

Nghiên cứu quá trình nhiệt phân nhanh bã cà phê sử dụng thiết bị phản ứng tầng sôi

Fast Pyrolysis of Spent Coffee Grounds Using Fluidized-Bed Reactor

Ngô Thanh An, Đặng Minh Châu

*Trường Đại học Bách khoa Hồ Chí Minh, 268, Lý Thường Kiệt, Quận 10, Tp. Hồ Chí Minh
Đến Tòa soạn: 10-5-2017; chấp nhận đăng: 5-9-2017*

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, một hệ thống nhiệt phân nhanh kiểu tầng sôi công suất 100g/giờ được sử dụng để khảo sát ảnh hưởng của tốc độ nạp liệu, nhiệt độ, lưu lượng dòng khí mang, và kích thước hạt bã cà phê đến hiệu suất thu hồi sản phẩm lỏng. Kết hợp các kết quả nghiên cứu thực nghiệm và mô hình thực nghiệm quay bậc hai để xác định các giá trị tối ưu. Kết quả cho thấy, hiệu suất sản phẩm lỏng cao nhất là 45,02 %kl tại tốc độ nạp liệu 27 v/ph, nhiệt độ phản ứng 475 °C, lưu lượng khí tầng sôi 6 l/ph, kích thước hạt nguyên liệu 500 µm. Ngoài ra, một số đặc tính của bio-oil như nhiệt trị, độ nhớt, hàm lượng nước, v.v.. cũng được phân tích trong nghiên cứu này.

Từ khóa: nhiệt phân nhanh, bã cà phê, tầng sôi.

Abstract

In this research, a system of fluidized-bed pyrolysis with capacity 100 g/h was used to investigate the affects of the feedstock feed rate, pyrolysis temperature, the flow rate of the fluidizing gas, and biomass particle size on the yield of liquid product. Combining the result of experiment and central composite rotatable designs (CCRD) to determine the optimum value. It has been shown that, under conditions investigated, the maximum yield is obtained 45,03 wt% at 27 rpm, 500 °C, 6 l/min, 500 µm. Also, the characteristics of bio-oil such as higher heating value (HHV), viscosity, moisture content, etc were also analyzed in this research.

Keyword: Fast pyrolysis, Spent coffee grounds, Fluidized bed.

1. Giới thiệu

Việt Nam là một trong những nước xuất khẩu cà phê lớn nhất trên thế giới [1]. Quá trình chế biến cà phê sẽ tạo ra một lượng bã cà phê rất lớn. Đây chính là một trong những nguồn biomass dồi dào, chiếm số lượng đáng kể ở Việt Nam hiện nay. Bã cà phê thường được sử dụng để trồng nấm, làm phân bón, nhiên liệu cho lò đốt nhưng phần lớn là bị đổ bỏ. Các nghiên cứu về bã cà phê gần đây chủ yếu tập trung vào chiết tách lượng dầu sẵn có và nghiên cứu khả năng hấp phụ kim loại nặng để xử lý nước thải. Hướng nghiên cứu vào mục đích sản xuất ra bio-oil hiện vẫn chưa nhận được quan tâm. Trong khi đó, bã cà phê có hàm lượng cellulose chiếm gần 50% khối lượng bã khô, hàm lượng dầu từ 19,12 ÷ 21,11 % , nhiệt trị khoảng 25,36 MJ/kg [2], đây là những yếu tố rất thuận lợi làm gia tăng hiệu suất và chất lượng bio-oil nhất là khi sử dụng phương pháp nhiệt phân.

Về cơ bản, có hai phương pháp nhiệt phân vật liệu biomass, bao gồm nhiệt phân nhanh và nhiệt phân chậm. Phương pháp nhiệt phân chậm thường được sử

