(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) **1-0041854**

(51)[2020.01] **C11B 1/00**; C11B 1/10; C10L 5/00; C10L 5/44

(13) **B**

(21) 1-2022-03909

(22) 22/06/2022

(45) 25/12/2024 441

(43) 25/08/2022 413

(73) Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc hóa dầu (VN)
Số 2 Phạm Ngũ Lão, Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

(72) VŨ THỊ THU HÀ (VN).

(54) QUY TRÌNH "MỘT NỒI" CHẾ BIẾN VỎ HẠT ĐIỀU

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình "một nồi" chế biến vỏ hạt điều, sử dụng nước khử khoáng ở trạng thái cận tới hạn vừa làm dung môi cho quá trình chiết dầu vỏ hạt điều, vừa đóng vai trò làm tác nhân phản ứng và chất xúc tác cho quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều đã chiết dầu, trong thiết bị phản ứng đã chứa chất xúc tác dị thể mangan oxit-sắt oxit tổng hợp đã được xử lý nhiệt và được tạo viên; để thu được sản phẩm có giá trị, bao gồm dầu vỏ hạt điều kỹ thuật và than thủy nhiệt, thu được từ quá trình cacbon hóa thủy nhiệt, phù hợp với các ứng dụng làm nguyên liệu có giá trị trong công nghiệp và cung cấp năng lượng sạch.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình "một nồi" sử dụng chất xúc tác rắn để chế biến vỏ hạt điều thành các sản phẩm có giá trị gia tăng cao như dầu vỏ hạt điều kỹ thuật và sản phẩm than thủy nhiệt rắn, phù hợp với các ứng dụng làm nguyên liệu có giá trị trong công nghiệp và cung cấp năng lượng sạch.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Cây điều, còn gọi là cây đào lộn hột, có tên khoa học là *Anacardium Occidentale* L. có nguồn gốc từ Braxin. Ngày nay, điều trở thành cây trồng chính thức đặc biệt được quan tâm phát triển, giữ một vị trí quan trọng trên thị trường nông sản của một số nước nhiệt đới và cận nhiệt đới, như Ấn Độ, Việt Nam, Braxin, Nigenia, Tanzania, Indonesia, Guinea Bissau (Cộng hòa Ghi-nê Bít-xao), Cotolvore, Monzambique (Mô-dăm-bích) và Benin.

Việc gia công chế biến hạt điều, trên thế giới nói chung và Việt Nam nói riêng, phát sinh ra một lượng lớn rác thải vỏ hạt điều sau chế biến. Đây là một thứ phế thải mà hầu hết các nhà sản xuất đều phải đốt bỏ, gây ô nhiễm môi trường. Trên thực tế, lượng vỏ hạt điều chiếm khoảng 60% khối lượng trong hạt điều. Từ đó có thể thấy, với sản lượng hạt điều lớn nhất nhì thế giới của Việt Nam như hiện nay, khối lượng vỏ hạt điều thải ra sau chế biến là rất cao. Vỏ hạt điều có chứa dầu nên thường được xử lý để tách dầu. Phần bã thải rắn sau khi tách dầu trước đây phải đem đi đốt để tiêu hủy. Về sau, một số doanh nghiệp ép vỏ điều sau khi đã tách dầu thành khối để sử dụng đốt lò (lò gạch, ngói,…). Tuy nhiên, cả hai phương án này đều gây ô nhiễm môi trường trầm trọng do khói thải. Để giảm thiểu ô nhiễm môi trường từ quá trình

chế biến điều, một số phương pháp xử lý vỏ hạt điều đã được báo cáo trong tài liệu. Chúng bao gồm quá trình ép dầu bằng máy ép *[E. O. Aina, A. F. Adisa, and T. M. A. Olayanju, Performance evaluation of a developed cashew nut shell liquid expeller, Agr. Eng., 2018, 22, 5]*, chiết dầu bằng quá trình nhiệt phân chân không *[Das, P., Sreelatha, T., Ganesh, A., 2004. Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell characterization and related properties. Biomassand Bioenergy 27, 265-275];* chiết dầu bằng dung môi CO_2 siêu tới hạn *[Shobha, S.V., Krishnaswamy, P.R., Ravindranath, B., 1992. Phenolic lipid composition during development of cashew. Phytochemistry 31, 2295-2297. 83267-3; Smith, R.L., Malaluan, R.M., Setianto, W.B., Inomata, H., Arai, K., 2003. Separation of cashew (Anacardium occidentale) nut shell liquid with supercritical carbon dioxide. Journal of Bioresource Technology 88, 1-7. 00271-7]*, chiết dầu bằng phương pháp chiết dung môi tăng tốc - ASE, sử dụng các hệ dung môi khác nhau, gồm nước cất, hexan, metanol, axeton và hỗn hợp nước và metanol với tỷ lệ thể tích 1/1, ở điều kiện nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60°C đến 120°C tùy theo loại dung môi và áp suất 100 atm., với 3 vòng chiết, mỗi vòng 20 phút; chiết dầu bằng nước cất ở điều kiện áp suất khí quyển, nhiệt độ 100°C, trong 4 giờ, với tỷ lệ dung môi nước/chất chiết tương đương tỷ lệ 200 mL/5g *[Jeremy Valette, Alfredo Napoli, Noel Durand, Didier Montet, Improvement of extraction methods of Malian Cashew nut shell liquid (2022) Journal of Earth Sciences & Environmental Studies 6(1):121-130].*

Tuy nhiên, các phương pháp này đều gặp phải hạn chế cố hữu là tạo ra phế thải vỏ hạt điều sau tách dầu, cần được xử lý tiếp. Thêm vào đó, các quá trình này đều đòi hỏi cơ sở vật chất kỹ thuật khá lớn và sử dụng hóa chất đôi khi độc hại, đắt tiền và trong những điều kiện chiết xuất đặc biệt. Quá trình nhiệt phân bã rắn sau khi tách dầu để thu than nhiệt phân và/hoặc than hoạt tính cũng đã được đề cập đến [*Nguyen Hong Nam, Khuong Duy Anh, Le Gia Thanh Truc, Truong An Ha,*

Vu Thi Thu Ha, Pyrolysis of cashew nut shell: A parametric study Vietnam J. Chem., 2020, 58(4), 506-511; J. Ábrego, D. Plaza, F. Luño, M. Atienza-Martínez, G. Gea. Pyrolysis of cashew nutshells: Characterization of products and energy balance, Energy, 2018, 158, 72-80]. Quá trình cần được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ cao, trên 500°C, nên tiêu tốn năng lượng và khó điều chỉnh. Chính vì việc xử lý vỏ hạt điều không đơn giản do công nghệ phức tạp, lại đầu tư lớn như vậy nên ít có doanh nghiệp thực hiện một cách bài bản mà chủ yếu vẫn tìm cách đốt để tiêu hủy.

Thêm vào đó, dầu vỏ hạt điều thô sau khi chiết thường chứa nhiều axit anacadic, nên cần phải được xử lý nhiệt để chuyển hóa axit anacadic thành carnadol, nhằm thu dầu vỏ hạt điều kỹ thuật, không chứa axit anacadic. Quá trình chuyển hóa axit anacadic thành carnadol là quá trình decacboxyl hóa, thường được tiến hành ở nhiệt độ khoảng 180°C, trong thời gian 2 - 3 giờ.

