữa áp suất và nhiệt độ hỗn hợp ở trạng thái cân bằng. Hình 2 giới thiệu đường cong cân bằng pha của hydrate methane trong nước ngọt và nước mặn [5]. Khi $P_g > P_{eq}$ (phía trên đường cong cân bằng) hydrate có thể hình thành khi nồng độ methane hòa tan vào nước cao hơn giá trị bão hòa. Ở điều kiện P-T dưới đường cong cân bằng pha hydrate ($P_g < P_{eq}$), hydrate phân giải thành các thành phần ban đầu của nó. Áp suất cân bằng trong trường hợp nước mặn cao hơn trường hợp nước ngọt.



Hình 2. Giản đồ cân bằng pha của hydrate methane trong điều kiện nước mặn và nước biển [5]

Hydrate khí thiên nhiên có thể được bảo quản ở áp suất khí quyển và nhiệt độ thấp hơn 258,15K [4]. Vì các hydrate methane ổn định ở nhiệt độ cao hơn khí tự nhiên hóa lỏng (LNG) (-20 so với -162°C) nên việc sản xuất hydrate yêu cầu máy làm lạnh công suất nhỏ hơn và ít tiêu tốn năng lượng hơn so với công nghệ hóa lỏng khí thiên nhiên. Nhiệt độ bảo quản hydrate khí thiên nhiên còn có thể được nâng cao hơn nhờ bổ sung tetrahydrofuran (THF). Các kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy, khi bổ sung tetrahydrofuran, các hydrat có thể ổn định trong vài tháng ở nhiệt độ -2°C và áp suất khí quyển. Do đó, việc lưu trữ và vận chuyển ở dạng hydrat thuận lợi hơn nhiều so với các công nghệ thông thường khác như khí thiên nhiên nén (CNG), khí thiên nhiên hóa lỏng (LNG) [1].

Mặc dù hydrate khí thiên nhiên có những ưu điểm nổi trội như trên nhưng động học hình thành hydrate chậm là một thách thức lớn đối với việc thương mại hóa công nghệ

này. Sự hình thành hydrat bị chi phối bởi truyền nhiệt và truyền chất trong pha khí-lỏng-rắn [4]. Các quá trình này có thể được cải thiện nhờ tăng cường xáo trộn các chất trong tháp phản ứng. Tháp phản ứng thông thường có 3 kiểu: Kiểu khuấy, kiểu phun và kiểu sủi bọt. Tháp phản ứng kiểu khuấy được áp dụng phổ biến nhất. Pha khí có thể khuếch tán nhanh chóng sang pha lỏng nhờ khuấy trộn các chất trong tháp phản ứng [4]. Tuy nhiên, do áp suất trong tháp phản ứng cao nên trục khuấy cần phải được làm kín để tránh rò rỉ.