dụng cho ứng dụng để thu được sản phẩm khí và than, trong khi phương pháp nhiệt phân nhanh được dùng để tạo bio-oil lỏng [3]. Phương pháp nhiệt phân nhanh, đòi hỏi thời gian lưu của nguyên liệu và cả của sản phẩm quá trình nhiệt phân phải nhỏ hơn một giây [4]. Nhằm đáp ứng điều kiện trên, hệ thống phản ứng tầng sôi thường được sử dụng để nhiệt phân các vật liệu biomass do các ưu điểm như quá trình vận hành liên tục, năng suất lớn và dễ dàng điều khiển v.v... Tuy vậy, đa số các thiết bị tầng sôi hiện nay thường chỉ có một đầu ra chung cho cả sản phẩm lỏng (bio-oil) và rắn (than). Điều này dẫn đến hệ quả là kích thước hạt nguyên liệu biomass ở đầu vào phải đủ nhỏ để sau khi phản ứng hoàn tất, phần hạt rắn sản phẩm có thể bị lôi cuốn ra ngoài bởi dòng khí tạo tầng sôi. Kết quả là, nếu không kiểm soát tốt kích thước hạt ở đầu vào thì quá trình nhiệt phân sẽ dẫn đến sự tích lũy sản phẩm rắn trong bình phản ứng, và do vậy, hệ thống sẽ không thể hoạt động ổn định và liên tục.

Từ những phân tích nêu trên, bã cà phê đã được ứng dụng trong nghiên cứu này để khảo sát khả năng nhiệt phân nhanh trên hệ thiết bị phản ứng tầng sôi cải tiến có hai đầu ra cho sản phẩm. Các thí nghiệm được tiến hành theo ma trận quy hoạch thực nghiệm để tìm ra điều kiện tối ưu nhằm thu được hiệu suất lỏng cao nhất. Bên cạnh đó, các đặc trưng của nguyên liệu bã cà

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: 028.3863.6856
Email: ngothanhan@gmail.com

phê cũng như sản phẩm bio-oil nhiệt phân cũng được khảo sát nghiên cứu.

2. Phương pháp thực nghiệm

2.1 Nguyên liệu

Bã cà phê của công ty Cà Phê Trung Nguyên sau khi thu gom được phơi nắng để loại phần lớn ẩm và sàng để thu được nguyên liệu với các kích thước khác nhau. Sau đó, được sấy ở 80°C trong 24 giờ thu được nguyên liệu có độ ẩm 12,7%. Mẫu được bảo quản trong túi kín nơi khô thoáng để sử dụng cho các thí nghiệm.

Các phân tích chỉ tiêu hoá lý nguyên liệu như: hàm lượng tro được xác định theo phương pháp ASTM E 1755; hàm ẩm nguyên liệu được xác định trên máy đo độ ẩm Sartorius MA 35 (Phòng thí nghiệm Công Nghệ Thực Phẩm – Đại học Bách Khoa - ĐHQG Tp.HCM); kết quả phân tích TGA (Thermal Gravity Analysis) được đo tại Khoa Công Nghệ Vật Liệu – Đại học Bách Khoa ĐHQG Tp.HCM; kết quả phân tích hàm lượng chất khô được đo tại Viện Công Nghệ Hóa Học Tp.HCM; hàm lượng hemicellulose, cellulose và lignin được phân tích theo phương pháp kiểm trình bày trong công bố của tác giả Vũ Đình Ngộ [5].

2.2 Hệ thống nhiệt phân

Hệ thống nhiệt phân gồm: một thiết bị nhiệt phân, một cyclone, hai thiết bị ngưng tụ bằng thủy tinh được trình bày như Hình 1 ở trên. Thiết bị phản ứng có thể tích 0,0712 lít, tất cả hệ thống dẫn hơi đều được cách nhiệt. Thiết bị ngưng tụ là 2 ống sinh hàn ruột xoắn làm lạnh bằng nước 15°C. Mỗi thí nghiệm, sử dụng 20 g mẫu cho vào phễu nạp liệu. Ngoài ra, thiết bị phản ứng còn bổ sung 15 g cát có kích thước hạt 250 ÷ 300 µm. Khi nhiệt độ lò nung đạt tới nhiệt độ thiết lập thì mở van cho khí thổi vào bình nhiệt phân, lưu lượng

