

TIẾN BỘ TRONG NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH REFORMING MÊTAN VÀ HƠI NƯỚC ĐỂ SẢN XUẤT HYDRÔ SẠCH Ở NHIỆT ĐỘ THẤP

CÔNG NGỌC THẮNG

Bộ môn Lọc - Hóa dầu, Khoa Dầu - Khí
Trường Đại học Mở - Địa chất

Bài báo tổng kết các kết quả nghiên cứu quá trình reforming metan và hơi nước được tăng cường quá trình hấp phụ để sản xuất hydro ở nhiệt độ thấp dùng cả hệ thiết bị phản ứng đệm cố định là hỗn hợp của các hạt chất xúc tác và chất hấp phụ CO_2 được tái sinh định kỳ (trường hợp 1) và hệ thiết bị phản ứng đệm xúc tác cố định kết hợp với các hạt chất hấp phụ chuyển động được tuần hoàn và tái sinh liên tục, hay công nghệ tuần hoàn chất rắn (trường hợp 2), trong đó các phân tích nhiệt động học, đánh giá thực nghiệm và mô phỏng được tiến hành đồng thời. Trong các nghiên cứu này, hỗn hợp của chất xúc tác chứa niken công nghiệp và hydrôtanxit hấp phụ CO_2 tạo thành lớp đệm xúc tác cố định cho trường hợp 1, trong khi cũng chất xúc tác chứa niken công nghiệp này tạo thành lớp đệm xúc tác cố định còn hydrôtanxit tạo thành các hạt chất hấp phụ CO_2 ở trạng thái chuyển động cho trường hợp 2. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, độ chuyển hóa metan cân bằng và ổn định tăng lên đáng kể khi quá trình phản ứng được thực hiện đồng thời với quá trình loại bỏ cấu tử CO_2 ra khỏi vùng phản ứng và sự tăng cường độ chuyển hóa phụ thuộc vào điều kiện hoạt động. Khi tăng áp suất phản ứng, tỷ lệ mol hơi nước/metan hay tốc độ thể tích sẽ làm tăng độ tăng cường chuyển hóa nhưng độ tăng cường chuyển hóa sẽ giảm khi tăng nhiệt độ phản ứng và lưu lượng dòng nitơ. Lượng CO_2 bị loại bỏ nhờ hấp phụ càng lớn thì độ chuyển hóa metan càng cao và lượng hydro được tạo ra càng lớn và càng tinh khiết. Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy, có sự phù hợp giữa các kết quả phân tích nhiệt động học, thực nghiệm và mô phỏng cũng như tính khả thi của các công nghệ nghiên cứu.

Từ khóa: phản ứng hóa học được tăng cường hấp phụ, sản xuất hydro, metan, chất hấp phụ CO_2 .

Đặt vấn đề

Trong những thập kỷ gần đây, ô nhiễm môi trường, đặc biệt là phát thải khí nhà kính CO_2 đã trở thành một vấn đề được quan tâm toàn cầu. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, nhiên liệu hydro là nguồn nhiên liệu vượt trội để giảm phát thải CO_2 . Bên cạnh đó, nhu cầu sử dụng hydro cho các nhà máy lọc dầu cũng tăng lên nhanh chóng do phải tiến hành chế biến các loại dầu chua nặng và các yêu cầu chất lượng nhiên liệu

hết sức nghiêm ngặt. Do các quan ngại về các vấn đề môi trường và kinh tế nên nhu cầu sử dụng hydro ngày một lớn hơn trong tương lai. Những năm gần đây, khoảng 50% lượng hydro được sản xuất bằng quá trình reforming metan và hơi nước (SMR) - một quá trình được thực hiện ở nhiệt độ rất cao (khoảng $900-1.000^\circ\text{C}$) [1, 2]. Quá trình sản xuất này có nhiều điểm hạn chế như tiêu thụ nhiều năng lượng, hiệu quả sử dụng năng lượng thấp... Bên cạnh đó, năng lượng

PROGRESS IN STEAM-METHANE REFORMING FOR GREEN HYDROGEN PRODUCTION AT LOW TEMPERATURE

Summary

Adsorption-enhanced steam-methane reforming process has recently been investigated for low temperature hydrogen production from hydrocarbons with simultaneous CO₂ abatement. This process is based on a concept involving simultaneous hydrogen production and CO₂ removal, which can combine both catalyst and adsorbent in the stationary phase for in turn reaction stage and regeneration stage of adsorbent (case 1) or can use a stationary catalyst phase in combination with a continuously circulated and regenerated moving adsorbent phase (case 2). This paper summaries the recent technology development including experimental results and simulating work on adsorption-enhanced steam-methane reforming for low temperature hydrogen production using both cases with two different fixed-bed reactors. This work uses a mixture of an industrial nickel-based catalyst and hydrotalcite as the packed and CO₂ adsorbent particles (case 1) and an industrial nickel-based catalyst as the packed particles and hydrotalcite as the suspended CO₂ adsorbent particles (case 2), whereas methane (main composition of natural gas) is used as the model feedstocks for technological experiments. The results show that an equilibrium methane conversion increases when increasing reaction temperature, steam-to-methane ratio, nitrogen flowrate and decreases when increasing the reactor pressure. The removal of CO₂ from reaction zone enhances the equilibrium methane conversion and the more the amount of CO₂ has been removed, the higher methane conversion and the more hydrogen with higher purity have been produced. The results also show that the thermodynamic, experimental and simulation data are fairly matched with each other.