Bên cạnh các giải pháp vật lý nêu trên, việc áp dụng vật liệu nano cũng có thể gia tốc sự hình thành các hydrate nhờ tăng cường truyền nhiệt [1]. Các hạt nano kim loại, Cu và hạt nano oxit kim loại (ZnO, CuO, Fe₃O₄) đã được sử dụng để tăng cường nhiệt và truyền chất trong quá trình hình thành hydrat [1]. Park và cộng sự [6] đã nghiên cứu ảnh hưởng của ống nano carbon đến sự hình thành của methane hydrate, nghiên cứu cho thấy ống nano cacbon làm tăng khả năng lưu trữ khí lên 4,5 lần và giảm thời gian tạo mầm hydrate so với nước tinh khiết. Arjang và cộng sự [7] đã tổng hợp các hạt nano bạc để tạo thành hydrate methane ở áp suất 4,7MPa và 5,7MPa, cho thấy so với nước tinh khiết, thời gian tạo mầm hydrate giảm 85% và 73,9% ở lần lượt ở áp suất 4,7MPa và 5,7MPa. Najibi và cộng sự [8] đã sử dụng chất nano CuO để thúc đẩy sự hình thành hydrate methane nhưng nhận thấy rằng khả năng lưu trữ khí trong chất lỏng nano CuO không tăng đáng kể. Abdi-Khanghah và cộng sự [9] đã nghiên cứu tác động của chất lỏng nano ZnO lên sự hình thành hydrate methane bằng cách thực hiện các thí nghiệm ở 274,65K và 276,65K với áp suất ban đầu được đặt là 5,0MPa và 6,0MPa. Các tác giả nhận thấy, tốc độ hình thành hydrate methane được tăng cường bởi nano ZnO. Hầu hết các hạt nano trong các nghiên cứu nêu trên là kim loại đắt tiền làm tăng chi phí của các ứng dụng công nghiệp. Gần đây các hạt nano graphite rẻ tiền và có diện tích bề mặt riêng lớn hơn và độ dẫn nhiệt cao hơn các hạt nano kim loại đã được sử dụng [10]. Kết quả của các nghiên cứu này cho thấy thời gian tạo mầm hydrate giảm 80,8% và hấp thụ khí tăng 12,8% khi có mặt các hạt nano graphite.

Gần đây, các nhà nghiên cứu đã khám phá ra một phương pháp mới để tạo thành hydrate khí nhanh chóng nhờ chất xúc tác nhiệt động lực học THF [11-12]. Trong cấu trúc hydrate, các phân tử chất bổ sung chiếm và ổn định các lồng lớn còn các lồng nhỏ chứa CH₄ [13]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, hydrate CH₄/THF được tạo thành trong bình phản ứng ở điều kiện nhiệt độ và áp suất vừa phải (3,0MPa và 283,2K) mà không cần khuấy trộn [12].

Nghiên cứu tổng quan trên đây cho thấy, hydrate khí là một giải pháp hứa hẹn trong lưu trữ khí thiên nhiên. Về nguyên tắc biogas sau khi tinh luyện cũng đạt được tính chất của khí thiên nhiên nên chúng cũng có thể lưu trữ bằng công nghệ hydrate. Trong công trình này, nhóm nghiên cứu trình bày khả năng lưu trữ biogas dưới dạng hydrate và đề xuất công nghệ ứng dụng hydrate biogas trong sinh nhiệt gia dụng và làm nhiên liệu cho xe gắn máy.

2. Lưu trữ và sử dụng hydrate biogas

2.1. Hydrate biogas

Thông thường biogas chứa CH₄ (khoảng 60%) và CO₂ (khoảng 40%). Khi lọc bỏ CO₂ và các tạp chất khác thì

biogas trở thành khí thiên nhiên. Do cả CH₄ và CO₂ đều có thể hydrate hóa do đó biogas thô cũng có thể lưu trữ bằng công nghệ hydrate. Kết quả nghiên cứu gần đây của Veluswamy và cộng sự [14] cho thấy, biogas có khả năng nhanh chóng tạo thành các hydrate CH₄/THF ở áp suất vừa phải (3,0-5,0MPa) và ở nhiệt độ gần với nhiệt độ phòng bằng cách kết hợp với một lượng nhỏ chất hoạt động bề mặt. Các thí nghiệm đã được thực hiện đối với sự hình thành hydrate CO₂/CH₄/THF cho thấy, ở 283,2K động học hình thành hydrate ở áp suất 7,0MPa nhanh hơn nhiều so với ở áp suất 3,0MPa, với thời gian hình thành giảm 66,1% và tỷ lệ tiêu thụ khí trong giai đoạn đầu tăng 617%. Ở nhiệt độ cao hơn (293,2K) việc hoàn thành quá trình hình thành hydrate mất nhiều thời gian hơn, đồng thời tỷ lệ tiêu thụ khí tương đối thấp hơn. Những nỗ lực khác đang được thực hiện để tăng cường động học ở nhiệt độ cao bằng cách thêm một số chất xúc tác động học. Kết quả nghiên cứu sự hình thành hydrate của hỗn hợp 24% CO₂/76% CH₄ khi bổ sung THF cho thấy, khi có tạp chất CO₂ thì động học tổng thể của sự hình thành hydrate CO₂/CH₄/THF bị tụt giảm so với hydrat CH₄/THF [15]. Tuy nhiên, hàm lượng cuối cùng của CH₄ lưu trữ trong hydrat không bị giảm nhiều. Điều này cho thấy, lợi thế của việc lưu trữ và vận chuyển trực tiếp khí tự nhiên có lẫn tạp chất CO₂ trong hydrat mà không cần tách tạp chất này trước quá trình hydrat hóa.