Trong số các quá trình chuyển hóa sinh khối thành chất mang năng lượng và/hoặc các sản phẩm có giá trị, quá trình cacbon hóa thủy nhiệt (*Hydrothermal carbonization*, viết tắt là HTC) là một trong những phương pháp tốt nhất vì quy trình này thân thiện với môi trường, dễ vận hành và đạt hiệu quả về mặt kinh tế. Quá trình HTC có thể tạo ra cả sản phẩm rắn và lỏng, tương ứng là than thủy nhiệt và chất hữu cơ hòa tan trong nước. Sản phẩm rắn có các đặc điểm giống như một dạng than để đốt, với hàm lượng cacbon cao và có khả năng chống phân hủy so với sinh khối. Các lợi ích khác của quá trình HTC là tăng hiệu quả sử dụng carbon, giảm phát thải chất ô nhiễm và tăng giá trị của sinh khối. Quy trình HTC, được Bergius thiết lập lần đầu tiên vào năm 1913, là một quy trình nhiệt hóa học để chuyển hóa sinh khối thành than thủy nhiệt trong môi trường nước nóng cao áp, đã thu hút sự chú ý của thế giới trong thế kỷ trước, do có khả năng xử lý nguyên liệu thô ướt mà không cần đến quá trình sấy sơ bộ tốn năng lượng *[Funke A, Ziegler F (2010) Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for*

process engineering. Biofuels Bioprod Biorefin 4(2):160–177]. Quá trình HTC được thực hiện trong môi trường nước, ở nhiệt độ từ 150 đến 350°C, thấp hơn nhiều so với quá trình nhiệt phân (thường từ 300°C – 650°C) và ở áp suất cao, trong vài giờ *[Lin Y, Ma X, Peng X, Hu S, Yu Z, Fang S (2015) Effect of hydrothermal carbonization temperature on combustion behavior of hydrochar fuel from paper sludge. Appl Therm Eng 91:574–582]*. Nhiều loại sinh khối khác nhau đã được nghiên cứu làm nguyên liệu cho HTC, bao gồm vỏ cọ dầu *[Nizamuddin S, Jayakumar NS, Sahu JN, Ganesan P, Bhutto AW, Mubarak NM (2015) Hydrothermal carbonization of oil palm shell. Korean J Chem Eng 32(9):1789–1797]*, bùn thải [*Zhai Y, Peng C, Xu B, Wang T, Li C, Zeng G, Zhu Y (2017) Hydrothermal carbonisation of sewage sludge for char production with different waste biomass: effects of reaction temperature and energy recycling. Energy 127:167–174]*, rơm lúa mì *[Reza MT, Rottler E, Herklotz L, Wirth B (2015) Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. Bioresour Technol 182:336–344]*, bã cam *[Xiao K, Liu H, Li Y, Yi L, Zhang X, Hu H, Yao H (2018) Correlations between hydrochar properties and chemical constitution of orange peel waste during hydrothermal carbonization. Bioresour Technol 265:432–436]*, vỏ cây bạch đàn *[Gao P, Zhou Y, Meng F, Zhang Y, Liu Z, Zhang W, Xue G (2016) Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. Energy 97:238–245]*, vỏ hạt cải dầu *[Elaigwu SE, Greenway GM (2016) Microwave-assisted hydrothermal carbonization of rapeseed husk: a strategy for improving its solid fuel properties. Fuel Process Technol 149:305–312]*, rong biển *[Cao L, Yu IKM, Cho DW, Wang D, Tsang DCW, Zhang S, Ding S, Wang L, Ok YS (2019) Microwave-assisted low-temperature hydrothermal treatment of red seaweed (Gracilaria lemaneiformis) for production of levulinic acid and algae hydrochar. Bioresour Technol 273:251–258]*, và tảo *[Xu Q, Qian Q, Quek A, Ai N,*

Zeng G, Wang J (2013) Hydrothermal carbonization of macroalgae and the effects of experimental parameters on the properties of hydrochars. ACS Sustain Chem Eng 1(9):1092–1101]. Tùy theo loại nguyên liệu đầu vào và các thông số vận hành khác nhau, sản phẩm than thủy nhiệt được tạo ra có sự khác biệt đáng kể về độ ổn định nhiệt và các đặc tính lý hóa. Việc bổ sung chất xúc tác trong quá trình HTC giúp tăng cường hàm lượng cacbon trong sản phẩm trong thời gian phản ứng ngắn hơn. Cụ thể, chất xúc tác axit có thể tăng cường quá trình thủy phân và dehydrat hóa của sinh khối nhờ nồng độ ion H^+ trong dung dịch cao hơn *[Zhu Y, Huang J, Sun S, Wu A, Li H (2019) Effect of dilute acid and alkali pretreatments on the catalytic performance of bambooderived carbonaceous magnetic solid acid. Catalysts 9(3):245; Delbecq F, Wang Y, Muralidhara A, el Ouardi K, Marlair G, Len C (2018) Hydrolysis of hemicellulose and derivatives-a review of recent advances in the production of furfural. Front Chem 6:146– 146]*. Nhiều nhà nghiên cứu đã báo cáo việc sử dụng các axit hữu cơ, như axit xitric trong quá trình HTC sinh khối *[Titirici M-M, Thomas A, Antonietti M (2007) Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO_2 problem? New J Chem 31(6):787–789]*, axit acrylic trong quá trình HTC glucoza *[Demir-Cakan R, Baccile N, Antonietti M, Titirici MM (2009) Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid. Chem Mater 21(3):484–490]*, axit ascorbic và axit xitric trong quá trình HTC cặn dầu cọ *[Mariam Ameen, Nohanisah Mohammad Zamri, So Tsuk May, Mohammad Tazli Azizan, Aqsha Aqsha, Nizamuddin Sabzoi, Farooq Sher, Effect of acid catalysts on hydrothermal carbonization of Malaysian oil palm residues (leaves, fronds, and shells) for hydrochar production, Biomass Conversion and Biorefinery, 12, 103–114 (2022)]*. Việc sử dụng axit hữu cơ cũng giúp giảm độ phức tạp của phản ứng và có thể được tái chế để xử lý sinh khối tươi, do đó giảm thiểu chi phí *[Lynam JG, Coronella CJ, Yan W, Reza MT, Vasquez VR (2011) Acetic acid and*

lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. Bioresour Technol 102(10): 6192–6199].

Việc bổ sung các chất xúc tác đồng thể dưới dạng muối vô cơ vào quá trình cacbonat hóa thủy nhiệt của xenluloza được phát hiện có ảnh hưởng đến quá trình theo một số cách. Thứ nhất, tính axit Lewis của cation và tính bazơ của anion được phát hiện làm thay đổi nhiệt độ bắt đầu quá trình cacbon hóa, không phụ thuộc vào pH. Ảnh hưởng của anion đối với quá trình này được cho là phức tạp hơn so với cation vì các anion có thể bị proton hóa do sự tạo thành của các axit hữu cơ trong quá trình HTC, dẫn đến làm thay đổi tính bazơ Lewis. Ảnh hưởng của axit Lewis đến quá trình này lớn hơn nhiều so với axit Brønsted. Thứ hai, việc bổ sung xúc tác dạng muối được phát hiện là làm thay đổi đáng kể hiệu suất than thủy nhiệt. Hiệu ứng này là rất đáng kể khi một muối axit Lewis mạnh được sử dụng cùng với một muối trung tính ở nồng độ cao vì muối trung tính cải thiện tốc độ các phản ứng dehydrat hóa và tái hydrat hóa mà không ảnh hưởng đến tốc độ hình thành than thủy nhiệt. Cuối cùng, việc bổ sung muối làm tăng nồng độ của một số hợp chất trong nước của quá trình HTC, bao gồm axit levulinic, là một hóa chất cơ bản hữu ích. Sử dụng kết hợp các muối được coi là một cách tiếp cận hữu ích để tăng hiệu suất của các hợp chất hữu cơ phân tử lượng thấp. Nhìn chung, thêm muối vào quá trình cacbonat hóa thủy nhiệt là một phương pháp hữu ích để thay đổi sự phân bố sản phẩm và điều chỉnh các đặc tính của than thủy nhiệt *[Hammerton, J.M.; Ross, A.B. Inorganic Salt Catalysed Hydrothermal Carbonisation (HTC) of Cellulose. Catalysts 2022, 12, 492].* Mặc dù vậy, nhược điểm của quá trình xúc tác đồng thể là tiêu tốn xúc tác và làm nhiễm bẩn sản phẩm do chất xúc tác hòa tan vào dịch phản ứng, từ đó phát sinh chi phí xử lý sản phẩm, chi phí xúc tác và chi phí xử lý ô nhiễm môi trường. Trong khi đó, quá trình xúc tác dị thể, sử dụng chất xúc tác rắn khắc phục được các nhược điểm của quá trình xúc tác đồng thể, do có thể thu hồi và tái

sử dụng xúc tác một cách dễ dàng và hiệu quả, đồng thời, chất xúc tác không bị hòa tan vào môi trường phản ứng nên không làm nhiễm sản phẩm, giảm đáng kể chi phí sản xuất và giảm ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, cho đến nay, chưa có công trình nào công bố quá trình cacbon hóa thủy nhiệt sử dụng chất xúc tác rắn.