dòng khí mang sẽ được điều chỉnh tùy thuộc vào thời gian lưu đã được tính toán. Đầu tiên, khí được thổi vào khoảng 15 phút cho đến khi tốc độ dòng khí và nhiệt độ ổn định. Sau đó, bật công tắc nạp liệu để đẩy bã cà phê vào thiết bị phản ứng với một tốc độ đã xác định. Trong quá trình nhiệt phân, sản phẩm rắn có kích thước nhỏ được dòng khí mang lôi cuốn ra ngoài cùng với hơi nhiệt phân đi vào cyclone và các hạt rắn được tách tại đây. Trong khi đó, các phân tử có kích thước lớn hơn được đẩy ra ngoài qua ống dẫn bên hông vào bình hứng than bên dưới. Sau khi đi qua cyclone, hỗn hợp sản phẩm (lông và khí) được làm lạnh bằng hai ống sinh hàn. Phần lông được ngưng tụ vào trong hai bình cầu, các phần không ngưng bị giữ lại trong phễu lọc có nhồi bông.

Khối lượng của sản phẩm lông ($W_{lông}$) là sự thay đổi khối lượng của hai bình cầu và phễu lọc cotton trước và sau thí nghiệm, hiệu suất thu hồi lông được tính theo công thức. Hiệu suất (%) = $\frac{W_{lông}}{W_b} \times 100\%$. Trong đó, $W_{biomass}$ là khối lượng biomass nguyên liệu sử dụng trong thí nghiệm.

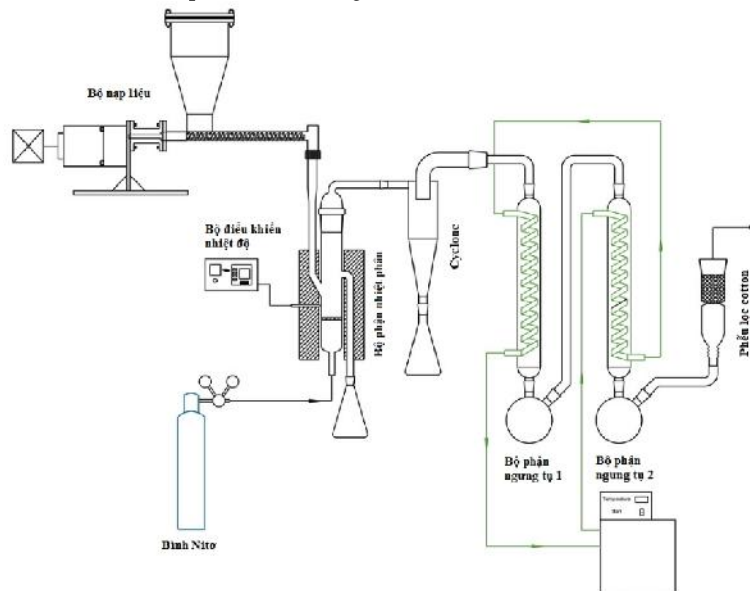
2.3 Quy hoạch thực nghiệm

a. Mô hình thực nghiệm:

Trong nghiên cứu này, mô hình quy hoạch quay cấp 2 [6] đã được lựa chọn để sử dụng. Mô hình thực nghiệm sẽ được biểu diễn dưới dạng các biến mã hóa X_i có dạng như sau:

$$\hat{Y} = b_o + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j>i}^k b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2$$

trong đó, hệ số b_o , b_i , b_{ij} , b_{ii} là các hằng số của phương trình.



Hình 1. Sơ đồ hệ thống nhiệt phân bã cà phê

b. Tổng số thí nghiệm:

Số thí nghiệm được xác định như sau: $N = 2^k + 2k + n_0 = n_j + n_a + n_0$. Trong đó, $n_j = 2^k$ là số thí nghiệm ở nhân ($X = \pm 1$), $n_a = 2k$ là số thí nghiệm trên cánh tay đòn ($X = \pm \alpha$) và n_0 là số thí nghiệm ở tâm ($X = 0$).

c. Mã hóa các biến thực:

Các biến mã hoá được xác định như sau: $X_i = \frac{x_i - x_i^o}{\Delta x_i}$

. Trong đó x_i^o là trung điểm của biến thực x_i , với $x_i^o = \frac{(x_i^{\max} + x_i^{\min})}{2}$; Δx_i là chênh lệch của khoảng

biến thiên đối với biến thực x_i với $\Delta x_i = \frac{(x_i^{\max} - x_i^{\min})}{2}$;

x_i^{\max} là cận trên của biến thực, x_i^{\min} là cận dưới của biến thực

d. Kiểm định thống kê:

Sau khi các hệ số hồi quy được xác định, ý nghĩa thống kê sẽ được kiểm định dựa theo theo tiêu chuẩn Student. Cuối cùng, phương trình quy hoạch thực nghiệm thu được sẽ được kiểm tra theo tiêu chuẩn Fisher.