Giản đồ cân bằng pha của hydrate biogas có thể được xác lập dựa trên giản đồ cân bằng pha của CH₄ và CO₂ với giả định áp suất cân bằng của từng chất tỉ lệ thuận với thành phần của nó trong hỗn hợp khí.

- Đối với methane:

Đường cong cân bằng pha của hydrate methan trong nước có thể được tính toán theo công thức thực nghiệm sau đây [16]:

$$\ln(\text{Peq}_{\text{CH}_4}) = -1,644866.10^3 - 0,1374178T + 5,4979866.10^4/T + 2,64118188.10^2 \ln(T)$$

- Đối với carbonic:

Dựa theo số liệu thực nghiệm trong [17], chúng ta có thể biểu diễn mối quan hệ giữa áp suất cân bằng pha và nhiệt độ của hydrate carbonic theo biểu thức tương tự như sau:

$$\ln(\text{Peq}_{\text{CO}_2}) = -1,64752.10^3 - 0,1374178T + 5,4979866.10^4/T + 2,64118188.10^2 \ln(T)$$

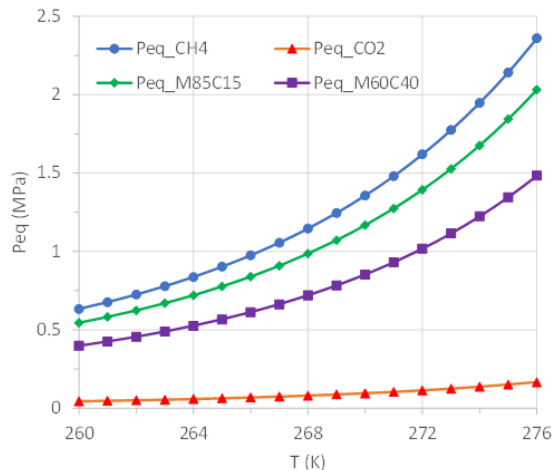
- Đối với biogas:

Biogas được ký hiệu M_xC_y, trong đó x là % methane và y là % carbonic tính theo thể tích. Với giả thiết áp suất cân bằng tỉ lệ thuận với thành phần khí trong biogas, đường cong cân bằng pha của biogas có thể tính gần đúng theo biểu thức:

$$\text{Peq}_{\text{biogas}} = (x.\text{Peq}_{\text{CH}_4} + y.\text{Peq}_{\text{CO}_2})/100$$

Trong công thức trên Peq là áp suất cân bằng pha (Mpa), T là nhiệt độ (K).

Kết quả tính áp suất cân bằng trong phạm vi T=260-276K cho trên Hình 3. Để đảm bảo an toàn trong mục đích sử dụng dân dụng, chúng ta chọn phạm vi áp suất làm việc của bình chứa hydrate nhỏ hơn 2Mpa. Chúng ta thấy CO₂ trong biogas làm giảm áp suất cân bằng của hỗn hợp khí so với methane.