Xuất phát từ những cơ sở trên, nhận thấy, việc kết hợp quá trình tách dầu vỏ hạt điều với quá trình cacbon hóa thủy nhiệt xử lý vỏ hạt điều sau tách dầu hứa hẹn là phương pháp sáng tạo và hiệu quả để tạo ra các sản phẩm có giá trị gia tăng cao mà không gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, chưa có công bố nào liên quan đến quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều (vỏ hạt điều sau ép dầu) để tạo ra sản phẩm than thủy nhiệt từ bã vỏ hạt điều *[Masoumi, S.; Borugadda, V.B.; Nanda, S.; Dalai, A.K.; Hydrochar: A Review on Its Production Technologies and Applications. Catalysts 2021, 11, 939].*

Chính vì vậy, việc phát triển một quy trình tổ hợp sao cho quá trình chế biến vỏ hạt điều trở nên đơn giản về mặt vận hành, khả thi về mặt kinh tế và không gây ô nhiễm thứ cấp là điều quan trọng hàng đầu.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình xử lý vỏ hạt điều đơn giản, thân thiện môi trường, có hiệu quả cao, có khả năng vừa tách dầu vỏ hạt điều một cách hiệu quả vừa thu được sản phẩm than thủy nhiệt có giá trị gia tăng.

Để đạt được mục đích trên, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất quy trình "một nồi" chế biến vỏ hạt điều thành các sản phẩm có giá trị gia tăng cao, sử dụng một thiết bị cho cả công đoạn chiết dầu và công đoạn xử lý bã sau chiết dầu, trong đó có sử dụng chất xúc tác rắn và nước khử khoáng ở trạng thái cận tới hạn làm dung môi, bao gồm các bước:

- Nạp nguyên liệu vỏ hạt điều và nước khử khoáng vào thiết bị phản ứng kiểu giỏ xúc tác Robinson-Mahoney, chứa chất xúc tác dị thể là chất xúc tác mangan oxit-sắt oxit tổng hợp đã được xử lý nhiệt và được tạo viên hình trụ, được nạp thành lớp cố định trong giỏ bao quanh lòng của thiết bị phản ứng.

- Gia nhiệt thiết bị phản ứng và điều chỉnh áp suất để đạt được nhiệt độ và áp suất cận tới hạn của nước. Giữ nguyên nhiệt độ và điều chỉnh áp suất ổn định trong khoảng thời gian đủ để vừa chiết dầu vỏ hạt điều thô khỏi vỏ hạt điều, vừa decacboxyl hóa axit anacadic trong dầu vỏ hạt điều thô thành cardanol, tạo ra dòng ra của thiết bị phản ứng, là chất lỏng gồm nước và dầu vỏ hạt điều kỹ thuật.

- Tiến hành giảm áp và trao đổi nhiệt để làm nguội chất lỏng đến nhiệt độ thường, rồi tiến hành tách nước ra khỏi dầu vỏ hạt điều kỹ thuật, trong thiết bị tách pha, thu được sản phẩm dầu vỏ hạt điều kỹ thuật.

- Hồi lưu nước sau khi tách dầu trở lại thiết bị phản ứng, trong đó đã chứa sẵn bã vỏ hạt điều, thu được từ quá trình chiết dầu. Bổ sung nước khử khoáng, nếu cần. Gia nhiệt thiết bị và điều chỉnh áp suất để đạt được nhiệt độ và áp suất cận tới hạn của nước. Giữ nguyên nhiệt độ và áp suất trong khoảng thời gian đủ để tiến hành quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều, để tạo ra dòng ra của thiết bị phản ứng, gồm sản phẩm than thủy nhiệt rắn và sản phẩm lỏng (còn được gọi là dịch lỏng) chứa các hợp chất hữu cơ hòa tan trong nước. Xả sản phẩm than thủy nhiệt rắn ra khỏi thiết bị phản ứng và thu hồi sản phẩm than thủy nhiệt này.

- Nạp nguyên liệu vỏ hạt điều vào thiết bị phản ứng và hồi lưu dịch lỏng trở lại thiết bị phản ứng. Bổ sung nước khử khoáng, nếu cần. Tiến hành vòng vận hành tiếp theo.

Cụ thể hơn, theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình "một nồi" chế biến vỏ hạt điều bao gồm các bước:

- Nạp nguyên liệu gồm vỏ hạt điều và nước khử khoáng vào thiết bị phản ứng kiểu giỏ xúc tác Robinson-Mahoney, chứa chất xúc tác dị thể là chất xúc tác mangan oxit-sắt oxit tổng hợp đã được xử lý nhiệt và được tạo viên hình trụ, được nạp thành lớp cố định trong giỏ bao quanh lòng của thiết bị phản ứng;

- Chiết dầu vỏ hạt điều và decacboxyl hóa axit anacadic ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 190°C đến 210°C, áp suất nằm trong khoảng từ 2,5 MPa đến 3,5 MPa là nhiệt độ và áp suất cận tới hạn của nước. Duy trì nhiệt độ và áp suất này trong khoảng thời gian từ 30 phút đến 60 phút để chiết dầu vỏ hạt điều khỏi vỏ hạt điều và decacboxyl hóa axit anacadic, tạo ra dòng ra của thiết bị phản ứng, là chất lỏng gồm nước chiết và dầu vỏ hạt điều kỹ thuật; để lại bã vỏ hạt điều trong thiết bị phản ứng;

- Tách dầu vỏ hạt điều kỹ thuật khỏi nước chiết trong thiết bị tách pha, để thu được sản phẩm dầu vỏ hạt điều kỹ thuật và hồi lưu nước sau khi tách dầu trở lại thiết bị phản ứng;

- Cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều trong thiết bị phản ứng bằng nước hồi lưu sau khi tách dầu và nước khử khoáng bổ sung, nếu cần, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 230°C và áp suất nằm trong khoảng từ 2,5 MPa đến 3,5 MPa. Duy trì nhiệt độ và áp suất này trong khoảng thời gian 4 đến 6 giờ, đủ để tiến hành quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều, để tạo ra dòng ra của thiết bị phản ứng, bao gồm sản phẩm than thủy nhiệt rắn và sản phẩm lỏng (còn được gọi là dịch lỏng) là các hợp chất hữu cơ hòa tan trong nước;

- Xả sản phẩm than thủy nhiệt rắn ra khỏi thiết bị phản ứng và thu hồi sản phẩm than thủy nhiệt này;

- Nạp nguyên liệu vỏ hạt điều vào thiết bị phản ứng và hồi lưu dịch lỏng trở lại thiết bị phản ứng, bổ sung nước khử khoáng, nếu cần và tiến hành vòng vận hành tiếp theo.

Chất xúc tác mangan oxit-sắt oxit tổng hợp đã được xử lý nhiệt và được tạo viên hình trụ được sử dụng trong sáng chế này là chất xúc tác dị thể mangan oxit-sắt oxit tổng hợp đã được xử lý nhiệt và được tạo viên có thành phần theo phần trăm khối lượng các nguyên tố, bao gồm Mn 36,8%; Si 6,05%; Fe 10,36%; Al 1,2%; O 32,6%.

Nguyên liệu vỏ hạt điều được sử dụng trong sáng chế này là nguyên liệu sau khi đã tách lấy nhân điều, thu được từ quá trình chế biến hạt điều, không cần qua quá trình xử lý sấy và nghiền.

Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề cập đến sản phẩm dầu vỏ hạt điều kỹ thuật và than thủy nhiệt thu được từ quy trình "một nồi" theo sáng chế, có thể sử dụng trực tiếp làm nhiên liệu hoặc được chế biến sâu hơn thành các sản phẩm công nghiệp có giá trị.

Các khía cạnh và lợi ích khác sẽ là hiển nhiên từ phần mô tả và bộ yêu cầu bảo hộ đính kèm sau đây.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ minh họa quy trình chế biến vỏ hạt điều theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thuật ngữ "vỏ hạt điều" được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là vỏ cứng ngoài cùng của hạt điều thô (hạt điều còn nguyên vỏ), thu được từ quá trình chế biến hạt điều thô, trước khi chiết dầu. Trong hạt điều thô có khoảng 30% - 40% khối lượng là nhân điều và 60 - 70% khối lượng là vỏ hạt điều.

Thuật ngữ "dầu vỏ hạt điều thô" trong sáng chế này có nghĩa là chất lỏng màu nâu thu được sau quá trình chiết dầu từ vỏ hạt điều, là hỗn hợp các alkyl phenol tự nhiên, với thành phần hóa học chính là axit anacadic (khoảng 65% khối lượng),

cardanol, cardol, 2-metyl cardol và các polyme của chúng. Vỏ hạt điều có chứa khoảng 20% - 25% khối lượng dầu vỏ hạt điều. Dầu vỏ hạt điều tự nhiên có tính axit nên không thể sử dụng trực tiếp mà cần phải qua quá trình chế biến để đạt yêu cầu thương mại.