Keywords: adsorption enhanced chemical reaction, hydrogen production, methane, CO₂ abatement.

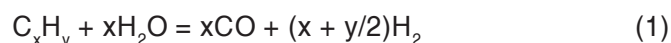
cung cấp cho các quá trình sản xuất thường do việc đốt cháy dầu mỏ và khí tự nhiên nên bản thân quá trình cháy cũng tạo ra các tác động đáng kể đến môi trường do phát thải NO_x, SO_x, và CO₂. Một phương pháp để khắc phục các vấn đề trên là tích hợp quá trình phân tách vào trong quá trình SMR thông qua các phương pháp hấp phụ, màng thấm xuyên chọn lọc hoặc thông qua việc phản ứng đồng thời giữa các phân tử chất phản ứng và các chất tiếp nhận. Các quá trình dựa trên phương pháp hấp phụ thể hiện các lợi thế vượt trội so với các hệ thống dựa vào màng phân tách khi xét đến khả năng bền nhiệt và chịu áp cao của vật liệu cũng như khả năng lựa chọn rộng rãi và khả năng cung cấp các chất hấp phụ cho việc thực hiện quá trình phân tách mong muốn ở các điều kiện phản ứng. Nghiên cứu gần đây của Ding và Alpay [3] khi sử dụng thiết bị phản ứng được nhồi hỗn hợp chất xúc tác và chất hấp phụ đã chỉ ra rằng, nhiệt độ làm việc của quá trình phản ứng có thể giảm đáng kể (từ 900-1.000°C) xuống còn 400-500°C.

Bài viết giới thiệu tổng quan về những tiến bộ trong việc nghiên cứu công nghệ SMR khi sử dụng nguồn nguyên liệu metan và hydrôtanxít làm chất hấp phụ CO₂. Metan được lựa chọn làm nguyên liệu cho quá trình nghiên cứu vì đây là hợp phần chính của khí tự nhiên, một nguồn nguyên liệu chính để sản xuất hydrô. Hydrôtanxít là loại sét anion tạo bởi các lớp ôxit kim loại tích điện dương và các lớp anion trung gian. Quá trình trao đổi giữa các cation kim loại cũng như tương tác giữa các lớp anion giúp cho hydrôtanxít có nhiều tính chất có lợi cho quá trình xúc tác và hấp phụ. Hydrôtanxít được lựa chọn làm chất hấp phụ vì sau khi xử lý nó có diện tích bề mặt riêng lớn, tích bazơ mạnh, bền vững trong điều kiện khí ướt và nhiệt độ cao ngay cả với các hạt tinh thể rất nhỏ [4].

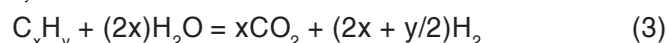
Nội dung nghiên cứu

Quá trình reforming nguyên liệu hydrô cacbon (C_xH_y) và hơi nước có sử dụng xúc tác là một trong những quá trình cơ bản được sử dụng để sản xuất hydrô. Các phản ứng cơ bản của quá trình được chỉ ra như sau [4]:

Trước tiên là phản ứng reforming C_xH_y với hơi nước (1) và sau đó là phản ứng chuyển dịch khí - nước (2):

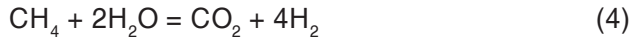


Như vậy, phản ứng tổng quát của quá trình reforming C_xH_y lý tưởng có thể biểu diễn như sau:

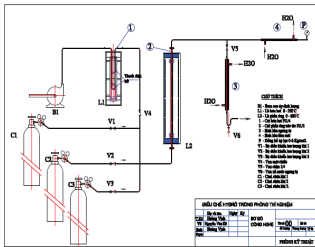


Với nguyên liệu metan, phản ứng tổng quát của quá

trình sản xuất hydro bằng phản ứng SMR có thể được viết như sau:



Phản ứng tổng nêu trên gợi ý rằng, theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng *Le Chatelier*, nếu điôxít cacbon được loại bỏ ngay khi nó được tạo ra trong vùng phản ứng, các phản ứng thuận có thể được tăng cường nếu các phản ứng ở trạng thái cân bằng giới hạn. Đây chính là cơ sở của khái niệm các quá trình phản ứng được tăng cường quá trình hấp phụ đã được nghiên cứu rộng rãi cả thực nghiệm và mô hình toán trong nhiều tài liệu tham khảo [5, 6]. Những nghiên cứu này chỉ ra rằng, các quá trình phản ứng được tăng cường quá trình hấp phụ có thể tăng cường đáng kể lượng hydro tạo ra và giảm nồng độ CO₂ trong sản phẩm. Hơn nữa, việc sử dụng quá trình hấp phụ CO₂ có thể giảm đáng kể nhiệt độ tiến hành phản ứng, và như vậy có thể giảm đáng kể lượng năng lượng tiêu thụ, giảm thiểu sự mất hoạt tính xúc tác và chi phí vận hành. Tuy nhiên, những nghiên cứu trước đây cơ bản dựa trên các thiết bị phản ứng đệm cố định (trường hợp 1) khi mà các chất xúc tác và hấp phụ gần như không chuyển động và do đó thiết bị phản ứng phải hoạt động theo chu kỳ [7, 8]. Sơ đồ đơn giản của hệ thống thiết bị thực nghiệm cho trường hợp 1 được chỉ ra trong hình 1a và 1b; trong đó, hình 1a giới thiệu sơ đồ đơn giản của hệ thống thí nghiệm và hình 1b là hệ thống thí nghiệm đã được xây dựng trong thực tế.