Hình 3. Giản đồ cân bằng pha của hydrate CH₄, CO₂ và biogas

2.2. Tính toán lượng nhiệt cần thiết cung cấp cho bình chứa hydrate

Bảng 1. Nhiệt phân giải hydrate CH₄ và hydrate CO₂ [2]

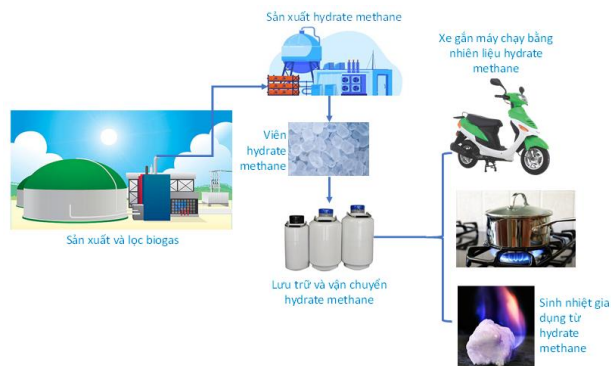
Khí	Công thức	Khối lượng riêng g/cm ³	Thể tích mole cm ³ /mol	Nhiệt phân giải	
				T>0°C	T<0°C
CH ₄	CH ₄ .6H ₂ O M=124	0,910	136,264	54,2 kJ/mol 398 MJ/m ³	18,1 kJ/mol
CO ₂	CO ₂ .6H ₂ O M=152	1,117	136,078	66,12 kJ/mol 485 MJ/m ³	24,3 kJ/mol

Tính toán được thực hiện với biogas đã được tinh luyện để đạt được 85% CH₄ và 15% CO₂ theo thể tích. Giả định 1m³ hydrate chứa trung bình 150m³ khí ở điều kiện thường, tức chứa 22,5m³ CO₂ và 127,5m³ CH₄. Năng lượng cần thiết để phân giải 1 mol hydrate (15% CO₂ và 85% CH₄) ở nhiệt độ T< 0°C là 19,03kJ (tính theo Bảng 1 với giả định nhiệt phân giải tỷ lệ thuận với thành phần các chất trong nhiên liệu). Từ đó chúng ta tính được năng lượng cần thiết để phân giải 1 m³ hydrate là 140MJ.

Nhiệt trị thấp của methane là 35,8MJ/m³. Vậy nhiệt trị của 127,5m³ CH₄ là 4564,5MJ. Nhiệt cần thiết để giải phóng methane ra khỏi hydrate chiếm 3% năng lượng methane.

3. Đề xuất giải pháp ứng dụng hydrate biogas

3.1. Sơ đồ hệ thống sản xuất và sử dụng hydrate biogas



Hình 4. Sơ đồ sản xuất và sử dụng hydrate biogas

Hình 4 giới thiệu sơ đồ hệ thống sản xuất và phân phối hydrate methane từ biogas. Biogas sau khi qua hệ thống lọc H₂S và CO₂ được đưa vào hệ thống sản xuất thành các viên

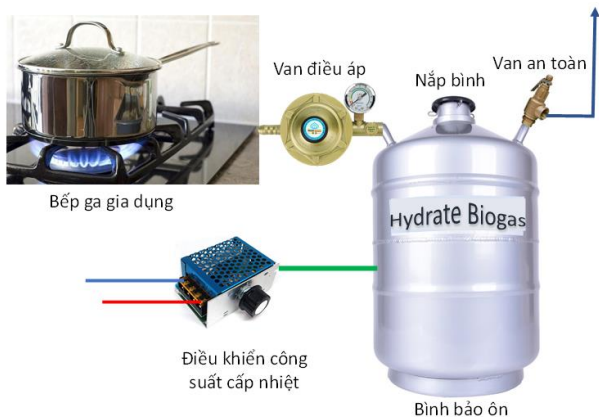
hydrate CH_4/THF tiêu chuẩn bảo quản ở nhiệt độ -2°C và áp suất khí quyển. Các viên hydrate CH_4/THF sau đó được phân phối cho các hộ gia đình để sinh nhiệt gia dụng hay làm nhiên liệu cho xe gắn máy.