Thuật ngữ "dầu vỏ hạt điều kỹ thuật" trong sáng chế này có nghĩa là sản phẩm thu được từ quá trình chiết dầu vỏ hạt điều thô khỏi vỏ hạt điều, đồng thời chuyển hóa axit anacadic trong dầu vỏ hạt điều thô bằng quá trình decacboxyl hóa, ở điều kiện cận tới hạn của nước, trong thiết bị phản ứng với chất xúc tác rắn. Dầu vỏ hạt điều kỹ thuật có thành phần hóa học chính là carnadol (trên 60% khối lượng), cardol, 2-metyl cardol và các polyme của chúng. Dầu vỏ hạt điều kỹ thuật không chứa axit anacadic.

Thuật ngữ "bã vỏ hạt điều" được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là phần còn lại của vỏ hạt điều sau khi dầu đã được chiết xuất. Thông thường, không thể chiết hoàn toàn dầu vỏ hạt điều khỏi bã vỏ hạt điều nên bã vỏ hạt điều là vật liệu mang tính axit (do vẫn còn chứa một lượng nhất định dầu vỏ hạt điều).

Thuật ngữ "quá trình chiết nước cận tới hạn" được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là quá trình chiết dầu vỏ hạt điều từ vỏ hạt điều sử dụng dung môi chiết là nước, ở điều kiện áp suất cao và nhiệt độ cao, dưới giá trị tới hạn của nước trong thiết bị phản ứng.

Nước cận tới hạn sôi ở nhiệt độ giữa điểm sôi và điểm tới hạn của nước (100°C ở 1 bar và 374°C ở 221 bar), ở áp suất đủ cao để giữ nước ở trạng thái lỏng. Một đặc tính hữu ích và độc đáo của nước cận tới hạn là độ phân cực của nó có thể giảm đáng kể khi nhiệt độ tăng (hằng số điện môi giảm khi nhiệt độ của nước cận tới hạn tăng) và nước có xu hướng thể hiện các tính chất tương tự như các đặc tính của dung môi hữu cơ (chẳng hạn, metanol, etanol, axeton), có thể chiết xuất các hợp chất hóa học không phân cực, phân cực vừa phải và phân cực. Điều này làm cho nước cận tới hạn

trở thành dung môi chiết "xanh" (thân thiện môi trường, an toàn với con người, không tạo ra phế thải thứ cấp), được sử dụng để chiết nhiều hợp chất hữu cơ trong thực vật, trực tiếp từ nguyên liệu ướt (polyphenol, tannin, tecpen ...). Đặc biệt, nước ở trạng thái cận tới hạn, có thể hòa tan các hợp chất kỵ nước. Nói cách khác, nước ở trạng thái cận tới hạn là dung môi tốt hơn nhiều cho các phân tử hữu cơ kỵ nước so với nước ở trạng thái thường.

Thuật ngữ "decacboxyl hóa axit anacadic" được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là quá trình phản ứng hóa học loại bỏ một nhóm cacboxyl trong phân tử axit anacadic và giải phóng carbon dioxit, tạo ra sản phẩm carnadol.

Thuật ngữ "quá trình cacbon hóa thủy nhiệt (*Hydrothermal Carbonisation,* viết tắt là HTC)" được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là quá trình chuyển hóa nhiệt - hóa của bã vỏ hạt điều (thu được sau khi chiết dầu vỏ hạt điều) trong điều kiện thủy nhiệt, tức là trong nước ở trạng thái lỏng dưới điều kiện nhiệt độ và áp suất cận tới hạn. Nước ở điều kiện áp suất và nhiệt độ nêu trên tồn tại ở trạng thái ion tốt hơn ở điều kiện thường, có đặc tính giống như một chất xúc tác axit/bazơ và hoạt động như một dung môi và như một chất phản ứng. Do đó, bản thân nước ở điều kiện áp suất và nhiệt độ nêu trên có thể là chất xúc tác cho các phản ứng cần chất xúc tác axit hoặc bazơ.

Thuật ngữ " than thủy nhiệt" được sử dụng trong sáng chế này là sản phẩm rắn của quá trình cacbon hóa thủy nhiệt (viết tắt là quá trình HTC) bã vỏ hạt điều. Than thủy nhiệt, có thành phần hóa học tương tự như các loại than cấp thấp, như than bùn hoặc than non. Than thủy nhiệt thường được ứng dụng làm nhiên liệu rắn thân thiện môi trường.

Thuật ngữ "tuần hoàn luân phiên" được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là dịch lỏng sau khi tách dầu vỏ hạt điều, thu được từ công đoạn tách dầu vỏ hạt điều, sẽ được tái sử dụng cho quá trình cacbon hóa thủy nhiệt và dịch lỏng thu được sau

quá trình cacbon hóa thủy nhiệt lại được tái sử dụng cho quá trình chiết dầu từ vỏ hạt điều.

Thuật ngữ "quy trình "một nồi"" được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là nhiều quá trình diễn ra chỉ trong một thiết bị, cụ thể là quá trình chiết dầu vỏ hạt điều, sử dụng tác nhân chiết là nước, để thu được dầu vỏ hạt điều và bã vỏ hạt điều và quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều, trong sự có mặt của nước, để tạo ra sản phẩm than thủy nhiệt. Thiết bị được sử dụng trong quá trình này là thiết bị phản ứng kiểu giỏ xúc tác Robinson-Mahoney, với chất xúc tác rắn, dạng viên hình trụ, được nạp thành lớp cố định trong giỏ bao quanh lòng của thiết bị phản ứng.

Chất xúc tác rắn được sử dụng trong sáng chế này là chất xúc tác mangan oxit-sắt oxit tổng hợp đã được xử lý nhiệt và được tạo viên, được tạo ra bằng cách hòa tan quặng pyrolusit đã khử MnO_2 thành MnO, vào dung dịch H_2SO_4 20%, ở 100°C; tách tạp chất không tan, rồi kết tủa dịch lọc bằng dung dịch $NaHCO_3$ 15%; tiếp theo, sấy khô rồi nung kết tủa thu được ở 600°C trong 2 giờ; ép viên có đường kính 1cm, bằng thiết bị ép đùn, sấy khô ở 80°C rồi xử lý nhiệt ở 950°C, trong dòng không khí. Chất xúc tác sau khi tạo ra được phân tích thành phần theo phần trăm khối lượng các nguyên tố, bao gồm Mn 36,8%; Si 6,05%; Fe 10,36%; Al 1,2%; O 32,6%.

Quy trình chế biến vỏ hạt điều như được minh họa trên hình 1, bao gồm bước nạp nguyên liệu vỏ hạt điều, thu được từ quá trình chế biến hạt điều, và nước khử khoáng vào thiết bị phản ứng; bước chiết dầu vỏ hạt điều thô và decacboxyl hóa axit anacadic trong dầu vỏ hạt điều thô thành carnadol, trong thiết bị phản ứng có chất xúc tác rắn, ở điều kiện cận tới hạn của nước; bước tách dầu vỏ hạt điều ra khỏi nước, trong thiết bị tách pha; bước hồi lưu nước sau khi tách dầu trở lại thiết bị phản ứng đã chứa sẵn bã vỏ hạt điều, cùng với lượng nước khử khoáng bổ sung mới và tiến hành quá trình cacbon hóa thủy nhiệt dưới điều kiện cận tới hạn của nước với sự có mặt của chất xúc tác rắn; bước thu sản phẩm than thủy nhiệt rắn và hồi lưu

dịch lỏng trở lại thiết bị phản ứng cùng với lượng nước khử khoáng bổ sung mới, để bắt đầu một chu kỳ vận hành mới.

Bước nạp nguyên liệu vỏ hạt điều, thu được từ quá trình chế biến hạt điều, nước khử khoáng vào thiết bị phản ứng, được thực hiện với tỷ lệ khối lượng vỏ hạt điều so với thể tích nước nằm trong khoảng từ 0,1:10 g/mL đến 3:10 g/mL, thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 0,3:10 g/mL đến 2:10 g/mL, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 0,5:10 g/mL đến 1,5:10 g/mL. Nhìn chung, tỷ lệ khối lượng vỏ hạt điều so với thể tích nước không có ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất chiết dầu vỏ hạt điều trong điều kiện nước cận tới hạn. Tuy nhiên, lượng nước cũng cần đủ nhiều để có thể phủ ngập nguyên liệu vỏ hạt điều. Đồng thời, nếu dùng quá nhiều nước so với vỏ hạt điều, sẽ tốn năng lượng không cần thiết để gia nhiệt một lượng lớn nước đạt đến nhiệt độ cần thiết trong quá trình chiết dầu.

