



(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) 
1-0019903

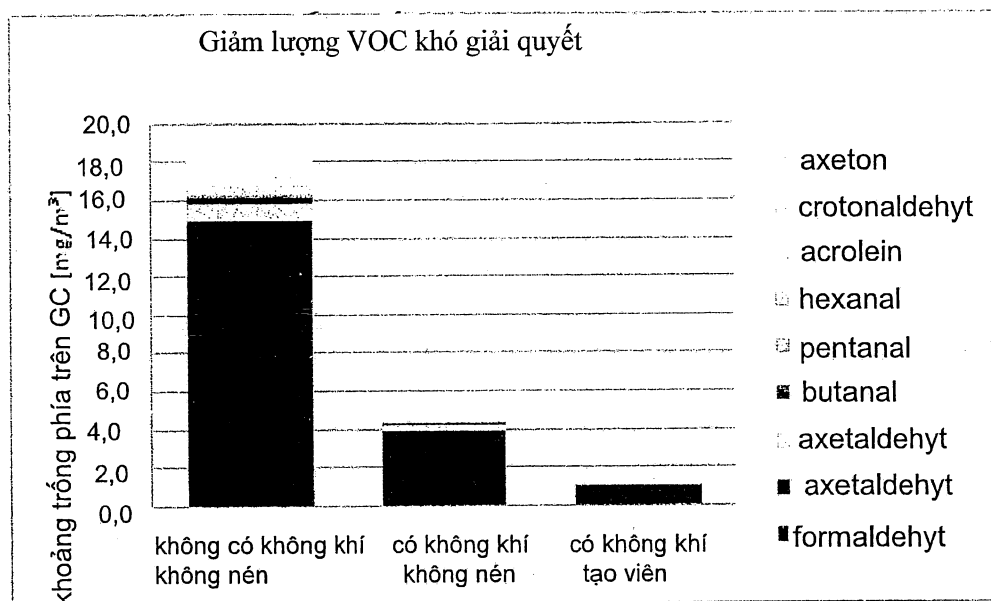
(51)⁷ **C10L 5/44, 9/06, 9/08**

(13) **B**

(21) 1-2015-03175 (22) 05.02.2014
(86) PCT/EP2014/052222 05.02.2014 (87) WO2014/122163 14.08.2014
(30) 13154462.9 07.02.2013 EP
(45) 25.10.2018 367 (43) 25.02.2016 335
(73) ARBAFLAME TECHNOLOGY AS (NO)
Grasmo, N-2235 Matrand, Norway
(72) BRUSLETTO, Rune (NO), KLEINERT, Mike (DE)
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU SINH KHỐI ĐƯỢC LÀM GIÀU CACBON**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon và vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon thu được theo phương pháp này.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon, vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon thu được theo phương pháp này, và sáng chế còn mô tả việc sử dụng vật liệu này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thực tế đã được chấp nhận một cách rộng rãi rằng kinh tế năng lượng dựa trên cacbon hóa thạch ngày nay cần phải thay đổi do nguồn tài nguyên là có hạn và do tác động của nó đến sự thay đổi khí hậu. Hiện nay, các phương pháp khác nhau để tận dụng nguồn năng lượng tái tạo được, ví dụ năng lượng gió, năng lượng mặt trời hoặc sinh khối, đang được nghiên cứu và đã được ứng dụng một phần. Khi sinh khối được xem là nguồn mang năng lượng, cần phải phân biệt giữa nhiên liệu sinh học lỏng (diezel sinh học, v.v.), chủ yếu dùng cho lĩnh vực vận tải, và nhiên liệu sinh học rắn (than sinh học, viên nén nhiên liệu, v.v), chủ yếu dùng cho các ứng dụng nhiệt và năng lượng (Neubauer, Chemie Ing. Technik 2011, 83, 1880-1889). Trong trường hợp nhiên liệu sinh học rắn, viên nén gỗ chưa được xử lý, còn được gọi là “viên trắng”, đã được đưa vào thị trường (nội địa) từ vài năm trước, mà đã được xem xét một cách kỹ lưỡng bởi Cơ quan Năng lượng Quốc tế (Maurizio et al., IEA Bioenergy, Task 40, November 2011). Do đó, các biện pháp kiểm soát và quy định pháp luật cần thiết, như việc phân loại và các chỉ tiêu công nghiệp, được áp dụng để không chỉ giúp nhiên liệu phù hợp với bộ phận đốt cháy, mà còn phù hợp với các dây chuyền sản xuất và cơ sở hạ tầng tương ứng.

