



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 112121

(13) U

(51) МПК

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C01B 31/08 (2006.01)

C01B 31/12 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**(21)** Номер заявки: **u 2016 04002****(22)** Дата подання заявки: **13.04.2016****(24)** Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **12.12.2016****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **12.12.2016, Бюл.№ 23****(72)** Винахідник(и):**Сич Наталія Володимирівна (UA),
Пузій Олександр Михайлович (UA),
Піддубна Ольга Іванівна (UA),
Котинська Людмила Йосипівна (UA),
Купчик Лідія Андріївна (UA),
Циба Микола Миколайович (UA)****(73)** Власник(и):**ІНСТИТУТ СОРЕЦІЇ ТА ПРОБЛЕМ
ЕНДОЕКОЛОГІЇ НАН УКРАЇНИ,
вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ-164,
03164 (UA)****(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МЕЗОПОРУВАТОГО АДСОРБЕНТУ ІЗ МІКРОПОРУВАТОГО ВУГІЛЛЯ****(57)** Реферат:

Спосіб одержання мезопоруватого адсорбенту із промислового мікропоруватого вугілля, отриманого із шкаралупи кокосового горіха шляхом каталітичної обробки, що включає його просочування впродовж 2 годин розчином каталітичного модифікатора і наступну активацію вуглецевого матеріалу водяною парою при температурі 800 °С впродовж 30-40 хвилин. Як каталітичний модифікатор використовують розчин ортофосфорної кислоти, просочування ведуть при температурі 180÷200 °С при масовому співвідношенні кислота:вугілля 0,5:1 і співвідношенні об'ємів розчину і вугілля 2,5:1, причому активацію проводять сумішшю водяної пари та повітря, яку подають зі швидкістю 0,15 л/хв.

UA 112121 U

При впровадженні новітніх сорбційних технологій виникає велика потреба в адсорбентах з розвиненою мезопоруватою структурою. В реальних процесах, де існує потреба в сорбції молекул великого розміру, ставиться вимога до розробки нового поруватого вугілля з розширеним діаметром пор в області мезопоруватої ділянки (розмір пор понад 2 нм) [1].

Мезопори створюють шлях (доріжку) для молекул великого розміру для доступу у внутрішню пористу структуру (первісні місця), покращуючи кінетику адсорбції.

Заявлена корисна модель належить до способу одержання мезопоруватого адсорбенту і може бути використана в сорбційних процесах біомедичного призначення (приймання медикаментів, очистка біорідин, ентеро- та гемосорбенти), в процесах очистки та підготовки питної води, адсорбції молекул великого розміру при вилученні шкідливих речовин із стічних вод.

Відомий спосіб отримання мезопоруватого адсорбенту на основі шкаралупи кокосового горіха, що включає обробку шкаралупи $ZnCl_2$ [2], або KOH [3], з наступною фізичною активацією діоксидом вуглецю. Завдяки такій технології отримують високопорувате активоване вугілля з питомою поверхнею по БЕТ понад 2100 m^2/g . При цьому питома поверхня перехідних пор досягає 1000 m^2/g [2], а частка мезопор складає 71 %. Недоліками таких способів є багатостадійність процесу, значне масове співвідношення цинк(лужний метал)/вугілля (Хр), що досягає 3, велика тривалість процесу активації (до 6 год.), що зумовлює значні енерговитрати та необхідність утилізувати залишки хлориду цинку після проведення активації.

Відомий також спосіб отримання високопоруватого мезопоруватого вуглецевого матеріалу з питомою поверхнею $S_{\text{пит.}} = 1600 \div 900 m^2/g$ та значним вмістом мезопор (не менше 15 %) із відходів біомаси (будь-який різновид рослинної сировини, що містить целюлозу, фруктозу, цукрозу, лігнін, геміцелюлозу, хітин, кератин, колаген та ін.) шляхом гідротермальної карбонізації та хімічної активації із застосуванням $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $NaOH$, H_3PO_4 , $CaCO_3$, MgO , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , $RbCO_3$, $CeCO_3$, H_2SO_4 , HNO_3 як хімічного реагента в потоці водяної пари або діоксиду вуглецю [4].

Недоліками такого способу є застосування високого тиску (22÷70 кПа) на стадії гідротермальної карбонізації, значні витрати реагенту при масовому співвідношенні біомаса/реагент 1:2 та 1:4 та тривалість процесу активації - 2 години.