Nguyên liệu vỏ hạt điều sử dụng trong sáng chế này là vỏ hạt điều sau khi đã tách lấy nhân điều, bằng bất cứ phương pháp nào. Nguyên liệu vỏ hạt điều được sử dụng trực tiếp cho quá trình chiết dầu vỏ hạt điều mà không cần qua quá trình xử lý nào khác, chẳng hạn như quá trình sấy hoặc nghiền, bởi vì quá trình chiết dầu bằng nước cận tới hạn phù hợp với nguyên liệu sinh khối tươi (không cần sấy) và phù hợp với kích thước nguyên liệu lớn (không cần nghiền nhỏ).

Bước chiết dầu vỏ hạt điều thô và decacboxyl hóa axit anacadic trong dầu vỏ hạt điều thô thành carnadol, trong thiết bị phản ứng có chất xúc tác rắn và nước khử khoáng, ở điều kiện cận tới hạn của nước được thực hiện bằng cách gia nhiệt thiết bị và điều chỉnh áp suất để đạt được nhiệt độ và áp suất cận tới hạn của nước, rồi giữ nguyên nhiệt độ và áp suất đó trong khoảng thời gian đủ để vừa chiết dầu vỏ hạt điều thô khỏi vỏ hạt điều vừa decacboxyl hóa axit anacadic trong dầu vỏ hạt điều thô thành carnadol, tạo ra dòng ra của thiết bị phản ứng, là chất lỏng gồm nước và dầu vỏ hạt điều.

Tốt hơn, nếu nhiệt độ chiết dầu và decacboxyl hóa axit anacadic nằm trong khoảng từ 120°C đến 250°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 140°C đến 240°C, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 180°C đến 220°C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 190°C đến 210°C.

Tốt hơn, nếu áp suất chiết dầu và decacboxyl hóa axit anacadic nằm trong khoảng từ 1,0 MPa đến 5,5 MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,0 MPa đến 4,5 MPa, tốt nhất là nằm trong khoảng 2,5 MPa đến 3,5 MPa. Quá trình decacboxyl hóa sinh ra khí CO_2 sẽ làm tăng áp suất trong thiết bị nên trong suốt quá trình, cần điều chỉnh áp suất để giữ ổn định áp suất trong khoảng áp suất đã ấn định.

Tốt hơn, nếu tổng thời gian lưu của hỗn hợp trong thiết bị phản ứng nằm trong khoảng từ 10 phút đến 120 phút, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 phút đến 90 phút, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 30 phút đến 60 phút. Khi kết thúc quá trình chiết, dịch lỏng được trao đổi nhiệt để làm nguội đến nhiệt độ trong phòng rồi xả vào thiết bị tách pha.

Bước tách pha dầu khỏi pha nước được diễn ra trong thiết bị tách pha thông thường. Tại đó, pha dầu hạt điều nổi lên trên pha nước nên có thể được tách ra dễ dàng, thu được sản phẩm dầu vỏ hạt điều kỹ thuật và pha nước đã tách dầu.

Bước cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều trong thiết bị phản ứng ở điều kiện cận tới hạn của nước được thực hiện bằng cách hồi lưu pha nước thu được sau khi tách dầu về thiết bị phản ứng đã chứa sẵn bã vỏ hạt điều, cùng với lượng nước khử khoáng bổ sung mới, rồi tiến hành quá trình cacbon hóa thủy nhiệt ở điều kiện cận tới hạn của nước. Lượng nước khử khoáng bổ sung mới được tính toán sao cho tỷ lệ khối lượng nguyên liệu vỏ hạt điều so với tổng thể tích nước nằm trong khoảng từ 0,1:10 g/mL đến 3:10 g/mL, thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 0,3:10 g/mL đến 2:10 g/mL, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 0,5:10 g/mL đến 1,5:10 g/mL.

Tốt hơn, nếu nhiệt độ phản ứng cacbon hóa thủy nhiệt nằm trong khoảng 150°C đến 300°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 170°C đến 280°C, thích hợp

hơn nữa là nằm trong khoảng từ 190°C đến 250°C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 200°C đến 230°C.

Tốt hơn, nếu áp suất phản ứng cacbon hóa thủy nhiệt nằm trong khoảng từ 1,5 MPa đến 5,5 MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,0 MPa đến 4,5 MPa, tốt nhất là nằm trong khoảng 2,5 MPa đến 3,5 MPa.

Tốt hơn, nếu tổng thời gian lưu của phản ứng cacbon hóa thủy nhiệt nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 8 giờ, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 giờ đến 6 giờ, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 3 giờ đến 5 giờ. Khi kết thúc quá trình phản ứng, tiến hành giảm áp, xả sản phẩm lỏng và rắn, thu sản phẩm than thủy nhiệt rắn và hồi lưu dịch lỏng trở lại thiết bị phản ứng cùng với lượng nước khử khoáng bổ sung mới, để bắt đầu một chu kỳ vận hành mới.

Nguyên liệu vỏ hạt điều có đặc tính là chứa axit anacardic, cùng với các hợp chất chính khác, gồm cardanol, cardol, và 2-metylcardol nên bã vỏ hạt điều (thu được sau khi chiết dầu) sẽ có tính axit (do không thể tách triệt để được dầu), nên quá trình cacbon hóa thủy nhiệt của vỏ hạt điều sau khi chiết dầu (vẫn còn một lượng nhất định axit anacadic) có thể được tự xúc tác bởi chính các hợp chất axit hữu cơ này. Dịch lỏng thu được từ quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều cũng có tính axit, như đã nói ở trên, cho nên việc sử dụng dịch lỏng này cho quá trình chiết dầu vỏ hạt điều sẽ mang lại một hiệu quả đáng kể nhờ tạo ra môi trường axit, xúc tác cho phản ứng decacboxyl hóa axit anacadic thành carnadol ngay trong quá trình chiết dầu. Quá trình tổ hợp này không thải ra phế thải thứ cấp nên được xem là quá trình "xanh", thân thiện với môi trường.

Theo sáng chế này, quy trình chế biến vỏ hạt điều để thu được dầu vỏ hạt điều kỹ thuật và than thủy nhiệt là quy trình hiệu quả, có chi phí thấp và không phát sinh phế thải thứ cấp nhờ thực hiện quy trình khép kín, gồm hai công đoạn chính, diễn ra trong chỉ một thiết bị phản ứng duy nhất và sử dụng một loại chất xúc tác rắn, trong

đó tác nhân chiết dầu vỏ hạt điều khỏi vỏ hạt điều, là nước khử khoáng, được hồi lưu để sử dụng cho quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều, trong khi dịch lỏng thu được từ quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều được hồi lưu cho quá trình chiết dầu. Quy trình đạt hiệu quả cao không chỉ nhờ chất xúc tác rắn mà còn nhờ tận dụng được sự có mặt của các axit hữu cơ sẵn có trong bã vỏ hạt điều và trong dịch lỏng hồi lưu, đóng vai trò là chất tự xúc tác. Quy trình này không chỉ giải quyết được vấn đề ô nhiễm môi trường từ phế thải của quá trình chế biến hạt điều mà còn mang lại giá trị gia tăng cho phế thải vỏ hạt điều.

Quy trình theo sáng chế vừa tách được dầu vỏ hạt điều thô nhờ dung môi nước và xử lý dầu vỏ hạt điều thô thành dầu vỏ hạt điều kỹ thuật, vừa đồng thời xử lý được bã vỏ hạt điều, sau khi tách dầu, bằng quá trình cacbon hóa, trong sự có mặt của nước (quá trình cacbon hóa thủy nhiệt), trong đó, dịch lỏng (thành phần chủ yếu là nước) được sử dụng một cách tuần hoàn luân phiên ở cả hai công đoạn. Cụ thể là nước thu được từ quá trình chiết dầu (sau khi đã tách dầu) được sử dụng cho quá trình cacbon hóa thủy nhiệt, và dịch lỏng thu được từ quá trình cacbon hóa thủy nhiệt được sử dụng cho quá trình chiết dầu. Quá trình tách dầu và quá trình cacbon hóa thủy nhiệt đều được luân phiên tiến hành trong một thiết bị duy nhất, là thiết bị phản ứng kiểu giỏ xúc tác Robinson-Mahoney, với chất xúc tác rắn, dạng viên hình trụ, được nạp thành lớp cố định trong giỏ bao quanh lòng của thiết bị phản ứng. Chất xúc tác rắn có tính axit Lewis, được sử dụng cho cả hai quá trình: với quá trình tách dầu, chất xúc tác xúc tiến cho phản ứng decacboxyl hóa của axit anacadic thành carnadol, một thành phần có giá trị trong dầu vỏ hạt điều; với quá trình vsvbon hóa thủy nhiệt, chất xúc tác xúc tiến cho phản ứng chuyển hóa vỏ hạt điều đã tách dầu thành than thủy nhiệt.