Các hạn chế và nhược điểm đã biết về bản chất của các viên trắng từ gỗ có bán sẵn trên thị trường ngày nay có thể thấy được một cách cụ thể ở khả năng phát nhiệt của chúng và đặc tính chung của chúng:

1. Trong quá trình bảo quản và gia nhiệt tự cảm ứng, cacbon monoxit được hình thành.
2. Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi khác (volatile organic compound - VOC) được giải phóng, đây là vấn đề liên quan đến sức khỏe, độ an toàn và môi trường (health, safety and environment - HSE).

3. Độ bền cơ học kém và độ ổn định hình dạng kém của các viên trắng gây ra những khó khăn trong việc xử lý. Ví dụ, cặn dạng bụi được hình thành do sự mài mòn gây ra nguy cơ cháy nổ do bụi, v.v., đặc biệt là trong quá trình bảo quản và vận chuyển.

4. Các viên trắng rất nhạy với độ ẩm và hơi ẩm, dẫn đến phồng và/hoặc phân rã. Do đó, việc bảo quản và vận chuyển là phức tạp.

5. Các viên trắng có mật độ khối thấp nằm trong khoảng từ 550 đến 650kg/m³. “Trị số nhiệt thấp” (lower heating value - LHV) của các viên trắng (LHV= 16 đến 18MJ/kg) tương ứng với trị số nhiệt của gỗ không được xử lý, không được làm khô. Do đó, mật độ năng lượng (LHV theo thể tích) là thấp.

6. Độ đặc của các viên trắng bao gồm các sợi đàn hồi không đủ điều kiện để nghiền và làm cho chúng không hữu dụng đối với các ứng dụng quy mô lớn hoặc các ứng dụng nung đốt nhiên liệu dạng bột trong công nghiệp.

Các giải pháp cho một số trong số các hạn chế và nhược điểm trên đây đang được nghiên cứu và về cơ bản có 3 cách tiếp cận khác nhau cho vấn đề này, cụ thể như sau:

- xử lý hơi nước hoặc nổ hơi nước (steam explosion- SE)
- sấy khô (torrefaction - TF), và
- cacbon hóa thủy nhiệt (hydrothermal carbonization - HTC)

Tất cả công nghệ được đề cập trên đây cần xử lý (thủy) nhiệt để phá vỡ cấu trúc tích hợp của sinh khối lignoxenluloza tự nhiên, mà được tạo thành từ xenluloza, hemixenluloza (hemicellulose - HC) và lignin.

Trong quá trình chuyển hóa này, HC, mà về mặt hóa học là kém phù hợp nhất trong số ba nguyên liệu này, bị thoái biến đến mức độ nhất định, phụ thuộc vào các điều kiện của quá trình. HC phần lớn bị thoái biến do các monome của nó, cụ thể là pentoza, như xylan, mà còn bị thoái biến ngay lập tức thành, cụ thể là, các hợp chất có hại. Sự hình thành của các hợp chất như aldehyt (formaldehyt, axetaldehyt, hexanal, pentanal, v.v.), các dẫn xuất furan (5-hydroxymetyl furfural (HMF), furfural (FU), v.v.), phenol (các dẫn xuất) (guaiacol, syringol, v.v.) cũng như axit C₁-C₆ cacboxylic (axit formic,

axit axetic, v.v.) và các rượu C_1 - C_6 (ví dụ metanol) được xác định tùy thuộc vào việc gia nhiệt sinh khối ở các điều kiện nhiệt phân. Đặc tính độc của các hợp chất này là đã được biết rõ, một phần với các tác dụng bất lợi khác biệt khi tiếp xúc trong thời gian dài. Một vài trong số các phân tử này được tìm thấy ngay cả trong danh sách của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Mỹ (Environmental Protection Agency - EPA) gồm 189 chất gây ô nhiễm không khí nguy hiểm (hazardous air pollutant - HAP), ví dụ, metanol, formaldehyt, axetaldehyt, axit acrylic và phenol mà chỉ là một vài loại nổi bật. Một số trong các hợp chất này còn được biết đến là phân hủy tiếp thành các chất khác, thậm chí là các hợp liên quan đến sức khỏe, như aldehyt có từ 1 đến 4 cacbon và axit cacboxylic có từ 1 đến 4 cacbon, mà tạo nên mùi khó chịu đặc trưng của một số mẫu sinh khối được xử lý nhiệt.

Tất cả các công nghệ được đề cập trên đây (SE, HTC và TF) tập trung vào quá trình phân rã hóa lý của các thành phần gỗ chính để làm cho sản phẩm sử dụng được tốt hơn ở mật độ năng lượng cao hơn, nhờ đó tính toán được tồn thất khối lượng chung.

Quá trình sấy khô thường dùng để chỉ dạng ôn hòa của quá trình nhiệt phân sinh khối khi mà nhiệt độ thường nằm trong khoảng từ 200 đến 320°C. Quá trình sấy khô thường được tiến hành ở áp suất khí quyển và khi không có mặt oxy. Thiết bị sấy khô có bán sẵn trên thị trường, ví dụ như sản phẩm của Kusters-Zima. Trong quá trình sấy khô, khí dễ bay hơi và có thể cháy được đốt cháy để tạo ra một lượng năng lượng xử lý. Tuy nhiên, sản phẩm vẫn có mùi khác biệt, thậm chí ngay cả khi bảo quản ở nhiệt độ môi trường.