Відомий спосіб розвитку мезопоруватої структури в імпрегнованому солями трьохвалентного заліза $Fe(NO_3)_3$ та $Fe_2(SO_4)_3$ промислового активованого вугіллі шляхом газифікації в потоці вуглекислого газу [5]. Використання таких сполук дозволяє збільшити розмір пор до 10 нм та отримати питому поверхню 1930 m^2/g , що у 5-8 разів більше, ніж у первинного вугілля. Недоліками такого способу є процес графітізації стінок вугілля в процесі розкладання солей заліза під час газифікації та застосування хімічних речовин у якості модифікаторів.

Відомий спосіб отримання мезопоруватого адсорбенту із мікропоруватого промислового вугілля Aquacarb®1240 виробництва фірми Siemens, одержаного з шкаралупи кокосового горіха, що включає модифікування вугілля просочуванням його впродовж 12 годин розчином кальційвмісного каталізатора, одержаного взаємодією хлориду кальцію з лимонною кислотою при масовому співвідношенні кальцій/вугілля 0,015÷0,05:1, вакуумну фільтрацію для відокремлення просоченого вугілля від надлишку розчину, нагрівання вугілля до температури 300 °C у потоці азоту або іншого інертного газу, наступне нагрівання його до температури активації у потоці водяної пари, комбіновану активацію матеріалу водяною парою або сумішшю водяної пари з вуглекислим газом при температурі 800-1000 °C до досягнення вибраного ступеня випалу, охолодження вуглецевого матеріалу сумішшю водяна пара/азот [6]. Недоліками цього способу є складність проведення деяких технологічних стадій, а саме: просочування і фільтрації, висока вартість вугілля фірми Siemens, незначне збільшення об'єму мезопор, занадто висока верхня межа температури активації та використання хімічних модифікаторів вугілля.

Відомий спосіб розвитку мезопор, який включає попередню обробку гранул мікропоруватого вугілля при температурі 110 °C впродовж 2 годин у вакуумі, просочування розчином принаймні однієї із солей лужноземельного або лужного металу з одночасним струшуванням матеріалу, фільтрацію, сушіння та наступну активацію в атмосфері аргону або водяної пари при 850 °C впродовж 1-10 годин, промивання отриманих зразків 1М розчином хлористоводневої кислоти та дистильованою водою, фільтрацію та сушіння [7]. Недоліками способу є наявність багатьох недоцільних стадій та процесів (попередня термообробка при 110 °C впродовж 2 годин, струшування, фільтрація), велика енергоємність процесу через тривалу активацію (переважно 3-7 годин) та використання хімічних модифікаторів вугілля.

Найбільш близьким за технічною суттю до способу, що заявляється, є спосіб одержання мезопоруватого адсорбенту із мікропоруватого вугілля AquaCarb 607C, отриманого із

шкаралупи кокосового горіха шляхом каталітичної обробки, що включає просочування вугілля при температурі 110-120 °C впродовж 2 годин принаймні однією сіллю лужноземельного або лужного металу (переважно ацетату натрію при масовому співвідношенні метал/вугілля 0,015-0,025:1 і співвідношенні об'ємів сольового розчину і вугілля 1,25:1), взятої як металовмісний каталізатор, і наступну активацію матеріалу водяною парою при температурі 800-850 °C впродовж 30-40 хвилин [8]. Недоліками способу є недостатньо високі показники поруватості структури: поверхні мезопор та питомої поверхні по БЕТ.

Задачею, на вирішення якої спрямована корисна модель, є вдосконалення способу одержання мезопоруватого адсорбенту з покращеною структурою шляхом спрощення технології і зменшення енергозатрат, який міг би знайти застосування в процесах ентеросорбції в медичній практиці та сорбції молекул великого розміру в сорбційних технологіях.

Розроблений для вирішення поставленої задачі спосіб одержання вуглецевого мезопоруватого адсорбенту дозволяє досягти технічного результату, який полягає у підвищенні мезопоруватості складової за рахунок просочування мікропоруватого промислового вугілля розчином ортофосфорної кислоти та наступної активації сумішшю водяної пари та повітря.