2.4 Phân tích đặc tính sản phẩm

Các phân tích chỉ tiêu hoá lý sản phẩm như: tỷ trọng được xác định theo ASTM 1298, độ nhớt động học theo ASTM 445, hàm lượng chất rắn theo ASTM D7579, hàm lượng nước được phân tích theo phương pháp của Orzherovskii M.A. [7], nhiệt trị của bio-oil và GC-MS của mẫu sản phẩm được phân tích tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ Hóa học và Dầu khí (Đại học Bách Khoa ĐHQG Tp.HCM).

3. Kết quả

3.1 Tính chất nguyên liệu

Nguyên liệu được xác định một số thành phần cơ bản để có thể dự đoán hiệu suất và tính chất của sản phẩm lỏng như: hàm lượng tro, nhiệt trị, cellulose, hemicellulose, lignin được trình bày trong Bảng 1 dưới đây. Lượng than thu được sau nhiệt phân được phân tích TGA để cho thấy mức độ nhiệt phân biomass của hệ thống.

Bảng 1. Tính chất nguyên liệu bã cà phê

Tính chất nguyên liệu	Bã cà phê
Hàm lượng tro, %kl	2,81
Nhiệt trị, MJ/kg	20,74
Cellulose, %kl	64,25
Hemicellulose, %kl	17,99
Lignin, %kl	20,03
Khác, %kl	12,91

Các hợp chất polymer như cellulose, hemicellulose và lignin là thành phần chính trong nguyên liệu, nó cũng là nguyên liệu chính cho quá trình nhiệt phân. Thành phần cellulose tổng chiếm tỷ lệ cao nhất (64,25%), lignin chiếm tỷ lệ tương đối thấp (20,03%). Dựa theo kết quả của những nghiên cứu trước đây, có thể dự đoán rằng với thành phần lignin thấp có thể dự đoán quá trình nhiệt phân nhanh bã cà phê đạt hiệu suất lỏng tối ưu ở nhiệt độ thấp hơn, do nhiệt độ phân hủy của lignin rộng và cao hơn các thành phần khác. Vì thành phần lignin thấp nên có thể bio-oil thu được từ bã cà phê sẽ chứa ít hợp chất phenolic.

Nhiệt trị của bã cà phê (20,74 MJ/kg khá cao sẽ có xu hướng làm cho nhiệt trị của bio-oil thu được sẽ ở mức cao.