Cacbon hóa thủy nhiệt (hydrothermal carbonization - HTC) là công nghệ để chuyển hóa sinh khối ở nhiệt độ và áp suất cao với sự có mặt của nước, tùy ý có sử dụng chất xúc tác axit. Công nghệ này tránh được sự có mặt của oxy. Sản phẩm dạng than lignit (than nâu) của công nghệ cacbon hóa thủy nhiệt còn khiến mùi phát triển ở mức có thể nhận ra khi bảo quản. Trong quá trình sản xuất, phần xuất lớn các chất độc hại được tạo ra và chủ yếu còn giữ lại trong nước thải hoặc được giải phóng vào trong không khí cùng với hơi nước bão hòa. Do đó, cần phải sử dụng quá trình tinh chế nước thải và khí thải phức tạp.

Công nghệ nổ hơi dùng để chỉ việc xử lý hơi nước ở nhiệt độ và áp suất cao, trong đó sau khi xử lý, bình phản ứng đột ngột được hạ áp để (i) phá vỡ (khử) sự liên kết vật lý của mạng polysacarit-lignin và (ii) làm rộng bình phản ứng. Trong quá trình xử lý hơi nước, việc khử áp đột ngột tạo ra một lượng lớn sản phẩm phân hủy HC dễ bay hơi cũng như không ngưng tụ được. So với sấy khô, công nghệ nổ hơi được điều khiển ở hàm lượng nước cao hơn đáng kể trong phản ứng, sao cho một lượng lớn các chất không mong muốn đi vào hơi nước/nước làm sạch. Thông thường, một số VOC có mùi khó chịu được giữ lại trong sản phẩm rắn, mà thoát ra từ từ trong quá trình bảo quản.

Mỗi quá trình được đề cập trên đây được tiến hành ở điều kiện nghiêm ngặt không có oxy để ngăn ngừa quá trình đốt cháy (tạo ra cacbon dioxid và nhiệt), mà quá trình này sẽ dẫn đến tổn thất trực tiếp cacbon mong muốn trong thành phẩm.

Mặc dù đã có nhiều nỗ lực nghiên cứu trong lĩnh vực này, các nhược điểm liên quan đến các công nghệ này, cụ thể là khi xét đến các vấn đề liên quan đến môi trường và kinh tế, vẫn còn chưa được khắc phục.

Sự hình thành các chất độc hại và sau đó phát thải trong quá trình sản xuất hoặc xử lý xuôi dòng được khắc phục hoàn toàn, mặc dù thực tế là một số trong các hợp chất được tạo ra trong quá trình xử lý (thủy) nhiệt góp phần làm trầm trọng các vấn đề về kỹ thuật và HSE. Bên cạnh đó, mùi không dễ chịu thường xuất hiện của nhiên liệu sinh học rắn thông thường cũng là vấn đề khó giải quyết ở nơi bảo quản của người sử dụng cuối.

EP 2385096 bộc lộ quy trình sấy khô sinh khối, trong đó sinh khối được cho qua thiết bị phản ứng tầng sôi hoặc không phải tầng sôi và được gia nhiệt đến nhiệt độ định trước trong môi trường oxy hóa.

WO 2009/127727 bộc lộ quy trình cacbon hóa thủy nhiệt để điều chế nguyên liệu tương tự than đá bằng cách sử dụng sinh khối. Quy trình này bao gồm bước gia nhiệt hỗn hợp phản ứng gồm nước và sinh khối để thu được hỗn hợp phản ứng gồm sinh khối đã được hoạt hóa và bổ sung chất khơi mào phản ứng polyme hóa vào hỗn hợp phản ứng này để polyme hóa sinh khối đã được hoạt hóa.

EP 1857532 bộc lộ sinh khối đã được hóa rắn có thể dùng làm nhiên liệu thay thế cho than cốc được điều chế bằng cách nghiền vật liệu sinh khối thô và gia nhiệt và ép nó.

CN 102206928 bộc lộ quá trình phân hủy sinh khối thực vật với sự có mặt của etanol, hydro peroxit và nước.

XP055253177 bộc lộ phương pháp sấy khô gỗ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để khắc phục các nhược điểm trên đây của các công nghệ đã biết để sản xuất vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp để sản xuất vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon có cân bằng năng lượng được cải thiện, đồng thời giảm sự hình thành các sản phẩm phụ hữu cơ đặc biệt có hại, trong đó vật liệu thu được có chất lượng rất tốt.