Một ưu điểm nữa của quy trình theo sáng chế là quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều có thể tận dụng được tính axit sẵn có trong nguyên liệu bã vỏ

hạt điều (chứa axit anacadic còn sót lại sau chiết) và trong dịch lỏng hồi lưu (là sản phẩm lỏng của quá trình cacbon hóa thủy nhiệt, chứa các axit hữu cơ, như axit formic, axit axetic, axit lactic và axit levulinic). Các hợp chất có tính axit này hoạt động như những chất tự xúc tác thúc đẩy quá trình phân hủy các đại phân tử sinh học, quá trình thủy phân, quá trình decacboxyl hóa và hình thành than thủy nhiệt. Ngoài ra, sự gia tăng nồng độ H^+ và OH^- và lực ion trong dung dịch làm tăng tốc độ phản ứng cacbon hóa thủy nhiệt. Điều này dẫn tới giảm được thời gian phản ứng, có nghĩa là giảm được chi phí vận hành.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được hiểu một cách rõ hơn từ các ví dụ dưới đây. Các ví dụ này chỉ có tính chất minh họa nhưng không làm giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Ví dụ 1 Quy trình chế biến vỏ hạt điều

Quy trình được tiến hành theo các bước như sau:

Bước 1: Nạp liệu

Nạp nguyên liệu gồm vỏ hạt điều sau khi đã tách lấy nhân điều, thu được từ quá trình chế biến hạt điều, không cần qua quá trình xử lý sấy và nghiền, và nước khử khoáng, vào thiết bị phản ứng kiểu giỏ xúc tác Robinson-Mahoney, với chất xúc tác rắn là chất xúc tác mangan oxit-sắt oxit tổng hợp đã được xử lý nhiệt và được tạo dạng viên hình trụ, được nạp thành lớp cố định trong giỏ bao quanh lòng của thiết bị phản ứng. Tỷ lệ khối lượng vỏ hạt điều so với thể tích nước khử khoáng là 1,0:10 g/mL.

Bước 2: Chiết dầu vỏ hạt điều thô và decacboxyl hóa axit anacadic

Gia nhiệt thiết bị và điều chỉnh áp suất để đạt được nhiệt độ 200°C, áp suất 2,5 MPa. Điều chỉnh để ổn định nhiệt độ và áp suất trong 30 phút để tạo ra dòng ra của thiết bị phản ứng, là chất lỏng gồm nước và dầu vỏ hạt điều kỹ thuật.

Bước 3: Tách dầu vỏ hạt điều kỹ thuật khỏi nước chiết

Tiến hành giảm áp và trao đổi nhiệt để làm nguội chất lỏng đến nhiệt độ thường, rồi tiến hành tách dầu vỏ hạt điều kỹ thuật ra khỏi nước, trong thiết bị tách pha, thu sản phẩm dầu vỏ hạt điều kỹ thuật.

Bước 4: Cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều

Hồi lưu nước sau khi tách dầu trở lại thiết bị phản ứng, trong đó đã chứa sẵn bã vỏ hạt điều, thu được từ quá trình chiết dầu. Bổ sung nước khử khoáng sao cho tỷ lệ khối lượng nguyên liệu vỏ hạt điều so với tổng thể tích nước là 1,0:10 g/mL. Gia nhiệt thiết bị và điều chỉnh áp suất để đạt được nhiệt độ 220°C và áp suất 2,5 MPa. Giữ nguyên nhiệt độ và áp suất trong 5 giờ để tiến hành quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều, để tạo ra dòng ra của thiết bị phản ứng, gồm sản phẩm than thủy nhiệt rắn và sản phẩm lỏng (còn được gọi là dịch lỏng) là các hợp chất hữu cơ hòa tan trong nước. Xả sản phẩm than thủy nhiệt rắn khỏi thiết bị phản ứng và thu hồi sản phẩm này.

Bước 5: Bắt đầu vòng phản ứng mới

Nạp nguyên liệu vỏ hạt điều vào thiết bị phản ứng cùng với dịch lỏng hồi lưu từ công đoạn cacbon hóa thủy nhiệt trước đó và nước khử khoáng bổ sung mới, sao cho tỷ lệ khối lượng vỏ hạt điều so với tổng thể tích chất lỏng là 1,0:10 g/mL. Tiến hành bước chiết dầu vỏ hạt điều.

Hiệu suất thu dầu vỏ hạt điều kỹ thuật và than thủy nhiệt rắn tương ứng đạt 95% và 98%% so với hiệu suất lý thuyết có thể đạt được.

Ví dụ 2 Ứng dụng than thủy nhiệt vỏ hạt điều làm nhiên liệu

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố cơ bản (hàm lượng cacbon, hydro, oxy và nitơ) của nguyên liệu bã vỏ hạt điều và sản phẩm được trình bày trong Bảng 1. Ngoài ra, tỷ lệ nguyên tử H/C và O/C của các mẫu được tính toán để đánh giá đặc tính nhiên liệu của sản phẩm than thủy nhiệt thu được, bởi vì các tỷ lệ này đặc trưng cho độ thơm hóa và độ phân cực.

Bảng 1. Thành phần nguyên liệu bã vỏ hạt điều và sản phẩm than thủy nhiệt

Đối tượng	C (%)	H (%)	N(%)	S (%)	O (%)	H/C	O/C
Bã vỏ hạt điều	44,51	7,47	0,46	-	43,00	2,01	0,72
Than thủy nhiệt	66,16	3,95	0,26	0,10	25,54	0,72	0,29

So với nguyên liệu bã vỏ hạt điều, mẫu sản phẩm than thủy nhiệt có hàm lượng carbon cao hơn, đồng thời hàm lượng hydro và oxy thấp hơn. Hàm lượng nitơ của các mẫu là không đáng kể và không có sự thay đổi đáng kể sau quá trình cacbon hóa thủy nhiệt. Tỷ lệ nguyên tử H/C và O/C của mẫu sản phẩm than thủy nhiệt tương ứng là 0,72 và 0,29, thấp hơn so với nguyên liệu bã vỏ hạt điều, tương ứng là 2,01 và 0,72 (Bảng 1). Sự giảm tỷ lệ nguyên tử là do sự gia tăng hàm lượng cacbon đồng thời với sự mất nguyên tử hydro và oxy, thông qua các phản ứng cacbon hóa của quá trình cacbon hóa thủy nhiệt. Kết quả này liên quan đến đặc điểm kỹ thuật nhiên liệu rắn tiên tiến, như giá trị HHV cao (The Higher Heating Value - HHV), độ ẩm thấp và tính đồng nhất. Giá trị nhiệt trị cao hơn (HHV) là một thông số liên quan đến

năng lượng của than thủy nhiệt, được tính toán cho nguyên liệu bã vỏ hạt điều và mẫu than thủy nhiệt (mẫu khô), dựa trên mối tương quan sau:

$$HHV\ (MJ/kg) = 0{,}3491C + 1{,}1783H - 0{,}1034O - 0{,}015N$$

trong đó C, H, O và N lần lượt biểu thị hàm lượng cacbon, hydro, oxy và nitơ trong các mẫu.

Áp dụng các số liệu trong bảng 1, xác định được giá trị HHV của nguyên liệu bã vỏ hạt điều và của than thủy nhiệt bã vỏ hạt điều, lần lượt là 19,887 MJ/kg và 25,107 MJ/kg. Giá trị HHV của mẫu than thủy nhiệt lớn hơn mẫu nguyên liệu vì hàm lượng carbon trong mẫu than thủy nhiệt cao hơn. Sử dụng vật liệu giống như than non này làm nhiên liệu thay thế nhiên liệu hóa thạch góp phần giảm ô nhiễm môi trường và sự phụ thuộc vào nguồn nhiên liệu hóa thạch đang dần cạn kiệt.