Суть запропонованого способу полягає в тому, що у відомому способі одержання мезопоруватого адсорбенту із промислового мікропоруватого вугілля, отриманого із шкаралупи кокосового горіха шляхом каталітичної обробки, що включає його просочування впродовж 2 годин розчином каталітичного модифікатора, і наступну активацію вуглецевого матеріалу в атмосфері водяної пари протягом 30-40 хвилин при температурі 800 °C, відповідно до заявленої корисної моделі, як каталітичний модифікатор використовують розчин ортофосфорної кислоти, просочування ведуть при 180-200 °C при масовому співвідношенні кислота/вугілля 0,5:1 і співвідношенні об'ємів розчину і вугілля 2,5:1, причому активацію проводять сумішшю водяної пари та повітря, яку подають зі швидкістю 0,15 л/хв-г. Переважно застосовують 10-%ний розчин ортофосфорної кислоти. Заявлена корисна модель дозволяє одержати кінцевий продукт активоване вугілля з покращеними показниками мезопоруватості складової. Основні порометричні характеристики первинного вугілля наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристики поруватості структури промислового мікропоруватого вугілля

Вугілля	Питома поверхня за БЕТ, м ² /г	Питома поверхня мезопор, м ² /г	Сумарний об'єм пор, V _t , см ³ /г	Об'єм мезопор, V _{ме} , см ³ /г	Частка мезопор V _{ме} /V _t , %	Середній розмір пор, Å
AquaCarb 607C	990	40,5	0,42	0,05	11,9	8,4

Відмінною ознакою корисної моделі, що заявляється, є використання розчину ортофосфорної кислоти замість розчину органічних солей лужних або лужноземельних металів, взятих як каталізатор, та проведення активації сумішшю водяної пари та кисню повітря, який виконує функцію додаткового газу-активатора та позитивно впливає на розвиток саме мезопоруватості складової, оскільки сприяє зникненню стінок між мікропорами, за рахунок чого утворюються мезопори.

В корисній моделі, що заявляється, просочування вугілля солями лужних або лужноземельних металів, які є достатньо агресивними самі по собі, оскільки призводять до втрати міцності вуглецевих гранул (зерен), замінюється просочуванням розчином ортофосфорної кислоти, який здійснює протекторну дію на поверхню вугілля. Це є дуже важливим, оскільки деякі області використання (гемосорбція) потребують саме високих характеристик міцності та відсутності вуглецевого пилу.

Завдяки вказаним відмінностям вдалося змінити поруватості структуру мікропористого вугілля, а саме: збільшити сумарний об'єм та об'єм мезопор, питому поверхню по БЕТ та питому поверхню мезопор. Спосіб простий і придатний для застосування у промисловості, економічно ефективний і не потребує складного технологічного оснащення.

Сукупність вищевказаних суттєвих ознак, що відрізняють заявлене технічне рішення від прототипу, не виявлена в інших рішеннях, а отже, не відома з рівня техніки при вивченні авторами цієї області хімічної промисловості в процесі проведення патентних досліджень. Це дозволяє зробити висновок про наявність нових суттєвих ознак і відповідність заявленої корисної моделі критерію "новизна". Запропонована корисна модель ілюструється наступними прикладами її виконання:

Приклад 1. (поза межні умови щодо часу активації і температур). 10 г промислового вугілля Aqua Carb 607C просочують 25 мл 10 %-ного розчину ортофосфорної кислоти та нагрівають суміш впродовж 2 годин у сушильній шафі при температурі 180 °С. Просочений зразок поміщають у кварцевий реактор, який вставляють у нагріту до температури 750 °С піч, та активують впродовж 15 хвилин сумішшю водяної пари та повітря, яку подають зі швидкістю 0,1 л/хв·г, після чого охолоджують зразок до кімнатної температури. Характеристики поруватої структури отриманого адсорбенту наведено в табл. 2.

Приклад 2. 10 г промислового вугілля Aqua Carb 607C просочують 25 мл 10 %-ного розчину ортофосфорної кислоти та нагрівають суміш впродовж 2 годин у сушильній шафі при температурі 190 °С. Просочений зразок поміщають у кварцовий реактор, який вставляють у нагріту до температури 800 °С піч, та активують впродовж 30 хвилин сумішшю водяної пари та повітря, яку подають зі швидкістю 0,15 л/хв·г, після чого охолоджують зразок до кімнатної температури. Характеристики поруватої структури отриманого адсорбенту наведено в табл. 2.

Приклад 3. 10 г промислового вугілля Aqua Carb 607C просочують 25 мл 10 %-ного розчину ортофосфорної кислоти та нагрівають суміш впродовж 2 годин у сушильній шафі при температурі 200 °С. Просочений зразок поміщають у кварцовий реактор, який вставляють у нагріту до температури 800 °С піч, та активують впродовж 40 хвилин сумішшю водяної пари та повітря, яку подають зі швидкістю 0,15 л/хв·г, після чого охолоджують зразок до кімнатної температури. Характеристики поруватої структури отриманого адсорбенту наведено в табл. 2.