Ngạc nhiên là, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, việc xử lý (thủy) nhiệt vật liệu lignoxenluloza ở các điều kiện oxy hóa một phần làm giảm sự hình thành hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) có hại và hợp chất hữu cơ khác mà tạo ra mùi khó chịu. Hơn nữa, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, sản phẩm được tạo ra này có profin đặc tính được cải thiện.

Mặt khác, nhiệt được tạo ra bởi việc oxy hóa một phần có thể được sử dụng trực tiếp trong bình phản ứng, nhờ đó cải thiện sự cân bằng năng lượng phản ứng chung.

Do đó, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon, phương pháp này bao gồm các bước:

(i) tạo ra vật liệu lignoxenluloza làm vật liệu ban đầu,

(ii) xử lý nhiệt vật liệu ban đầu này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 320°C với sự có mặt của lượng oxy dưới tỷ lượng ở hàm lượng O₂ hoặc O₂ có nguồn gốc từ chất cho oxy nằm trong khoảng 0,15-0,45 mol/kg vật liệu lignoxenluloza khô với điều kiện là sự đốt cháy hoàn toàn vật liệu lignoxenluloza này cần lượng oxy theo tỷ lượng, trong bình phản ứng kín, ở áp suất tuyệt đối nằm trong khoảng từ 2 đến 100 bar (2x10⁵ đến 100x10⁵ Pa), và

(iii) mở bình phản ứng này,

trong đó vật liệu lignoxenluloza ban đầu là vật liệu lignoxenluloza từ gỗ, ngô, rom, cây cỏ, giấy thải, tảo hoặc hỗn hợp của chúng.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là đồ thị thể hiện mức giảm hàm lượng hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) theo phân tích sắc ký khí có bộ phận hóa hơi.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sinh khối làm vật liệu sinh học từ sinh vật sống hoặc gần đây là sinh vật sống, ví dụ, để chỉ thực vật hoặc vật liệu có nguồn gốc từ thực vật. Sáng chế đề cập đến phương pháp làm giàu, cụ thể là làm tăng, hàm lượng cacbon (khối lượng cacbon/tổng khối lượng) của sản phẩm so với sinh khối được sử dụng làm vật liệu ban đầu.

Để làm vật liệu ban đầu, vật liệu lignoxenluloza được sử dụng. Vật liệu ban đầu lignoxenluloza bắt nguồn từ thực vật có mạch và là vật liệu lignoxenluloza từ gỗ, ngũ cốc, rom, cây cỏ (ví dụ cỏ, tán lá), giấy thải, tảo hoặc hỗn hợp của chúng. Theo một phương án được ưu tiên, vật liệu ban đầu được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế là vật liệu lignoxenluloza từ gỗ, ví dụ mùn cưa và tương tự. Vật liệu ban đầu lignoxenluloza được sử dụng trong sáng chế có thể có độ ẩm còn lại nằm trong khoảng từ 10 đến 70% theo trọng lượng, tốt hơn là từ 10 đến 45% theo trọng lượng hoặc từ 30 đến 70% theo trọng lượng, tốt nhất là từ 10 đến 45% theo trọng lượng. Vật liệu lignoxenluloza ban đầu tốt hơn là ở dạng các hạt được nghiền vụn có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 0,2 đến 100mm, tốt hơn là từ 0,5 đến 50mm, tốt hơn nữa là từ 0,5 đến 5mm.

Bước (ii) được tiến hành ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 120 đến 320°C, tốt hơn là từ 150 đến 280°C, tốt hơn nữa là từ 180 đến 250°C. Hỗn hợp phản ứng tốt hơn là được gia nhiệt với tốc độ nằm trong khoảng 10 đến 120°C/phút, tốt hơn là từ 10 đến 100°C/phút.

Áp suất phản ứng tối đa nằm trong khoảng từ 2 đến 100bar (2×10^5 đến 10^7 Pa) áp suất tuyệt đối, tốt hơn là từ 2 đến 50bar (2×10^5 đến 50×10^5 Pa) áp suất tuyệt đối, tốt hơn nữa là từ 2 đến 45bar (2×10^5 đến 45×10^5 Pa) áp suất tuyệt đối, trong đó 1bar

(10^5 Pa) áp suất tuyệt đối nghĩa là áp suất ở các điều kiện khí quyển.

Thời gian phản ứng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 500 phút, tốt hơn là từ 2 đến 300 phút, tốt hơn nữa là từ 2 đến 40 phút.