3.2. Ứng dụng hydrate biogas trong sinh nhiệt gia dụng

- Bếp hydrate biogas hở: Nguyên lý làm việc của bếp như bếp dùng cồn khô đang được phổ biến hiện nay (Hình 5). Hydrate biogas được đặt vào cốc giữa lò. Do áp suất giảm và nhiệt độ tăng nên methane được phân giải ra khỏi hydrate hòa trộn với không khí tạo thành hỗn hợp cháy khuếch tán. Kiểu bếp này đơn giản nhưng khó điều khiển công suất của bếp nên hiệu suất sử dụng nhiên liệu sẽ thấp.



Hình 5. Bếp hydrate biogas hở



Hình 6. Bếp hydrate biogas kín

- Bếp hydrate biogas kín: Về mặt nguyên lý, bếp này không khác gì bếp gas truyền thống, chỉ thay bình gas LPG bằng bình hydrate biogas (Hình 6). Hydrate biogas được chứa trong bình bảo ôn. Khi hoạt động hydrate biogas được cấp nhiệt thông qua điện trở có thể điều chỉnh được công suất. Biogas thoát ra khỏi hydrate được cấp cho bếp thông qua bộ điều áp. Bình bảo ôn có van an toàn để xả khí khi áp suất tăng cao và có van xả đáy để xả nước khi hydrate được phân giải hoàn toàn.

3.3. Ứng dụng hydrate biogas làm nhiên liệu cho xe gắn máy

Như phân tích trên đây năng lượng thể tích của hydrate biogas tương đương với biogas nén ở áp suất 200bar. Lợi thế của hydrate là áp suất làm việc thấp hơn rất nhiều, dưới 20bar. Do áp suất thấp nên bình chứa hydrate có thể được chế tạo với kiểu dáng phù hợp với không gian bố trí trên xe. Hình 7 là sơ đồ bố trí bình hydrate biogas cho xe gắn máy kiểu tay ga. Bình được bố trí gọn trong không gian cốp xe. Cốp xe được chuyển sang không gian phía trước với thể tích nhỏ hơn. Tương tự như bình chứa hydrate biogas dùng cho bếp gia dụng, khi sử dụng trên xe gắn máy bình chứa

cũng được cấp nhiệt thông qua điện trở với công suất điều chỉnh được. Biogas phân giải ra khỏi hydrate được cung cấp cho động cơ thông qua bộ cung cấp nhiên liệu kiểu hút hay kiểu phun [18-22]. Hệ thống cung cấp nhiên liệu xăng cho động cơ vẫn giữ nguyên. Vì vậy xe gắn máy có thể chuyển sang chế độ sử dụng xăng khi cần thiết. Bình hydrate biogas 6lít có thể chứa 1m^3 biogas ở điều kiện thường giúp cho xe gắn máy có thể chạy được quãng đường 100km. Tùy theo phạm vi hoạt động yêu cầu, kích thước bình chứa hydrate có thể được thiết kế phù hợp. Quãng đường hoạt động thông thường của xe gắn máy hoạt động trong thành phố khoảng 50km. Vì vậy bình chứa hydrate biogas có dung tích khoảng 3lít là phù hợp.



Hình 7. Sơ đồ bố trí hệ thống cung cấp nhiên liệu hydrate biogas cho xe gắn máy

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu trên đây cho phép chúng ta rút ra được những kết luận sau đây:

- Lưu trữ và vận chuyển khí thiên nhiên dưới dạng hydrate có nhiều ưu điểm do mật độ thể tích cao, áp suất, nhiệt độ làm việc vừa phải, an toàn và thân thiện với môi trường. 1m^3 hydrate có thể chứa $160\text{--}180\text{m}^3$ khí thiên nhiên.