Hình 1a: sơ đồ đơn giản hệ thống thực nghiệm (trường hợp 1)

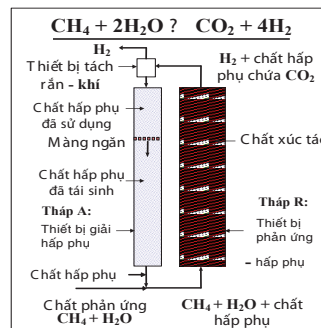


Hình 1b: hệ thống thực nghiệm trong thực tế (trường hợp 1)

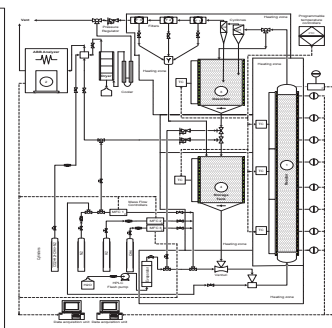
Với trường hợp nghiên cứu này, thiết bị phản ứng được chế tạo bằng ống thép 304 có đường kính ngoài là 12,7 mm và dài 1.200 mm trong đó được nhồi khoảng 85 gam chất xúc tác và 25 gam chất hấp phụ. Thiết bị phản ứng có nhiệt độ và áp suất làm việc tối đa đến 550°C và 400 kPa. Chất xúc tác được sử dụng cho thực nghiệm là chất xúc tác reforming công nghiệp có chứa niken do Công ty Johnson Matthew Catalysts (Anh) cung cấp (diện tích bề mặt riêng BET là 123 m²/g), còn chất hấp phụ CO₂ là hydrôtanxít được cung cấp bởi Sigma-Aldrich (diện tích bề mặt riêng BET là 108 m²/g). Chất xúc tác và chất hấp phụ được sử dụng ở dạng hạt có kích thước từ 0,5 đến 2 mm. Hydro, metan và nitơ sử

dụng được chứa trong các bình khí nén 40 lít do Công ty Cryotech Vietnam cung cấp và được điều khiển lưu lượng bằng các bộ đo và điều khiển lưu lượng MFC của Hãng Aalborg (Mỹ). Hơi nước được tạo ra nhờ lò hóa hơi nước và được điều chỉnh lưu lượng thông qua bơm cao áp HPLC LabAlliance 110SFN01. Các phản ứng được thử nghiệm ở khoảng nhiệt độ 400-550°C và áp suất 0-400 kPa. Máy sắc ký khí (GC-CP9001) có trang bị detector dẫn nhiệt được sử dụng để phân tích các mẫu sản phẩm.

Để vượt qua các thách thức liên quan đến hệ thống làm việc theo chu kỳ như trên, một quá trình khác đã được đề nghị và nghiên cứu như hình 2a [4]. Cơ sở của quá trình mới này là việc sử dụng kết hợp đệm chất xúc tác cố định và hạt chất hấp phụ chuyển động (trường hợp 2). Do đó, hệ thống thực nghiệm bao gồm một thiết bị phản ứng làm việc liên tục, một thiết bị nhả hấp phụ và một hệ thống phân tách rắn - khí. Các hạt chất hấp phụ kích thước nhỏ được vận chuyển bởi hỗn hợp chất phản ứng và sản phẩm qua cấu trúc đệm xúc tác để loại bỏ tức thời, liên tục CO₂. Quá trình tái sinh chất hấp phụ được thực hiện bên ngoài thiết bị phản ứng. Như vậy, có thể tách biệt các pha phản ứng với pha tái sinh cũng như đảm bảo hệ thống hoạt động liên tục ổn định hay thu hồi và lưu trữ CO₂ nếu sử dụng hai thiết bị nhả hấp phụ.



Hình 2a: sơ đồ đơn giản quá trình sản xuất H₂ ở nhiệt độ thấp (trường hợp 2)



Hình 2b: hệ thống thực nghiệm quá trình sản xuất H₂ ở nhiệt độ thấp (trường hợp 2)

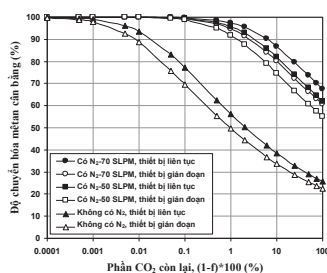
Hình 2b giới thiệu hệ thống thực nghiệm quá trình sản xuất hydro ở nhiệt độ thấp (trường hợp 2). Hệ thống được xây dựng dựa trên cấu hình nhiệt độ cao với các đặc trưng sau: (i) bộ phận nạp liệu được điều chỉnh để cho phép sử dụng hỗn hợp nguyên liệu khí (metan) cũng như các dòng khí nguyên liệu, khí làm sạch, khí để khử chất xúc tác và khí thải; (ii) không chỉ thiết bị phản ứng mà các thiết bị khác như thiết bị nhả hấp phụ, các bình chứa, các xyclôn, các màng lọc và đường ống đều được gia nhiệt để giữ cho các chất phản ứng và sản phẩm không bị ngưng tụ trước khi ra khỏi hệ thống; (iii)