Bước (ii) được tiến hành ở các điều kiện oxy hóa một phần. “Điều kiện oxy hóa một phần”, như được sử dụng trong bản mô tả này, để chỉ sự có mặt với lượng dưới tỷ lượng oxy miễn là việc đốt cháy hoàn toàn vật liệu lignoxenluloza, cụ thể là, đốt cháy hoàn toàn thành CO_2 , cần lượng tỷ lượng oxy. Bước (ii) được tiến hành với sự có mặt của oxy, khí chứa oxy, chất cho oxy và hỗn hợp của chúng, được ưu tiên cụ thể là oxy và khí chứa oxy, như không khí khí quyển. Chất cho oxy có thể là các hợp chất mà giải phóng oxy (O_2) sau khi xử lý hóa học hoặc nhiệt, như các peroxit, cụ thể hydro peroxit hoặc dung dịch trong nước của chúng. Tốt hơn là, bước (ii) được tiến hành với sự có mặt của oxy có nguồn gốc từ không khí.

Bước (ii) được tiến hành ở hàm lượng O_2 hoặc đương lượng O_2 nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,45mol/kg vật liệu lignoxenluloza được làm khô, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,27 đến 0,35mol/kg vật liệu lignoxenluloza được làm khô. “Đương lượng O_2 ” nghĩa là lượng lý thuyết của O_2 có nguồn gốc từ các chất cho O_2 . Việc điều chỉnh đặc hiệu này của hàm lượng oxy trong phản ứng cụ thể đảm bảo rằng, các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi được tạo ra được oxy hóa mà không xảy ra sự oxy hóa tiếp cacbon có giá trị mà cần được chuyển hóa thành thành phẩm. Do đó, quy trình theo sáng chế khiến cho các sản phẩm phụ không mong muốn, như VOC và các hợp chất có hại, được đốt cháy (sự hình thành của CO_2 và nhiệt mà có thể được sử dụng để gia nhiệt trực tiếp hỗn hợp phản ứng), mà không làm giảm hiệu suất của sản phẩm được làm giàu cacbon. Do đó, việc kiểm soát quá trình oxy hóa theo sáng chế làm tăng nhiệt thoát ra mà cho phép sử dụng chế độ điều chỉnh nhiệt về cơ bản tự động.

Bước (ii) được tiến hành trong bình phản ứng được làm kín. “Được làm kín” như được sử dụng trong bản mô tả này nghĩa là bình được tách biệt với môi trường. Bằng cách sử dụng bình phản ứng được làm kín, áp suất, nhiệt độ và hàm lượng oxy có thể điều chỉnh được một cách lý tưởng. Bước (ii) có thể được tiến hành trong bình phản ứng mà được thiết kế cho quá trình phản ứng gián đoạn hoặc quá trình phản ứng liên tục.

Trong phương án được ưu tiên, bước (ii) có thể được tiến hành với sự có mặt của hơi nước, nước và/hoặc khí, cụ thể khí trơ như nitơ. Tốt hơn là, bước (ii) của phương pháp theo sáng chế được tiến hành với sự có mặt của hơi nước và/hoặc nước, cụ thể là ở các điều kiện thủy nhiệt. Lượng hơi nước và/hoặc nước tốt hơn là lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0kg/kg vật liệu lignoxenluloza, tốt hơn nữa là từ 0,2 đến 0,5kg/kg vật liệu lignoxenluloza.

Ngạc nhiên là, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, trong trường hợp hơi nước và/hoặc nước được sử dụng ở bước (ii) (các điều kiện oxy hóa một phần), lượng các hợp chất hữu cơ trong nước thải có thể giảm đáng kể so với công nghệ thủy nhiệt (hydrothermal technology - HTC) hoặc công nghệ nổ hơi đã biết để sản xuất nhiên liệu sinh học rắn.

Trong phương án được ưu tiên, lượng hơi nước và/hoặc nước tốt hơn là lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5, tốt hơn nữa là 0,1 đến 0,2kg/kg vật liệu lignoxenluloza khô. Trong một phương án khác, bước (ii) có thể được tiến hành khi không có mặt của hơi nước và/hoặc nước (ngoại trừ hơi ẩm còn lại trong vật liệu lignoxenluloza).

Theo bước (iii), bình phản ứng được mở sau khi phản ứng được xảy ra hoàn toàn ở mức mong muốn. Việc mở bình phản ứng tốt hơn là được kiểm soát, sao cho bình phản ứng được hạ áp với tốc độ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1bar/giây (10^3 đến 10^5 Pa/giây), tốt hơn là từ 0,03 đến 0,7bar/giây (3×10^3 đến 7×10^4 Pa/giây).

Trong phương án được ưu tiên, bình phản ứng được hạ áp đến mức bằng một nửa mức của áp suất vận hành ở tốc độ hạ áp nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1bar/giây (10^3 đến 10^5 Pa/giây), tốt hơn là từ 0,03 đến 0,7bar/giây (3×10^3 đến 7×10^4 Pa/giây). Việc hạ áp hơn nữa khi đó có thể được tiến hành ở tốc độ hạ áp bất kỳ, để mở bình phản ứng.