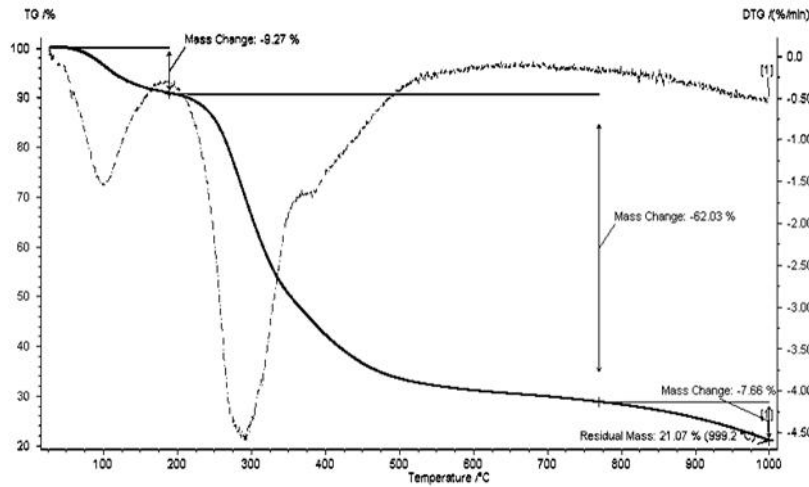
Dựa vào kết quả TGA của nguyên liệu cho thấy có 3 vùng khối lượng bã cà phê thay đổi rõ rệt theo nhiệt độ. Vùng một, có nhiệt độ từ 25°C ÷ 175°C, khối lượng mất đi 9,27%. Trong vùng này có một peak có nhiệt độ nằm trong khoảng 100°C, đây là khoảng nhiệt độ mà ẩm còn sót lại và các chất dễ bay hơi tách ra khỏi nguyên liệu ban đầu. Vùng hai, có nhiệt độ từ 175 ÷ 775°C, theo đặc tính phân hủy nhiệt của thành phần xơ sợi thì hemicellulose có nhiệt độ phân hủy từ 220 ÷ 315°C, cellulose phân hủy từ 315 ÷ 400°C, lignin rất khó phân hủy và có khoảng nhiệt độ phân hủy rộng từ 160 ÷ 900°C [8], do đó ở khoảng nhiệt độ từ 175 ÷ 775°C sẽ diễn ra sự phân hủy của cả ba thành phần chính của nguyên liệu nên trong khoảng nhiệt độ này mẫu bị mất khối lượng nhiều nhất. Trên Hình 2 có thể thấy khối lượng trong vùng hai mất đi nhiều nhất 62,03%, kết quả này phù hợp với phân tích thành phần cellulose tổng của bã cà phê, chiếm 64,25 %. Do đó, nhiệt độ để thu được bio-oil với hiệu suất cao nhất sẽ nằm trong vùng này. Vùng ba, có nhiệt độ từ 775°C ÷ 1000°C, đây là vùng có khối lượng mất đi ít nhất 7,66%. Trong vùng này không có peak nào, thể hiện mức độ phân hủy kém nhất, lượng chất không bị phân hủy ở 999,2°C còn lại 21,07%.

3.2 Kết quả quy hoạch thực nghiệm

Qua nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm thăm dò cho thấy rằng có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến lượng sản phẩm lỏng thu được trong đó bốn yếu tố: tốc độ nạp liệu, nhiệt độ, lưu lượng dòng khí N₂, kích thước hạt biomass có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất tạo thành sản phẩm cũng như tính ổn định quá trình. Để số thí nghiệm khảo sát là ít nhất mà vẫn xác định được các điều kiện tối ưu với hàm mục tiêu là tối đa lượng sản phẩm lỏng thu được. Trong nghiên cứu này, bài toán qui hoạch thực nghiệm được sử dụng để xác định phương trình hồi qui dạng tuyến tính hoặc phi tuyến, từ đó cho phép xác định được điều kiện làm việc tối ưu với mục tiêu nêu trên.

Khi thực hiện quy hoạch thực nghiệm cấp 1 thu được giá trị $\bar{F} = 11,22 > F_{\alpha} = 8,76$ nên mô hình bậc 1 không phù hợp, do vậy mô hình bậc 2 sẽ được nghiên cứu sử dụng. Theo [9] khi số yếu tố từ 3 đến 4 nên chọn

mô hình quay cấp 2 đầy đủ. Bảng 2 cho biết các yếu tố ảnh hưởng và các mức yếu tố khảo sát dùng trong thực nghiệm. Bảng 3 trình bày hiệu suất thu nhận bio-oil dựa trên ma trận quy hoạch thực nghiệm như đã mô tả ở trên.



Hình 2. Kết quả phân tích TGA bã cà phê

Bảng 2. Mức các yếu tố thí nghiệm

Các yếu tố ảnh hưởng	Đơn vị	Các mức yếu tố					Khoảng biến thiên
		-2	-1	0	+1	+2	Δx
Tốc độ nạp liệu, X_1	v/ph (g/hr)	13 (90)	20 (160)	27 (232)	34 (300)	41 (375)	7 (70)
Nhiệt độ, X_2	$^{\circ}C$	420	460	500	540	580	40
Lưu lượng khí, X_3	l/ph	5	6	7	8	9	1
Kích thước hạt, X_4	μm	250	500	750	1000	1250	250