Ví dụ 3 Ứng dụng than thủy nhiệt vỏ hạt điều làm vật liệu xử lý kim loại nặng trong nước thải

Than thủy nhiệt vỏ hạt điều thu được từ quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều theo sáng chế được xử lý bằng hơi nước ở điều kiện 800°C, thu được vật liệu than thủy nhiệt vỏ hạt điều biến tính, có diện tích bề mặt riêng đạt 750 m^2/g, tăng lên đáng kể so với diện tích bề mặt riêng của than thủy nhiệt (14 m^2/g). Tiếp theo, vật liệu được xử lý với axit xitric, nhằm chức hóa bề mặt. Vật liệu thu được được sử dụng cùng với peptin biến tính, với tỷ lệ phần trăm khối lượng than thủy nhiệt vỏ hạt điều biến tính/peptin biến tính là 50/50 để hấp thu kim loại nặng (Pb^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+} trong nước thải. Dung lượng hấp thu cực đại của vật liệu đối với mỗi kim loại đạt trên 2 mmol/g.

Ví dụ 4 Ứng dụng than thủy nhiệt vỏ hạt điều trong cải tạo đất

Than thủy nhiệt vỏ hạt điều thu được từ quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều theo sáng chế được sử dụng trực tiếp để trộn với than sinh học (biochar) cao cấp (loại có diện tích bề mặt riêng cao trên 100 m^2/g), mùn tảo và sinh khối khoáng hóa và một số thành phần phân bón hữu cơ khác, với tỷ lệ than thủy nhiệt không quá 2%, có thể tạo ra các chế phẩm cung cấp dinh dưỡng và cải tạo đất, phục vụ canh tác theo hướng hữu cơ, phục hồi đất trồng trọt hoặc trồng cây trên cát. Nói chung, than thủy nhiệt theo sáng chế thể hiện bản chất kỵ nước do có chứa ít nhóm chức phân cực trên bề mặt. Tuy nhiên, khi than thủy nhiệt được trộn trong đất, qua một thời gian, nó sẽ bị oxy hóa do tương tác với oxy trong khí quyển và tạo ra bản chất ưa nước hơn bằng cách tạo ra các nhóm chức phenolic và cacboxylic trên bề mặt của than thủy nhiệt. Do sự hiện diện của các nhóm chức này trên bề mặt, khả năng giữ nước, khả năng trao đổi cation và khả năng giữ chất dinh dưỡng sẽ tăng lên đáng kể. Chính vì vậy, sự có mặt của than thủy nhiệt cùng các thành phần khác, như thanh sinh học, mùn tảo và sinh khối khoáng hóa, giúp không chỉ tăng cường mà còn điều tiết khả năng giữ nước, khả năng trao đổi cation và khả năng giữ chất dinh dưỡng ổn định trong thời gian dài.

Ví dụ 5 Đánh giá chất lượng dầu vỏ hạt điều kỹ thuật

Kết quả đánh giá thành phần của dầu vỏ hạt điều kỹ thuật thu được từ sáng chế cho thấy không có sự có mặt của axit anacardic trong thành phần, chứng tỏ toàn bộ lượng axit anacardic trong dầu vỏ hạt điều thô đã được chuyển hóa thành cardanol. Dầu vỏ hạt điều kỹ thuật này hoàn toàn phù hợp để thương mại hóa mà không cần phải qua quá trình xử lý nào khác.

Mặc dù bản mô tả bao gồm một số phương án giới hạn nhưng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, dựa vào bản mô tả này, sẽ nhận thấy rằng các phương án ưu tiên khác có thể được tạo ra mà không nằm ngoài phạm vi bảo hộ của

sáng chế này. Do đó, phạm vi bảo hộ của sáng chế là được xác định ở các yêu cầu bảo hộ đính kèm.

Những lợi ích có thể đạt được

Qua các ví dụ được minh họa ở trên, thấy rằng quy trình theo sáng chế cho phép chế biến vỏ hạt điều bằng quy trình "một nồi" đơn giản, thân thiện môi trường, tạo ra các sản phẩm có giá trị gia tăng cao nhờ thực hiện quy trình khép kín, gồm hai công đoạn chính, diễn ra chỉ trong một thiết bị phản ứng duy nhất và sử dụng một loại chất xúc tác rắn, trong đó tác nhân chiết dầu vỏ hạt điều khỏi vỏ hạt điều, là nước khử khoáng, được hồi lưu để sử dụng cho quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều, trong khi dịch lỏng thu được từ quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều được hồi lưu cho quá trình chiết dầu. Quy trình đạt hiệu quả cao không chỉ nhờ chất xúc tác rắn mà còn nhờ tận dụng được sự có mặt của các axit hữu cơ sẵn có trong bã vỏ hạt điều và trong dịch lỏng hồi lưu, đóng vai trò là chất tự xúc tác. Quy trình này không chỉ giải quyết được vấn đề ô nhiễm môi trường từ phế thải của quá trình chế biến hạt điều mà còn mang lại giá trị gia tăng cho phế thải vỏ hạt điều.

Quy trình theo sáng chế vừa tách được dầu vỏ hạt điều thô nhờ dung môi nước và xử lý dầu vỏ hạt điều thô thành dầu vỏ hạt điều kỹ thuật, vừa đồng thời xử lý được bã vỏ hạt điều, sau khi tách dầu, bằng quá trình cacbon hóa, trong sự có mặt của nước (quá trình cacbon hóa thủy nhiệt), trong đó, dịch lỏng (thành phần chủ yếu là nước) được sử dụng một cách tuần hoàn luân phiên ở cả hai công đoạn. Cụ thể là nước thu được từ quá trình chiết dầu (sau khi đã tách dầu) được sử dụng cho quá trình cacbon hóa thủy nhiệt, và dịch lỏng thu được từ quá trình cacbon hóa thủy nhiệt được sử dụng cho quá trình chiết dầu. Quá trình tách dầu và quá trình cacbon hóa thủy nhiệt đều được luân phiên tiến hành trong một thiết bị duy nhất, là thiết bị phản ứng kiểu giỏ xúc tác Robinson-Mahoney, với chất xúc tác rắn, dạng viên hình trụ, được nạp thành lớp cố định trong giỏ bao quanh lòng của thiết bị phản ứng. Chất

xúc tác rắn có tính axit Lewis, được sử dụng cho cả hai quá trình: với quá trình tách dầu, chất xúc tác xúc tiến cho phản ứng decacboxyl hóa của axit anacadic thành carnadol, một thành phần có giá trị trong dầu vỏ hạt điều; với quá trình cacbon hóa thủy nhiệt, chất xúc tác xúc tiến cho phản ứng chuyển hóa vỏ hạt điều đã tách dầu thành than thủy nhiệt.

Một ưu điểm nữa của quy trình theo sáng chế là quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều có thể tận dụng được tính axit sẵn có trong nguyên liệu bã vỏ hạt điều (chứa axit anacadic còn sót lại sau chiết) và trong dịch lỏng hồi lưu (là sản phẩm lỏng của quá trình cacbon hóa thủy nhiệt, chứa các axit hữu cơ, như axit formic, axit axetic, axit lactic và axit levulinic). Các hợp chất có tính axit này hoạt động như những chất tự xúc tác thúc đẩy quá trình phân hủy các đại phân tử sinh học, quá trình thủy phân, quá trình decacboxyl hóa và hình thành than thủy nhiệt. Ngoài ra, sự gia tăng nồng độ H^+ và OH^- và lực ion trong dung dịch làm tăng tốc độ phản ứng cacbon hóa thủy nhiệt. Điều này dẫn tới giảm được thời gian phản ứng, có nghĩa là giảm được chi phí vận hành.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình "một nồi" chế biến vỏ hạt điều, được đặc trưng ở chỗ, quy trình này sử dụng nước khử khoáng ở trạng thái cận tới hạn vừa làm dung môi cho quá trình chiết dầu vỏ hạt điều, vừa đóng vai trò làm tác nhân phản ứng và chất xúc tác cho quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều đã chiết dầu, để thu được sản phẩm có giá trị, trong đó quy trình này bao gồm các bước:
   - Nạp nguyên liệu gồm vỏ hạt điều và nước khử khoáng vào thiết bị phản ứng đã chứa chất xúc tác dị thể mangan oxit-sắt oxit tổng hợp đã được xử lý nhiệt và được tạo viên;
   - Chiết dầu vỏ hạt điều và decacboxyl hóa axit anacadic ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 190°C đến 210°C, áp suất nằm trong khoảng từ 2,5 MPa đến 3,5 MPa là nhiệt độ và áp suất cận tới hạn của nước; duy trì nhiệt độ và áp suất này trong khoảng thời gian từ 30 phút đến 60 phút để chiết dầu vỏ hạt điều khỏi vỏ hạt điều và decacboxyl hóa axit anacadic, tạo ra dòng ra của thiết bị phản ứng, là chất lỏng gồm nước chiết và dầu vỏ hạt điều kỹ thuật; để lại bã vỏ hạt điều trong thiết bị phản ứng;
   - Tách dầu vỏ hạt điều kỹ thuật khỏi nước chiết trong thiết bị tách pha, để thu được sản phẩm dầu vỏ hạt điều kỹ thuật và hồi lưu nước sau khi tách dầu trở lại thiết bị phản ứng;
   - Cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều trong thiết bị phản ứng bằng nước hồi lưu sau khi tách dầu và nước khử khoáng bổ sung, nếu cần, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 190°C đến 250°C và áp suất nằm trong khoảng từ 2,0 MPa đến 4,5 MPa, duy trì nhiệt độ và áp suất này trong khoảng thời gian đủ để tiến hành quá trình cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều, để tạo ra dòng ra của thiết bị phản ứng, bao gồm sản phẩm than thủy nhiệt rắn và