Hỗn hợp phản ứng thu được bao gồm sinh khối được làm giàu cacbon có thể là rắn hoặc ở dạng huyền phù bao gồm sinh khối được làm giàu cacbon và nước (các điều kiện thủy nhiệt). Trong trường hợp sau, sản phẩm rắn tốt hơn là được tách bằng cơ cấu lọc, xyclon hoặc thiết bị tách chất lỏng thông thường khác. Sản phẩm rắn thu được có thể được rửa với môi trường lỏng, như nước hoặc rượu, tốt hơn là nước.

Trong phương án được ưu tiên, phương pháp theo sáng chế còn bao gồm bước làm khô (v), trong đó sản phẩm rắn thu được ở bước (iv) được làm khô đến độ ẩm còn lại mong muốn. Thông thường, sinh khối được làm giàu cacbon có thể được làm khô đến mức nhỏ hơn 20% theo trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 10% theo trọng lượng nước. Bước làm khô có thể được tiến hành ở nhiệt độ cao, ví dụ, là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30 đến 150°C và/hoặc ở áp suất giảm là nhỏ hơn 1bar (10^5Pa), tốt hơn là nhỏ hơn 300mbar ($3 \times 10^4\text{Pa}$).

Trong phương án được ưu tiên, sản phẩm rắn thu được ở bước (iv) hoặc bước (v) có thể sau đó được đưa vào quy trình tạo viên thông thường, như ép đùn, đóng bánh hoặc nén v.v.. Đối với quá trình tạo viên, các chất hỗ trợ khác nữa, như chất bôi trơn, ví dụ sáp, polyme, v.v., có thể được sử dụng.

Hàm lượng cacbon (kg C/tổng khối lượng được làm khô) của sản phẩm rắn thu được ở bước (iv) hoặc bước (v) tốt hơn là được làm giàu thêm từ 5 đến 25% theo trọng lượng, tốt hơn là từ 8 đến 15% theo trọng lượng so với hàm lượng cacbon của vật liệu ban đầu được tạo ra ở bước (i).

Trong phương án được đặc biệt ưu tiên, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon, phương pháp này bao gồm các bước:

(i) tạo ra vật liệu lignoxenluloza làm vật liệu ban đầu,

(ii) xử lý nhiệt vật liệu ban đầu này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160 đến 270°C với sự có mặt của lượng oxy dưới tỷ lượng với điều kiện là sự đốt cháy hoàn toàn nguyên liệu lignoxenluloza cần lượng oxy tỷ lượng, ở áp suất tuyệt đối nằm trong khoảng từ 10 đến 50 bar (10^6 đến 5×10^6 Pa) với sự có mặt của hơi nước trong bình phản ứng kín,

(iii) mở bình phản ứng này, và

(iv) tách sản phẩm rắn ra khỏi hỗn hợp phản ứng.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon có thể thu được bằng phương pháp theo sáng chế.

Vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon có thể có thành phần nguyên tố như sau:

C có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 45 đến 60%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 55%,

H có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 8%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5,5 đến 6,5%,

O với lượng nằm trong khoảng từ 32 đến 50%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 36 đến 42%, và

tạp chất, như lưu huỳnh và nitơ, với lượng $\leq 1\%$, tốt hơn là $\leq 0,5\%$.

Vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon có thể thu được bằng phương pháp theo sáng chế có thể được đặc trưng ở chỗ hàm lượng VOC có hại và hợp chất có mùi khó chịu được giảm đến 75%, tốt hơn là đến 80%, so với vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon mà được tạo ra ở các điều kiện nhiệt phân (khi không có mặt O_2 hoặc các chất cho O_2). Cụ thể, tổng hàm lượng HMF, FU, aldehyt, phenol và các dẫn xuất của phenol có thể nhỏ hơn 20mg/m^3 , tốt hơn là nhỏ hơn 10mg/m^3 .

Tổng hàm lượng aldehyt như formaldehyt, axetaldehyt, propionaldehyt, butanal, pentanal, hexanal, acrolein, crotonaldehyt, và axeton có thể nhỏ hơn 20mg/m^3 , tốt hơn là nhỏ hơn 10mg/m^3 , tốt hơn nữa là nhỏ hơn 5mg/m^3 , của vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon không được nghiền. Nhờ xử lý vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon, ví dụ, bằng cách nghiền thành bột hoặc tạo viên, hàm lượng VOC của các hợp chất được đề cập trên đây có thể giảm hơn nữa đến nhỏ hơn 5mg/m^3 , tốt hơn là nhỏ hơn 2mg/m^3 .

Vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon có thể thu được bằng phương pháp theo sáng chế có thể có giá trị nhiệt thấp hơn (LHV) nằm trong khoảng từ 18 đến 22MJ/kg , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 18 đến 21MJ/kg .

Vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon có thể thu được bằng cách phương pháp theo sáng chế có thể được sử dụng để tạo ra viên nén nhiên liệu. Viên nén này có thể được sản xuất bằng quy trình thông thường, như ép đùn, tùy ý sử dụng các chất hỗ trợ ép đùn, như chất bôi trơn, ví dụ, sáp, polyme, v.v..

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến viên nén nhiên liệu chứa vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon có thể thu được bằng phương pháp theo sáng chế.

Vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon có thể thu được bằng phương pháp theo sáng chế hoặc các viên nén nhiên liệu như được mô tả trên đây có thể được sử dụng trong quá trình đốt cháy, ví dụ trong quá trình đốt cháy gia dụng hoặc trong công nghiệp. Ngạc nhiên là, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng, vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon hoặc các viên nén nhiên liệu được sản xuất từ vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon này có thể được nghiền dễ dàng và do đó là phù hợp để sử dụng trong hệ thống đốt nhiên liệu dạng bột và trong hệ thống đốt nhiên liệu dạng bột quy mô lớn.

Tất cả các dữ liệu liên quan đến tỷ lệ % như được sử dụng trong bản mô tả này là để chỉ % theo trọng lượng trừ khi được chỉ ra theo cách khác.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Nạp vào bình phản ứng trống rỗng (khoảng 11m^3) với khoảng 680kg (theo lượng khô) gỗ vụn được nghiền chủ yếu có nguồn gốc từ gỗ sam Na-Uy. Bình phản ứng được nạp đến mức độ nạp nằm trong khoảng từ 50% theo thể tích. Độ ẩm còn lại trong gỗ vụn được xác định là khoảng 35% theo trọng lượng. Cỡ hạt của gỗ vụn nằm trong khoảng từ 1 đến 5mm.

Bình phản ứng được làm kín và áp suất khoảng 4bar ($4 \times 10^5\text{Pa}$) được điều chỉnh bằng khí nén. Bình phản ứng được gia nhiệt với bằng cách nạp 280kg hơi nước thông qua vòi để tạo ra nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220°C . Ở các điều kiện này, áp suất trong bình phản ứng là khoảng 22bar ($22 \times 10^5\text{Pa}$). Hỗn hợp phản ứng được xử lý trong 450 giây, trong đó nhiệt độ phản ứng nâng cao nằm trong khoảng từ 220 đến 225°C . Sau đó, hỗn hợp phản ứng được phun vào trong bình được thổi khí có trang bị xyclon bằng cách giải phóng áp suất đột ngột thông qua van đai tiếp xúc (bước hạ áp đến áp suất khí quyển cần khoảng 30 giây, mà tương ứng với tốc độ hạ áp ở khoảng 0,7bar/giây ($7 \times 10^4\text{Pa}$)).

Thu gom hỗn hợp hơi nước-khí thu được trong bình kín để phân tích tiếp. Bảo quản hỗn hợp ở khoảng 60°C trong 48 giờ. Sau đó, phân tích VOC bằng cách tiến hành sắc ký khí có bộ phận hóa hơi. Kết quả sắc ký khí có bộ phận hóa hơi thể hiện tổng hàm lượng là $4,55\text{mg}/\text{m}^3$ của formaldehyt, axetaldehyt, propionaldehyt, butanal, pentanal, hexanal, acrolein, crotonaldehyt và axeton (xem Bảng 1 và Fig. 1). Để so

sánh, sinh khối được làm giàu cacbon được sản xuất ở cùng các điều kiện thử nghiệm, nhưng không có mặt oxy. Trong trường hợp này, lượng aldehyt và axeton được đề cập trên đây là 18,16mg/m³ sinh khối được làm giàu cacbon. Kết quả này thể hiện rằng, trong quá trình theo sáng chế, hàm lượng VOC có thể hầu như được giảm 75% so với sản phẩm thông thường mà được sản xuất ở các điều kiện không oxy hóa.

Bảng 1

	Sinh khối được làm giàu cacbon		
	các điều kiện không oxy hóa, không nén	các điều kiện oxy hóa, không nén	các điều kiện oxy hóa, tạo viên
formaldehyt	0,870	0,250	0,190
axetaldehyt	14,060	3,700	0,810
propionaldehyt	0,950	0,300	0,010
butanal	0,230	0,090	0,010
pentanal	0,140	0,010	0,010
hexanal	0,120	0,010	0,010
acrolein	0,060	0,010	0,010
crotonaldehyt	0,330	0,018	0,010
Axeton	1,400	0,160	0,190
Tổng (mg/m ³)	18,16	4,55	1,25

Sản phẩm rắn được lấy từ xyclon được làm khô đến tổng hàm lượng ẩm là 40% theo trọng lượng. Sau đó chuyển sản phẩm được làm khô sơ bộ này vào máy có bước làm khô và tạo viên kết hợp cuối, trong đó hàm lượng ẩm của sản phẩm còn giảm được hơn nữa. Trong quá trình tạo viên của sản phẩm thô, tổng hàm lượng aldehyt và axeton có thể được giảm đến 1,25mg/m³ (xem Bảng 1 và Fig. 1).