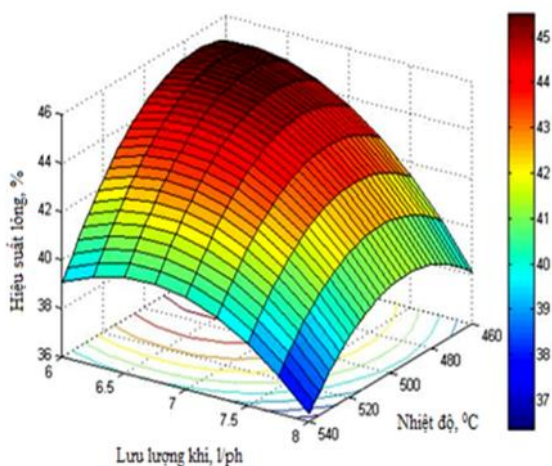
Bảng 3. Hiệu suất thu nhận bio-oil theo từng thí nghiệm

N_0	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	Y	N_0	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	Y
1	+	-	-	-	-	47,91	14	+	+	-	+	+	38,58
2	+	+	-	-	-	45,76	15	+	-	+	+	+	40,53
3	+	-	+	-	-	38,24	16	+	+	+	+	+	30,64
4	+	+	+	-	-	36,70	17	+	$-\alpha$	0	0	0	45,04
5	+	-	-	+	-	34,76	18	+	α	0	0	0	41,20
6	+	+	-	+	-	35,73	19	+	0	$-\alpha$	0	0	39,73
7	+	-	+	+	-	36,77	20	+	0	α	0	0	36,79
8	+	+	+	+	-	34,09	21	+	0	0	$-\alpha$	0	45,15
9	+	-	-	-	+	47,54	22	+	0	0	α	0	32,47
10	+	+	-	-	+	41,75	23	+	0	0	0	$-\alpha$	41,84
11	+	-	+	-	+	40,57	24	+	0	0	0	α	44,53
12	+	+	+	-	+	38,02	25	+	0	0	0	0	46,40
13	+	-	-	+	+	41,75							

Sau quá trình quy hoạch thực nghiệm thì mô hình thực nghiệm bậc 2 là phù hợp với hiệu suất thu hồi lỏng của hệ thống nhiệt phân này. Theo phương pháp quy hoạch quay cấp 2, với số thí nghiệm cần thực hiện là 25, các hệ số b được tính theo công thức của [9]. Phương trình hồi quy thu được có dạng như sau:

$$\bar{Y} = 43,7 - 1,51X_1 - 1,93X_2 - 2,4X_3 + 0,38X_4 - 0,42X_1X_3 - 0,75X_1X_4 + 1,04X_2X_3 + 0,43X_3X_4 - 2,36X_2^2 - 2,08X_3^2$$

Dựa trên phương trình trên, đồ thị mô tả ảnh hưởng của nhiệt độ và lưu lượng khí tạo tầng sôi (là hai thông số quan trọng có ảnh hưởng lớn) đến hiệu suất lỏng ở tốc độ nhập liệu 20 vòng/phút và kích thước hạt 500 µm được trình bày ở Hình 3.



Hình 3. Hiệu suất lỏng ở tốc độ vít tải 20 v/ph và kích thước hạt 500 µm

Bảng 4. Hệ số trong phương trình thực nghiệm và mức ý nghĩa

Hệ số	Giá trị	t-test	Mức ý nghĩa
b ₀	43,70	335,50	+
b ₁	-1,51	-10,78	+
b ₂	-1,93	-13,80	+
b ₃	-2,40	-17,13	+
b ₄	0,38	2,75	+
b ₁₂	-0,16	-1,05	-
b ₁₃	-0,42	-2,81	+
b ₁₄	-0,75	-5,00	+
b ₂₃	1,04	6,93	+
b ₂₄	0,16	1,04	-
b ₃₄	0,43	2,87	+
b ₁₁	0,07	0,08	-
b ₂₂	-2,36	-2,74	+
b ₃₃	-2,08	-2,42	+
b ₄₄	0,10	0,12	-

Các giá trị tối ưu của biến thực được tính toán theo [6] và có giá như sau: x₁ = 26,993 (v/ph) ; x₂ = 475,84 (°C) ; x₃ = 6,115 (l/ph) ; x₄ = 370,5 (µm)

Các thông số nằm trong vùng khảo sát nhưng do giới hạn điều chỉnh các thông số của hệ thống nên điều kiện tối ưu được chọn x₁ = 27 (v/ph); x₂ = 475 (°C); x₃ = 6 (l/ph); x₄ = 500 (µm). Tính được giá trị Y = 45,02 %. Ta tiến hành thực nghiệm với điều kiện trên thu được Y = 47,33 % giá trị này cho thấy giá trị thực nghiệm tương đối phù hợp với mô hình.