- Nhiều giải pháp công nghệ đã được phát triển để cải thiện động học hình thành hydrate, đưa điều kiện lưu trữ hydrate về gần với điều kiện môi trường. Khi bổ sung THF vào nước, hydrate có thể lưu trữ trong một thời gian dài ở -2°C trong điều kiện áp suất khí quyển.

- Biogas có thể lưu trữ bằng công nghệ hydrate hóa tương tự khí thiên nhiên. Sự hiện diện của CO_2 không ảnh hưởng đến quá trình hydrate hóa. Đường cong áp suất cân bằng pha của hydrate biogas thấp hơn đường cong áp suất cân bằng hydrate methane. Vì vậy điều kiện lưu trữ và sử dụng hydrate biogas thuận lợi hơn.

- Biogas sản xuất từ các trạm xử lý nước thải, các bãi chôn lấp rác, các trại chăn nuôi... có thể được xử lý và chế biến thành hydrate biogas để lưu trữ, vận chuyển và phân phối để sử dụng làm nhiên liệu cho xe gắn máy hay sinh nhiệt gia dụng.

- Những nghiên cứu thực nghiệm về sản xuất hydrate biogas, bình chứa hydrate và công nghệ sử dụng hydrate biogas để sinh nhiệt gia dụng và làm nhiên liệu cho xe gắn máy cần được tiến hành để phát triển các prototype làm tiền đề cho việc phát triển ứng dụng nhiên liệu tái tạo biogas.