một máy phân tích khí nhiều kênh kết nối trực tiếp làm việc liên tục ABB được lắp đặt để kiểm tra thành phần dòng khí đi ra. Để tiến hành thực nghiệm trường hợp 2, chất xúc tác tương tự như trường hợp 1 (KATALCO CRG-LHR, Johnson Matthey Catalysts, Anh) đã được sử dụng. Trong trường hợp này, các hạt chất xúc tác nguyên bản (viên trụ có đường kính 1/8 inch; diện tích bề mặt riêng BET là 123 m²/g) được nhồi ngẫu nhiên trong thiết bị phản ứng. Chất hấp phụ CO₂ sử dụng cho trường hợp 2 là loại hydrôtanxít Mg-Al được kích hoạt bằng hydrôxít kali cung cấp bởi Công ty MEL Chemicals (Anh) và đã được kiểm tra dung lượng hấp phụ và độ bền. Chất hấp phụ được nghiền nhỏ và phân loại thành nhóm hạt có kích thước 38-180 μm trước khi sử dụng (diện tích bề mặt riêng BET là 130 m²/g). Trước mỗi lần thử nghiệm, chất xúc tác được khử liên tục trong 4 giờ bằng dòng hỗn hợp H₂ với lưu lượng 2 lít/phút và dòng nitơ với lưu lượng 3 lít/phút ở nhiệt độ 600 °C và áp suất khí quyển. Chất hấp phụ hydrôtanxít được tái sinh bằng cách tuần hoàn các hạt chất hấp phụ với dòng hỗn hợp hơi nước (5 lít/phút) và dòng nitơ (45 lít/phút) ở nhiệt độ 500°C trong 2 giờ dưới điều kiện áp suất thấp. Tổng cộng khoảng 1.700 g chất xúc tác đã được nhồi trong thiết bị phản ứng và khoảng 1.500 g hydrôtanxít được dùng trong quá trình phản ứng có tăng cường hấp phụ.

Kết quả và thảo luận

Phân tích nhiệt động học

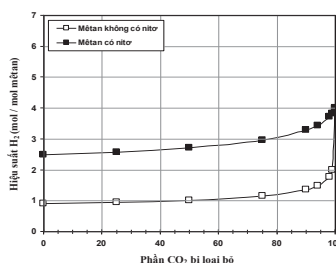
Trước tiên, các phân tích nhiệt động học đã được thực hiện để cung cấp các chỉ dẫn cho việc nghiên cứu thực nghiệm phản ứng. Hình 3 giới thiệu quan hệ giữa độ chuyển hóa metan cân bằng và nồng độ CO₂ ở điều kiện nhiệt độ 400°C và áp suất 300 kPa. Trong nghiên cứu này, tỷ số mol hơi nước/metan là 6,5 và lưu lượng dòng nitơ là 50 và 70 lít/phút. Để có số liệu so sánh, các kết quả khi không có dòng khí mang nitơ cũng được chỉ ra trong hình 3.



Hình 3: ảnh hưởng của nồng độ CO₂ đến độ chuyển hóa metan cân bằng (trường hợp 1, 2)

Có thể thấy từ hình 3 rằng, cho cả hai loại thiết bị phản ứng gián đoạn và dòng liên tục, cả khi có và không có dòng nitơ, độ chuyển hóa cân bằng tăng khi nồng độ CO₂ giảm đi như mong đợi. Độ chuyển hóa cân bằng ở lưu lượng dòng nitơ là 50 lít/phút hoặc lớn hơn cao hơn đáng kể

so với khi không có dòng nitơ. Kết quả này đúng như dự đoán vì sự có mặt của dòng nitơ đã pha loãng nồng độ CO₂ và như vậy độ chuyển hóa metan cao hơn.



Hình 4: quan hệ giữa hiệu suất tạo hydrô và lượng CO₂ bị loại bỏ (trường hợp 2)

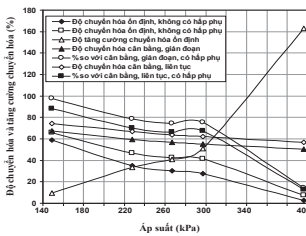
Hình 4 giới thiệu các kết quả nghiên cứu phản ứng SMR ở điều kiện lưu lượng dòng metan và nitơ (khí mang) lần lượt là 0,5 lít/phút metan và 50 lít/phút nitơ, tỷ số mol hơi nước/metan là 6,5, nhiệt độ 400°C và áp suất 300 kPa. Các điều kiện khác cũng chỉ ra các kết quả có xu hướng thay đổi tương tự. Có thể thấy rằng, hiệu suất tạo thành hydrô (số mol hydrô/số mol nguyên liệu metan) tăng lên khi phần CO₂ bị loại bỏ tăng lên. Nếu 100% CO₂ bị loại bỏ, cả hiệu suất tạo thành hydrô của metan tiến đến hiệu suất tạo thành hydrô lý tưởng theo hệ số tỷ lệ lượng (4 mol hydrô/1 mol metan). Những số liệu này khẳng định về mặt lý thuyết rằng, việc loại bỏ CO₂ ra khỏi vùng phản ứng có thể tăng cường quá trình sản xuất hydrô với cả hai loại nguyên liệu nghiên cứu. Hình 4 cũng chỉ ra các xu hướng biến đổi tương tự trong kết quả nghiên cứu liên quan đến phần ứng không có dòng khí mang. Các phân tích lý thuyết cũng đã được thực hiện để xem xét ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất và tỷ số mol hơi nước/nguyên liệu đến nồng độ cân bằng trong các hệ phản ứng. Có thể nhận thấy rằng, các điều kiện nhiệt độ thấp hơn, áp suất cao hơn và tỷ số mol hơi nước/nguyên liệu thấp hơn có lợi hơn cho việc hấp phụ CO₂, trong khi các điều kiện ngược lại có lợi hơn cho việc tạo thành hydrô.