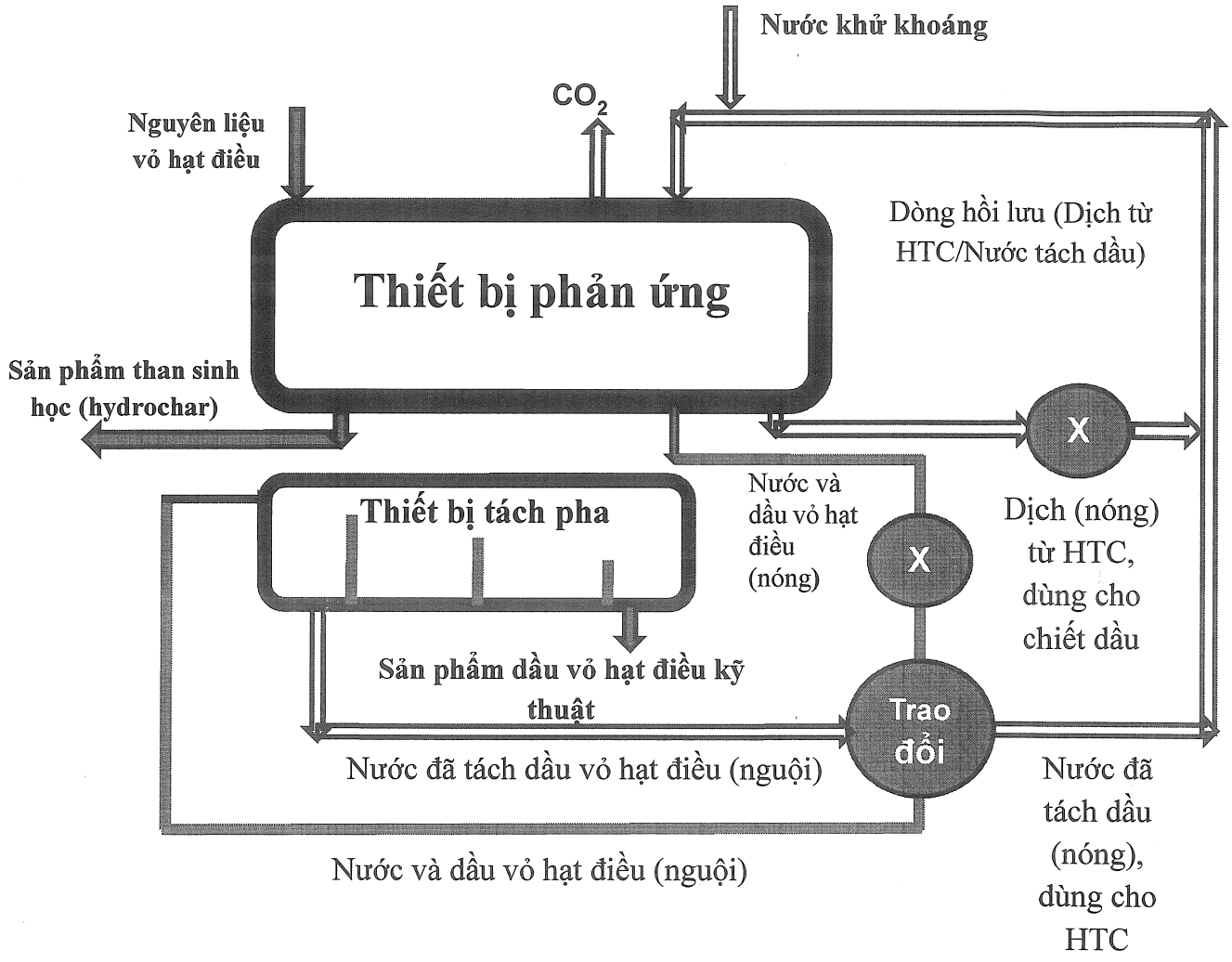
sản phẩm lỏng (còn được gọi là dịch lỏng) là các hợp chất hữu cơ hòa tan trong nước;

- Xả sản phẩm than thủy nhiệt rắn khỏi thiết bị phản ứng và thu hồi sản phẩm than thủy nhiệt này;
- Nạp nguyên liệu vỏ hạt điều vào thiết bị phản ứng và hồi lưu dịch lỏng trở lại thiết bị phản ứng, bổ sung nước khử khoáng, nếu cần và tiến hành vòng vận hành tiếp theo.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó nước nạp vào thiết bị phản ứng để tách dầu, bao gồm dịch lỏng hồi lưu từ công đoạn cacbon hóa thủy nhiệt trước đó và nước khử khoáng bổ sung, sao cho tỷ lệ khối lượng vỏ hạt điều so với tổng thể tích chất lỏng nằm trong khoảng từ 0,5:10 g/mL đến 1,5:10 g/mL.
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, thiết bị phản ứng là thiết bị kiểu giỏ xúc tác Robinson-Mahoney, với chất xúc tác rắn mangan oxit-sắt oxit tổng hợp đã được xử lý nhiệt dạng viên hình trụ, được nạp thành lớp cố định trong giỏ bao quanh lòng của thiết bị phản ứng.
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, khác biệt ở chỗ, chất xúc tác mangan oxit-sắt oxit tổng hợp đã được xử lý nhiệt và được tạo viên được tạo ra bằng cách hòa tan quặng pyrolusit đã khử MnO_2 thành MnO, vào dung dịch H_2SO_4 20%, ở 100°C; tách tạp chất không tan, rồi kết tủa dịch lọc bằng dung dịch $NaHCO_3$ 15%; tiếp theo, sấy khô rồi nung kết tủa thu được ở 600°C trong 2 giờ; ép viên có đường kính 1cm bằng thiết bị ép đùn, sấy khô ở 80°C rồi xử lý nhiệt ở 950°C, trong dòng không khí, chất xúc tác thu được có thành phần theo phần trăm khối lượng các nguyên tố, bao gồm Mn 36,8%; Si 6,05%; Fe 10,36%; Al 1,2%; O 32,6%.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ, bước cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều được thực hiện với tác nhân thủy nhiệt là nước hồi lưu, thu được sau khi tách dầu, kết hợp với nước khử khoáng bổ sung,

sao cho tỷ lệ khối lượng nguyên liệu vỏ hạt điều so với tổng thể tích nước nằm trong khoảng từ 0,5:10 g/mL đến 1,5:10 g/mL.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, khác biệt ở chỗ, bước cacbon hóa thủy nhiệt bã vỏ hạt điều được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 230°C và áp suất nằm trong khoảng từ 2,5 MPa đến 3,5 MPa trong thời gian từ 4 giờ đến 6 giờ.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, khác biệt ở chỗ, nguyên liệu vỏ hạt điều là nguyên liệu sau khi đã tách lấy nhân điều, thu được từ quá trình chế biến hạt điều, không cần qua quá trình xử lý sấy và nghiền.


Nước khử khoáng
CO_2
Nguyên liệu vỏ hạt điều
Dòng hồi lưu (Dịch từ HTC/Nước tách dầu)
Thiết bị phản ứng
Sản phẩm than sinh học (hydrochar)
X
Thiết bị tách pha
Nước và dầu vỏ hạt điều (nóng)
X
Dịch (nóng) từ HTC, dùng cho chiết dầu
Sản phẩm dầu vỏ hạt điều kỹ thuật
Trao đổi
Nước đã tách dầu vỏ hạt điều (nguội)
Nước đã tách dầu (nóng), dùng cho HTC
Nước và dầu vỏ hạt điều (nguội)

Hình 1