3.3 Đặc tính dầu nhiệt phân

Sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân ở điều kiện tối ưu (27 v/ph, 475°C, 6 l/ph, 500 µm) được phân tích các đặc tính vật lý như: hàm lượng tro, hàm lượng nước, tỷ trọng, nhiệt trị, độ nhớt, pH được trình bày trong Bảng 5.

Hàm lượng tro trong dầu nhiệt phân cao 0,7 % là do trong hệ thống chỉ sử dụng một cyclone nên khả năng phân tách rắn hơi còn hạn chế, còn một lượng than 8,03 %kl chưa bị tách trong cyclone đi theo hơi vào sản phẩm lỏng. Do đó, than còn lẫn trong lỏng nhiều dẫn đến hàm lượng tro trong lỏng cao.

Hàm lượng nước trong bio-oil cao là giảm độ nhớt của bio-oil. Ngoài ra, độ nhớt còn bị ảnh hưởng bởi hàm lượng lignin, khi hàm lượng lignin trong nguyên liệu lớn, sẽ thu được các sản phẩm có nguồn gốc từ lignin, những sản phẩm này có khối lượng phân tử lớn nên sẽ làm tăng độ nhớt sản phẩm. Tuy nhiên, hàm lượng lignin trong bã cà phê ban đầu không cao nên ảnh hưởng tăng độ nhớt của nó không lớn.

Bảng 5. Đặc tính vật lý của bio-oil và một số sản phẩm khác

Đặc tính sản phẩm	Bio-oil từ bã cà phê	Diesel theo TCVN 6789-05
Tro, %	0,70	0,01
pH	4,92	---
Độ nhớt, cSt (40°C)	2,11	2,0-4,5
Tỷ trọng	1,12	0,82-0,86
Hàm lượng nước, %	29,95	0,02
Nhiệt trị, MJ/kg	33,00	45
Hàm lượng rắn, %kl	8,03	---

Nước trong bio-oil chiếm hàm lượng cao 29,95%, lượng nước sinh ra là do ẩm trong biomass (12,7%) và trong quá trình nhiệt phân. Hàm lượng nước cao là do trong quá trình nhiệt phân sinh ra than, than có hoạt tính xúc tác phản ứng cracking bậc hai hơi bio-oil tạo ra hơi nước, than và khí. Trong trong hệ thống này, đã được thiết kế hai vị trí để tách than ra khỏi hơi bio-oil, một là ở cyclone, một chỗ khác là nhánh bên hông của bình nhiệt phân. Tuy đã thiết kế hai vị trí tách than như trên nhằm giảm thiểu sự tiếp xúc giữa than và hơi bio-oil nhưng thực tế sau khi phản ứng lượng than còn lại trong thiết bị còn 62% tổng lượng than thu được. Nguyên nhân này góp phần làm giảm hiệu suất lỏng và làm cho hàm lượng nước tăng lên đáng kể.

3.4 Kết quả phân tích GC-MS của mẫu bio-oil

Để phù hợp với điều kiện thí nghiệm phân tích, mẫu bio-oil được chưng cất đến 250°C và được chiết trong dung môi n-hexan. Phần tan trong dung môi n-hexan được phân tích thành phần bằng phương pháp GC-MS.

Dựa vào kết quả trình bày ở Bảng 6, có thể thấy thành phần bio-oil bao gồm: acid, ester, amide, gốc nitrile, trong đó phần lớn là các acid mạch dài.