Kết quả thực nghiệm

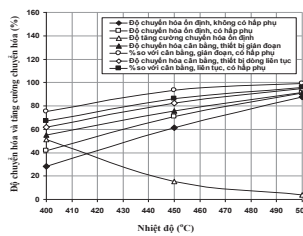
Dựa trên các kết quả phân tích nhiệt động học cho cả hai trường hợp, các nghiên cứu thực nghiệm đã được tiến hành ở các nhiệt độ 400, 450, 500°C và áp suất khoảng 100 đến 400 kPa.

Ảnh hưởng của áp suất đến độ chuyển hóa và độ tăng cường chuyển hóa cho trường hợp 2 được minh họa trong hình 5a khi các điều kiện thực nghiệm cố định ở nhiệt độ = 400°C, tỷ số mol hơi nước/metan = 6,5, lưu lượng dòng nitơ = 50 lít/phút, tốc độ thể tích metan = 20,74 g-xúc tác x phút/mol-CH₄, và lưu lượng chất hấp phụ trung bình = ~ 52,8 g/phút. Có thể thấy rằng, độ tăng cường chuyển hóa ổn định trung bình tăng lên khi áp suất phản ứng tăng lên và giá trị độ tăng cường chuyển hóa khá lớn ở áp suất trên 300

kPa. Tuy nhiên, độ chuyển hóa metan lại giảm đi khi áp suất phản ứng tăng lên. Các giá trị cân bằng tính được thể hiện xu hướng thay đổi tương tự như các giá trị thực nghiệm được đo cho hai bộ dữ liệu thực nghiệm khác nhau, đặc biệt ở áp suất cao hơn. Các kết quả chỉ ra trong hình 5a gợi ý rằng, mặc dù độ tăng cường chuyển hóa là có lợi hơn ở áp suất cao hơn nhưng độ chuyển hóa lại thấp hơn. Như vậy, ở điều kiện thực nghiệm trong nghiên cứu, áp suất 300 kPa dường như là áp suất làm việc tối ưu mà tại đó cả độ chuyển hóa và độ tăng cường chuyển hóa đều tương đối cao.



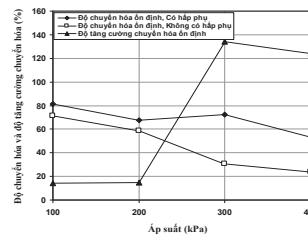
Hình 5a: ảnh hưởng của áp suất đến độ chuyển hóa và tăng cường chuyển hóa (SMR - trường hợp 2)



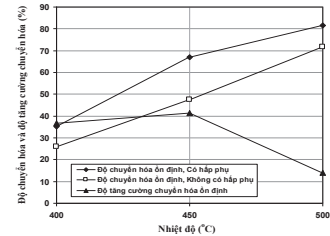
Hình 5b: ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa và tăng cường chuyển hóa (SMR - trường hợp 2)

Hình 5b minh họa ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa và tăng cường chuyển hóa trạng thái ổn định cho trường hợp 2. Thiết bị phản ứng hoạt động ở điều kiện khoảng 300 kPa với tỷ số mol hơi nước/metan = 6,5, lưu lượng dòng nitơ = 50 lít/phút, tốc độ thể tích metan = 20,74 g-xúc tác x phút/mol-CH₄ và lưu lượng chất hấp phụ trung bình = ~ 52,8 g/phút. Từ kết quả thực nghiệm, có thể rút ra các nhận xét sau: sự phụ thuộc của độ chuyển hóa metan vào nhiệt độ đo được từ thực nghiệm có khuynh hướng thay đổi tương tự như quy luật phụ thuộc nhiệt độ tính toán được nhưng độ chuyển hóa cân bằng tính toán của cả thiết bị phản ứng gián đoạn và dòng liên tục đều cao hơn các giá trị thực nghiệm. Độ tăng cường chuyển hóa giảm đi khi nhiệt độ tăng lên. Ở nhiệt độ 400°C, độ tăng cường chuyển hóa là ~ 51,2%, sau đó giảm nhanh xuống ~ 15,5% ở 450°C và giảm chỉ còn ~ 3,6% tại 500°C. Điều này có thể được giải thích như sau: ở nhiệt độ thấp hơn, chất hấp phụ có dung lượng hấp phụ cao hơn và lượng CO₂ được tạo ra ít hơn. Phần trăm độ chuyển hóa cân bằng tăng khi nhiệt độ tăng lên. Ở 400°C, độ chuyển hóa metan trong phản ứng reforming metan và hơi nước được tăng cường quá trình hấp phụ (SE-SMR) lần lượt là khoảng 67,2% và 75,4% so với độ chuyển hóa cân bằng tính toán đối với thiết bị phản ứng dòng liên tục và gián đoạn. Các giá trị này tăng lên đến ~ 86,0% và 93,5% ở 450°C, và đến ~ 95,6% và 99,2% ở 500°C. Điều đó có nghĩa là ở nhiệt độ càng cao, quá trình SMR được tăng cường hấp phụ càng nhanh chóng tiến đến trạng thái cân bằng.