Sản phẩm được tạo viên được xác định có thành phần nguyên tố sau:

C 53,5%,

O 39,8%,

H 5,9%,

N < 0,11%.

Sinh khối được làm giàu cacbon được làm khô và đặc biệt là các viên nén nhiên liệu được sản xuất từ sinh khối được làm giàu cacbon được làm khô này về cơ bản là không có mùi.

Sinh khối được làm khô và được làm giàu cacbon cũng như các viên nén nhiên liệu được sản xuất từ sinh khối này có thể dễ dàng được nghiền.

Ví dụ theo sáng chế thể hiện rằng sự có mặt một phần oxy làm giảm sự hình thành của các hợp chất hữu cơ và VOC có hại trong quá trình sản xuất. Cụ thể là các hợp chất furfural và furan dễ bay hơi cũng như aldehyt và keton, như axeton, mà thường gây ra các vấn đề trong quá trình sản xuất thông thường của nhiên liệu sinh học rắn, chỉ được tạo ra dưới dạng chất trung gian do sự khử nước của đường hemixenluloza, nhưng được chuyển hóa ở các điều kiện oxy hóa thành cacbon dioxit và nhiệt. Do đó, việc kiểm soát quá trình oxy hóa theo sáng chế dẫn đến sự tăng nhiệt thoát ra mà cho phép sử dụng chế độ điều chỉnh nhiệt cơ bản tự động.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất vật liệu sinh khối được làm giàu cacbon, phương pháp này bao gồm các bước:

(i) tạo ra vật liệu lignoxenluloza làm vật liệu ban đầu,

(ii) xử lý nhiệt vật liệu ban đầu này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 320°C với sự có mặt của lượng oxy dưới tỷ lượng ở nồng độ O₂ hoặc O₂ có nguồn gốc từ các chất cho oxy nằm trong khoảng 0,15 đến 0,45 mol/kg vật liệu lignoxenluloza khô với điều kiện là sự đốt cháy hoàn toàn vật liệu lignoxenluloza này cần lượng oxy tỷ lượng, trong bình phản ứng kín, ở áp suất tuyệt đối nằm trong khoảng từ 2 đến 100 bar (2x10⁵ đến 10⁷ Pa), và

(iii) mở bình phản ứng này,

trong đó vật liệu lignoxenluloza ban đầu là vật liệu lignoxenluloza từ gỗ, ngô, rom, cây cỏ, giấy thải, tảo hoặc hỗn hợp của chúng.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó vật liệu ban đầu lignoxenluloza có độ ẩm còn lại nằm trong khoảng từ 10 đến 70% theo trọng lượng.

3. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 hoặc 2, trong đó bước (ii) được tiến hành với sự có mặt của oxy, khí chứa oxy, chất cho oxy, hoặc dung dịch trong nước của chúng, hoặc hỗn hợp của chúng.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó bước (ii) được tiến hành với sự có mặt của hơi nước, nước và/hoặc khí.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, phương pháp này bao gồm các bước:

(i) tạo ra vật liệu lignoxenluloza làm vật liệu ban đầu,

(ii) xử lý nhiệt vật liệu ban đầu này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160 đến 270°C với sự có mặt của lượng oxy dưới tỷ lượng với điều kiện là sự đốt cháy hoàn toàn vật liệu lignoxenluloza này cần lượng oxy tỷ lượng, ở áp suất tuyệt đối nằm trong khoảng từ 10 đến 50 bar (10⁶ đến 5x10⁶ Pa) với sự có mặt của hơi nước trong bình phản ứng kín,

(iii) mở bình phản ứng này, và

(iv) tách sản phẩm rắn ra khỏi hỗn hợp phản ứng.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó việc mở bình phản ứng (bước (iii)) được kiểm soát để khử áp bình phản ứng với tốc độ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1 bar/giây (10^3 đến 10^5 Pa/giây).

7. Phương pháp theo điểm 5, trong đó phương pháp này còn bao gồm các bước:

(v) làm khô sản phẩm rắn thu được ở bước (iv), và tùy ý

(vi) tạo viên sản phẩm rắn thu được ở bước (iv) hoặc bước (v).

8. Phương pháp theo điểm 5 hoặc 7, trong đó hàm lượng cacbon của sản phẩm rắn thu được ở bước (iv) được làm giàu thêm từ 5 đến 25% theo trọng lượng so với hàm lượng cacbon của vật liệu ban đầu được tạo ra ở bước (i).

Fig.1