Lời cảm ơn: Các tác giả xin cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo đã hỗ trợ cho nghiên cứu này qua đề tài nghiên cứu khoa học và công nghệ cấp Bộ, mã số CTB2018-DNA.02 “Nghiên cứu làm sạch tạp chất trong biogas, lưu trữ nhiên liệu biogas, hydrogen; thiết kế chế tạo bộ phụ kiện cung cấp nhiên liệu biogas-hydrogen cho động cơ đốt trong”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Yi-Yu Lu, Bin-Bin Ge, Dong-Liang Zhong: Investigation of using graphite nanofluids to promote methane hydrate formation: Application to solidified natural gas storage. *Energy* 199 (2020) 117424. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117424>.
- [2] Yuri F. Makogon: Natural gas hydrates-A promising source of energy. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Volume 42, Issue 1, January 2010, Pages 8-16. doi:10.1016/j.jngse.2009.12.004.
- [3] Zahra Taheri, Mohammad Reza Shabani, Khodadad Nazari, Ali Mehdi-zahed: Natural gas transportation and storage by hydrate technology: Iran case study. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 21 (2014) 846-849. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2014.09.026>.
- [4] Shuqi Fang, Xinyue Zhang, Jingyi Zhang, Chun Chang, Pan Li, Jing Bai: Evaluation on the natural gas hydrate formation process. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 28 (2020) 881-888. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.12.021>.
- [5] Maria De La Fuente, Jean Vaunat and Héctor Marín-Moreno: Thermo-Hydro-Mechanical Coupled Modeling of Methane Hydrate-Bearing Sediments: Formulation and Application. *Energies* 2019, 12, 2178; doi:10.3390/en12112178.
- [6] Park SS, An EJ, Lee SB, Chun WG, Kim NJ.: Characteristics of methane hydrate formation in carbon nanofluids. *J Ind Eng Chem* 2012;18(1):443-8.
- [7] Arjang S, Manteghian M, Mohammadi A.: Effect of synthesized silver nanoparticles in promoting methane hydrate formation at 4.7 MPa and 5.7 MPa. *Chem Eng Res Des* 2013; 91(6):1050-4.
- [8] Najibi H, Shayegan MM, Heidary H.: Experimental investigation of methane hydrate formation in the presence of copper oxide nanoparticles and SDS. *J Nat Gas Sci Eng* 2015; 23:315-23.
- [9] Abdi-Khanghah M, Adelizadeh M, Naserzadeh Z, Barati H.: Methane hydrate formation in the presence of ZnO nanoparticle and SDS: application to transportation and storage. *J Nat Gas Sci Eng* 2018; 54:120-30.
- [10] Zhou SD, Yu YS, Zhao MM, Wang SI, Zhang GZ.: Effect of graphite nanoparticles on promoting CO₂ hydrate formation. *Energy Fuels* 2014; 28(7):4694-8.
- [11] Veluswamy HP, Wong AJH, Babu P, Kumar R, Kulprathipanja S, Rangsunvigit P, et al.: Rapid methane hydrate formation to develop a cost effective large scale energy storage system. *Chemical Engineering Journal*, 2016; 290: 161-73.
- [12] Veluswamy HP, Kumar S, Kumar R, Rangsunvigit P, Linga P.: Enhanced clathrate hydrate formation kinetics at near ambient temperatures and moderate pressures: Application to natural gas storage. *Fuel*. 2016; 182:907-19.
- [13] Veluswamy HP, Kumar A, Seo Y, Lee JD, Linga P.: A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates. *Applied Energy*. 2018; 216:262-85.
- [14] Veluswamy HP, Kumar S, Kumar R, Rangsunvigit P, Linga P. Enhanced clathrate hydrate formation kinetics at near ambient temperatures and moderate pressures: Application to natural gas storage. *Fuel* 2016; 182:907-19.
- [15] Junjie Zheng, Niranjan Kumar Loganathan, Praveen Linga: Natural gas storage via clathrate hydrate formation: Effect of carbon dioxide and experimental conditions. *Energy Procedia* 158 (2019) 5535-5540; doi:10.1016/j.egypro.2019.01.590.
- [16] Tishchenko, P.; Hensen, C.; Wallmann, K.; Wong, C.S.: Calculation of the stability and solubility of methane hydrate in seawater. *Chem. Geol.* 2005, 219, 37-52.
- [17] Khalik M. Sabil, Geert-Jan Witkamp, Cor J. Peters: Phase equilibria in ternary (carbon dioxide + tetrahydrofuran + water) system in hydrate-forming region: Effects of carbon dioxide concentration and the occurrence of pseudo-retrograde hydrate phenomenon. *J. Chem. Thermodynamics* 42 (2010) 8-16; doi:10.1016/j.jct.2009.06.025.
- [18] Bui Van Ga, Bui Thi Minh Tu, Truong Le Bich Tram, Bui Van Hung: Technique of Biogas-HHO Gas Supply for SI Engine. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, Vol. 8 Issue 05, May-2019, pp. 669-674.
- [19] Bùi Văn Ga, Bùi Thị Minh Tú, Trương Lê Bích Trâm, Nguyễn Đức Hoàng, Phạm Văn Quang: Thiết lập giàn đồ cung cấp nhiên liệu cho động cơ biogas-xăng. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng*, Vol. 17, No. 9, 2019, pp. 33-39.
- [20] Bùi Văn Ga, Lê Minh Tiến, Bùi Văn Tấn, Võ Như Tùng: Mô phỏng Engine Map của động cơ được cung cấp nhiên liệu kiểu hybrid biogas-xăng. *Tuyển tập Công trình Hội nghị khoa học Cơ học Thủy khí toàn quốc lần thứ 22*, Hải Phòng, 25-27/7/2019, pp. 250-259.
- [21] Trương Lê Bích Trâm, Bùi Văn Ga, Nguyễn Thị Thanh Xuân, Phạm Văn Quang: Mô phỏng quá trình cung cấp nhiên liệu Biogas-HHO cho động cơ đánh lửa cưỡng bức. *Tuyển tập Công trình Hội nghị khoa học Cơ học Thủy khí toàn quốc lần thứ 22*, Hải Phòng, 25-27/7/2019, pp. 772-783.
- [22] Van Ga Bui, Van Nam Tran, Anh Tuan Hoang, Thi Minh Tu Bui & Anh Vu Vo (2020): A simulation study on a port-injection SI engine fueled with hydroxy-enriched biogas. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1804487>.