Các ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất đến độ chuyển hóa và độ tăng cường chuyển hóa cho trường hợp 1 được trình bày trong hình 6a và 6b khi các điều kiện thực nghiệm cho hình 6a được cố định ở nhiệt độ = 500°C, tỷ số mol hơi nước/metan = 6,5, lưu lượng dòng metan = 0,1 lít/phút, lưu lượng dòng nitơ = 2,0 lít/phút; còn các điều kiện thực nghiệm cho hình 6b được cố định ở áp suất = 100 kPa với tỷ số mol hơi nước/metan = 6,5, lưu lượng dòng metan = 0,1 lít/phút và lưu lượng dòng nitơ = 2,0 lít/phút.



Hình 6a: ảnh hưởng của áp suất đến độ chuyển hóa và tăng cường chuyển hóa (SMR - trường hợp 1)

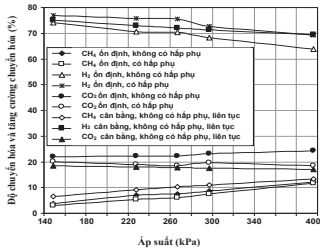


Hình 6b: ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa và tăng cường chuyển hóa (SMR - trường hợp 1)

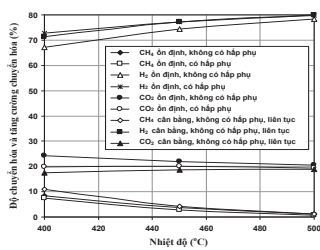
Có thể thấy từ hình 6a và 6b rằng, các xu hướng về độ chuyển hóa metan và độ tăng cường chuyển hóa là tương tự như chỉ ra trong hình 5a và 5b mà trên đã miêu tả. Do vậy, trong phần còn lại của bài báo, các thảo luận chi tiết chủ yếu tập trung vào trường hợp 2.

Hình 7 giới thiệu quan hệ giữa áp suất và thành phần pha khí đo được ổn định điển hình và khi tính toán cân bằng. Các kết quả này là các tính toán dựa trên trạng thái khô và đã loại bỏ nitơ và CO để dễ dàng so sánh giữa các nghiên cứu khác nhau. Các điều kiện thực nghiệm để nhận được các kết quả trong hình 7 tương tự các điều kiện thực nghiệm để nhận được các kết quả cho trong hình 5a. Các mối quan hệ tương tự giữa nhiệt độ và thành phần pha khí cân bằng cũng như thành phần pha khí đo được ổn định điển hình của các quá trình SMR và SE-SMR cũng được quan sát như ở hình 8. Hình 7 cũng chỉ ra rằng, sự phụ thuộc đo được bằng thực nghiệm giữa nồng độ metan, CO₂ và hydro và áp suất là tương tự quan hệ phụ thuộc tính toán theo lý thuyết nhưng khác nhau về lượng. Ví dụ, ở 300 kPa, nồng độ metan ổn định trung bình của quá trình SE-SMR là ~ 7,5% mol, giá trị này thấp hơn nồng độ metan ổn định trung bình của quá trình SMR (~ 8,6% mol). Lý do là quá trình SE-SMR có độ chuyển hóa metan cao hơn (~ 42%) so với quá trình SMR (~ 28%). Tại áp suất này, nồng độ CO₂ ổn định trung bình của quá trình SE-SMR là nhỏ hơn nồng độ CO₂ ổn định trung bình của quá trình SMR (~ 19,7% so với 23,1%) do một lượng CO₂ đã bị hấp phụ và nồng

độ H₂ ổn định trung bình của quá trình SE-SMR cao hơn nồng độ hydro ổn định trung bình của quá trình SMR (~ 72,7% so với 71,4%). Có một số yếu tố có thể đóng góp vào sự khác nhau này, bao gồm chênh lệch nhiệt độ giữa giá trị cài đặt và nhiệt độ phản ứng thực tế, sự có mặt của một lượng nhỏ chất hấp phụ CO₂ trong thiết bị phản ứng do bị mắc kẹt lại, và các lỗi thực nghiệm khác. Do vùng phản ứng khá dài, rất khó tránh khỏi sự không đồng nhất của nhiệt độ phản ứng theo chiều dài thiết bị phản ứng và theo hướng bán kính thiết bị.

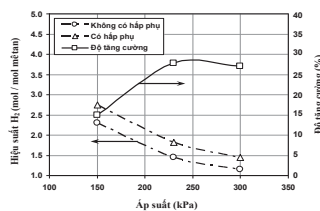


Hình 7: ảnh hưởng của áp suất đến nồng độ phần mol (SMR - trường hợp 2)

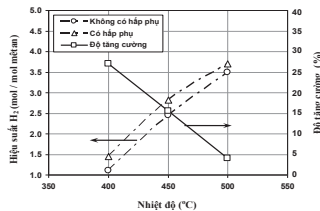


Hình 8: ảnh hưởng của nhiệt độ đến nồng độ phần mol (SMR - trường hợp 2)

Các hình 9 và 10 giới thiệu hiệu suất tạo thành hydro (số mol hydro/số mol metan) và độ tăng cường sản xuất hydro của quá trình SMR. Các điều kiện làm việc để thu được các kết quả cho trong hình 9 bao gồm lưu lượng metan là 0,5 lít/phút, lưu lượng nitơ là 50 lít/phút, tỷ số hơi nước/metan là 6,5 và nhiệt độ là 400°C; còn các điều kiện làm việc để thu được các kết quả cho trong hình 10 bao gồm lưu lượng metan là 0,5 lít/phút, lưu lượng nitơ là 50 lít/phút, tỷ số hơi nước/metan là 6,5 và áp suất là 300 kPa.