Bảng 6. Phân tích thành phần mẫu bio-oil bằng phương pháp GC-MS

STT	Thành phần	% Diện tích
1	Indolizine	1,90
2	Hexadecanenitrile	8,43
3	Pentadecanoic acid	3,99
4	10-Oxocyclodec-2-enecarboxylic acid	2,88
5	Oleanitrile	7,47
6	Arginine	4,41
7	9,15-Octadecadienoic acid	8,77
8	9-Octadecenoic acid	9,91
9	Octadecanoic acid	3,31
10	Methyl 9,12-heptadecadienoate	5,16
11	9,12-Octadecadienoic acid	20,85
12	1-Methyl-4-nitromethyl-4-piperidiol	7,45
13	9-Octadecenamamide	4,30
14	1,1'-Bicyclohexyl	5,13
15	n-Hexadecanoic acid	6,06

4. Kết luận

Bã cà phê là nguyên liệu tiềm năng cho quá trình nhiệt phân nhanh với thành phần hemicellulose (20,03 %kl), cellulose (64,25 %kl) và lignin (17,99 %kl). Hàm lượng tro trong nguyên liệu chiếm tỷ lệ thấp (2,81 %kl). Bốn yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi lỏng được khảo sát là tốc độ nạp liệu, nhiệt độ, lưu lượng dòng khí mang, kích thước hạt biomass. Kết hợp các kết quả thực nghiệm và ứng dụng quy hoạch thực nghiệm để xác định các giá trị tối ưu cho thấy khi tốc độ nạp liệu là 27 v/ph, nhiệt độ 475°C, lưu lượng dòng khí mang 6 L/ph, kích thước hạt biomass 500 µm hiệu suất sản phẩm lỏng cao nhất là 45,02 %kl. Phương trình hồi quy có dạng $Y = 43,7 - 1,51X_1 - 1,93X_2 - 2,4X_3 + 0,38X_4 - 0,42X_1X_3 - 0,75X_1X_4 + 1,04X_2X_3 + 0,43X_3X_4 - 2,36X_{22} - 2,08X_{32}$. Thiết bị nhiệt phân tầng sôi đơn giản, dễ chế tạo trong điều kiện thí nghiệm. Hệ thống nhiệt phân có khả năng phân hủy nhiệt hoàn toàn đối với thành phần cellulose và hemicellulose.

Sơ với nhiên liệu dầu mỏ thì bio-oil có hàm lượng nước cao 29,95 (%kl) làm cho độ nhớt và tỷ trọng thấp, pH thấp là do chứa nhiều sản phẩm acid. Hàm lượng tro trong sản phẩm (0,7 %kl) còn cao do lượng rắn còn lại chưa tách khỏi hơi. Đặc biệt nhiệt trị của bio-oil khá cao 33 MJ/kg, đây là tín hiệu tốt khi ứng dụng bio-oil để sản xuất nhiên liệu.

Tài liệu tham khảo

- [1] Xuất khẩu cà phê Việt Nam. Nguồn internet: <http://cafef.vn/xuat-khau-ca-phe.html>
- [2] ECN Phyllis classification, "Spent coffee". Nguồn internet: <https://www.ecn.nl/phyllis2/Biomass/View/1788>
- [3] Brigwater A.V., "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," Biomass & bioenergy, 38, pp. 68-94, 2012.
- [4] Mohan D., Pittman C.U.J., Steele P.H., 'Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review', Energy and Fuels, 20, pp 848 - 889, 2006.
- [5] Vũ Đình Ngọc, Trần Thị Hằng, Vũ Đức Cường, Vũ Ngọc Minh, "Đặc trưng tính chất của sợi cellulose và lignin tách từ rơm Phú Thọ", Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 22 - số 1 (Đặc biệt), pp 81 – 87, 2017.
- [6] Lazic Z.R., Design of Experiments in Chemical Engineering, 2nd ed. Weinheim, USA: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- [7] Orzherovskii M.A., 'Rapid thermochemical method of determining the water content of petroleum products', Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 5 (8), pp 609–610, 1969.
- [8] Demirbas A., Arin G., 'An Overview of Biomass Pyrolysis', Energy Sources 24 (5), pp 471 – 482, 2002.
- [9] Draper N.R., Smith H., Applied Regression Analysis, | Third ed., John Wiley & Sons Inc, Hoboken, 1998.