Hình 9: ảnh hưởng của áp suất đến hiệu suất hydro (SMR - trường hợp 2)



Hình 10: ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hydro (SMR - trường hợp 2)

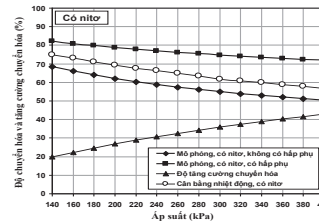
Có thể thấy rằng, việc sử dụng chất hấp phụ luôn dẫn đến việc tạo ra lượng hydro nhiều hơn so với khi không sử dụng chất hấp phụ. Khả năng tăng cường độ chuyển hóa tăng lên khi áp suất tăng, bởi vì áp suất cao sẽ cản trở quá trình tạo ra CO₂ và tăng khả năng hấp phụ CO₂ của chất hấp phụ. Tuy nhiên, khi tăng áp suất, hiệu suất tạo thành hydro giảm đi, ngược với xu hướng của độ tăng cường chuyển hóa.

Các kết quả tương tự cũng thu được khi xem xét ảnh hưởng của nhiệt độ như chỉ ra trong hình 10, trong đó hiệu suất tạo thành hydro là cao hơn ở nhiệt độ cao nhưng độ tăng cường tạo thành hydro thì thấp hơn. Như vậy, cần tối ưu hóa các thông số vận hành của hệ thống.

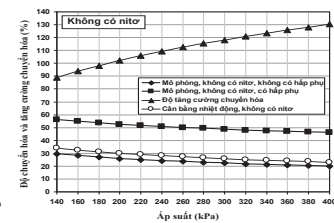
Mô phỏng

Các nghiên cứu mô phỏng dựa trên mô hình thiết bị phản ứng cân bằng (Equilibrium Reactor) trong phần mềm HYSYS 2.4 cũng đã được thực hiện với quá trình SMR để so sánh với các kết quả thực nghiệm phản ứng và các kết quả phân tích nhiệt động học [8]. Các hình 11 và 12 mô tả ảnh hưởng của áp suất đến độ chuyển hóa cân bằng tính toán và độ chuyển hóa mô phỏng khi có và không có dòng khí trơ (nitơ) và chất hấp phụ. Phần này chỉ nghiên cứu thiết bị phản ứng dòng liên tục. Thiết bị làm việc ở nhiệt độ 400°C với tỷ số mol hơi nước/metan là 6,5.

Có thể nhận thấy từ các kết quả mô phỏng như chỉ



Hình 11: ảnh hưởng của áp suất đến độ chuyển hóa và tăng cường chuyển hóa (mô phỏng SMR có nitơ)

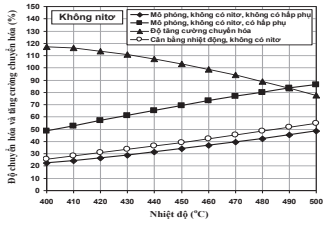


Hình 12: ảnh hưởng của áp suất đến độ chuyển hóa và tăng cường chuyển hóa (mô phỏng SMR không có nitơ)

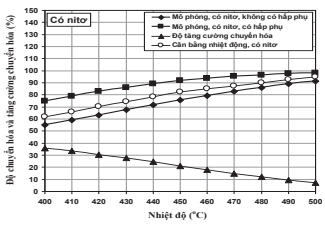
ra trong hình 11 và 12 rằng, khi áp suất tăng từ 140 kPa lên 400 kPa thì độ chuyển hóa mô phỏng khi có và không có dòng nitơ lần lượt giảm 18,24% (từ 68,49 xuống còn 50,25%) và 9,71% (từ 29,65 xuống còn 19,94%) cho thiết bị phản ứng dòng liên tục với lưu lượng dòng nitơ là 50 lít/phút và không có chất hấp phụ (hình 11) cũng như thiết bị phản ứng dòng liên tục không sử dụng cả khí trơ và chất hấp phụ (hình 12). Ở nhiệt độ 400°C và tỷ số mol hơi nước/metan 6,5, khi có chất hấp phụ, độ chuyển hóa giảm lần lượt là 10,23% (từ 82,02 xuống 71,79%) và 10,13% (từ 56,04 xuống 45,91%) cho thiết bị phản ứng dòng liên tục với lưu lượng dòng nitơ là 50 lít/phút và thiết bị phản ứng dòng liên tục không sử dụng khí trơ. Cũng trong các hình này, độ chuyển hóa cân bằng giảm lần lượt là 19,9% và sự giảm này đối với thiết bị phản ứng dòng liên tục không có dòng nitơ là 10,9% (từ 33,9% ở 140 kPa xuống 23,0% ở 400 kPa). Những kết quả này chỉ ra rằng, áp suất có ảnh hưởng mạnh hơn đến

hệ thiết bị phản ứng dòng liên tục khi không có chất hấp phụ, đặc biệt khi có dòng khí trơ. Khi so sánh các kết quả mô phỏng với các kết quả trong hình 5 có thể thấy rằng, các kết quả mô phỏng, thực nghiệm và phân tích nhiệt động học khá phù hợp với nhau.

Các mối quan hệ tương tự giữa các độ chuyển hóa mô phỏng và cân bằng với nhiệt độ cũng được nhận thấy như chỉ ra trong các hình 13, 14.



Hình 13: ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa và tăng cường chuyển hóa (mô phỏng SMR không có nitơ)



Hình 14: ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa và tăng cường chuyển hóa (mô phỏng SMR có nitơ)

Các hình 13 và 14 chỉ ra các quan hệ giữa độ chuyển hóa mô phỏng và cân bằng với nhiệt độ ở áp suất 300 kPa cho thiết bị phản ứng dòng liên tục lần lượt khi không có và khi có dòng nitơ. Tỷ số mol hơi nước/metan được sử dụng là 6,5 và lưu lượng dòng nitơ là 50 lít/phút cho trường hợp có sử dụng khí mang. Có thể nhận thấy từ hình 13 và 14 rằng, với thiết bị phản ứng dòng liên tục khi có và khi không có dòng nitơ, độ chuyển hóa mô phỏng và cân bằng tăng khi nhiệt độ tăng đúng như mong đợi. Độ chuyển hóa mô phỏng và cân bằng khi lưu lượng dòng nitơ là 50 lít/phút cao hơn đáng kể khi không có dòng nitơ. Điều này cũng đúng như mong muốn vì sự có mặt của nitơ đã pha loãng hiệu quả nồng độ CO₂ và do đó làm tăng độ chuyển hóa metan. So sánh với các kết quả thực nghiệm trong hình 6, độ chuyển hóa thực nghiệm ổn định điển hình của quá trình SMR và SE-SMR, một lần nữa có thể thấy rằng các số liệu mô phỏng, thực nghiệm và phân tích nhiệt động học tương đối phù hợp với nhau.

Kết luận

Công nghệ để sản xuất hydro ở nhiệt độ thấp kèm theo việc loại bỏ CO₂ đã được tác giả nghiên cứu bằng cách sử dụng nguyên liệu là metan và hydrôtanxit làm chất hấp phụ CO₂. Các nghiên cứu nhiệt động học, thực nghiệm và mô phỏng đối với phản ứng SMR để sản xuất hydro ở nhiệt độ thấp và không gây ô nhiễm môi trường đã được thực hiện cho cả hai trường hợp sử dụng hỗn hợp chất xúc tác và chất hấp phụ (trường hợp 1) và công nghệ tuần hoàn chất hấp phụ rắn (trường hợp 2). Các kết luận chính

được rút ra từ kết quả nghiên cứu này bao gồm:

- Trong cả hai trường hợp, độ chuyển hóa nguyên liệu thành hydro khi có sử dụng chất hấp phụ CO₂ luôn lớn hơn độ chuyển hóa nguyên liệu thành hydro khi không sử dụng chất hấp phụ CO₂.

- Trong các điều kiện của nghiên cứu, độ tăng cường chuyển hóa ổn định giảm khi tăng nhiệt độ phản ứng, tốc độ thể tích nguyên liệu, tỷ số mol hơi nước/nguyên liệu và lưu lượng dòng khí trơ. Tuy nhiên, khi tăng áp suất thì độ tăng cường chuyển hóa tăng lên. Những kết quả thực nghiệm khá phù hợp với các nghiên cứu nhiệt động học và mô phỏng mặc dù các kết quả thực nghiệm luôn nhỏ hơn các giá trị mô phỏng và phân tích nhiệt động học.

- Các nghiên cứu thực nghiệm, mô phỏng và phân tích nhiệt động học đã khẳng định tính khả thi của công nghệ mới được nghiên cứu

Tài liệu tham khảo

- [1] IPHE (2011). IPHE Renewable Hydrogen Report, International Partnership for Hydrogen và Fuel Cells in the Economy.
- [2] Patwardhan K.V., Dhumal V.D. and Balaramakrishna P., (2014). Revamping the hydrogen generation unit - Hydrogen plants can be modified for higher production by employing innovative process schemes, Petroleum technology quarterly, Q2, 25-31.
- [3] Ding Y.L, và Alpay E. (2000). Adsorption-enhanced steam-methane reforming, Chemical Engineering Science, 55, 3929-3940.
- [4] Cong N.T. (2009). Adsorption enhanced steam methane reforming for low temperature hydrogen production using solids circulation, the University of Leeds, PhD thesis.
- [5] Cong N.T. (2011a). Adsorption enhanced steam methane reforming for low temperature hydrogen production using solids circulation. Part 1: Thermodynamic analyses, Vietnam Journal of Chemistry, 49 (5AB), 130-136.
- [6] Cong N.T. (2011b). Adsorption enhanced steam methane reforming for low temperature hydrogen production using solids circulation. Part 2: Experiments (I), Vietnam Journal of Chemistry, 49 (5AB), 137-143.
- [7] Công Ngọc Thắng (2013), Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình sản xuất hydro từ metan trên hệ thiết bị phản ứng đệm cố định có tăng cường quá trình hấp phụ, Tạp chí Hóa học, 51 (6ABC), 498-503.
- [8] Công Ngọc Thắng, Nguyễn Thị Minh Hiền, Phạm Trung Kiên (2013). Mô phỏng quá trình reforming metan và hơi nước được tăng cường quá trình hấp phụ để sản xuất hydro sạch ở nhiệt độ thấp, Tạp chí Hóa học, 51 (6ABC), 492-497.