Приклад 4. 10 г промислового вугілля Aqua Carb 607C просочують 25 мл 10 %-ного розчину ортофосфорної кислоти, та нагрівають суміш впродовж 2 годин у сушильній шафі при температурі 180 °С. Просочений зразок поміщають у кварцовий реактор, який вставляють у нагріту до температури 800 °С піч, та активують впродовж 30 хвилин сумішшю водяної пари та повітря, яку подають зі швидкістю 0,10 л/хв·г, після чого охолоджують зразок до кімнатної температури. Характеристики поруватої структури отриманого адсорбенту наведено в табл. 2.

Приклад 5. 10 г промислового вугілля Aqua Carb 607C просочують 25 мл 10 %-ного розчину ортофосфорної кислоти та нагрівають суміш впродовж 2 годин у сушильній шафі при температурі 190 °С. Просочений зразок поміщають у кварцевий реактор, який вставляють у нагріту до температури 800 °С піч, та активують впродовж 30 хвилин сумішшю водяної пари та кисню повітря, яку подають зі швидкістю 0,20 л/хв·г, після чого охолоджують зразок до кімнатної температури. Характеристики поруватої структури отриманого адсорбенту наведено в табл. 2.

Приклад 6 (поза межні умови щодо часу і температури активації). 10г промислового вугілля Aqua Carb 607C просочують 25 мл 10 %-ного розчину ортофосфорної кислоти та нагрівають суміш впродовж 2 годин у сушильній шафі при температурі 200 °С. Просочений зразок поміщають у кварцевий реактор, який вставляють у нагріту до температури 850 °С піч, та активують впродовж 45 хвилин сумішшю водяної пари та повітря, яку подають зі швидкістю 0,20 л/хв·г, після чого охолоджують зразок до кімнатної температури. Характеристики поруватої структури отриманого адсорбенту наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристики поруватої структури адсорбенту, отриманого по способу, що заявляється

№ прикладу	Зразок	Температура активації, °С	Час активації, хвилин	Швидкість подачі повітря, л/хв·г	Питома поверхня, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Сумарний об'єм пор, V_t , см ³ /г	Об'єм мезопор, $V_{\text{ме}}$, см ³ /г	Примітка
1	AquaCarb 607C	750	15	0,10	1080	0,38	0,08	Поза межні умови
2	AquaCarb 607C	800	30	0,15	2440	1,64	0,54	
3	AquaCarb 607C	800	40	0,15	2460	1,67	0,55	
4	AquaCarb 607C	800	30	0,10	2035	1,31	0,47	
5	AquaCarb 607C	800	30	0,20	2200	1,51	0,50	
6	AquaCarb 607C	850	45	0,20	1680	0,91	0,36	Поза межні умови

Порівняльний аналіз даних табл. 1-3 показує, що отримані запропонованим способом зразки мають розвинену мезопорувату поверхню та значний об'єм мезопор.

Вибір меж температурного діапазону обумовлений тим, що при температурі 750 °C і нижче процес йде повільно і ефект активації ще недостатньо відчутний, що не дає змоги досягти необхідних величин питомої поверхні та об'єму мезопор. При температурі 850 °C і вищій відбувається процес часткового вигорання вуглецю і це призводить до падіння питомої поверхні, а відповідно, об'єму мезопор.

Оптимальним значенням швидкості подачі повітря є 0,15 л/хв-г. Збільшення швидкості до 0,20 л/хв-г призводить до посилення процесу горіння, внаслідок чого знижується питома поверхня, зменшується об'єм мезопор та відчутними стають масові втрати вугілля.

Таблиця 3

Технологічні параметри одержання мезопоруватого адсорбенту по заявленому способу і прототипу (1-й варіант) і характеристики поруватої структури одержаного вугілля

Назва параметра	По способу, що заявляється	По прототипу (1-й варіант)
Кількість основних технологічних стадій	2	2
Тривалість активації, хв	30-40	30-40
Максимальний об'єм поглинутого азоту, см ³ /г	1050	650
Сумарний об'єм пор, см ³ /г	1,64	1,0
Об'єм мезопор в діапазоні 20÷500Å, см ³ /г	Не менше 0,45	Не менше 0,35
Питома поверхня мезопор, м ² /г	440	200
Питома поверхня по БЕТ, м ² /г	2440	1354

В табл. 3 представлено порівняльні дані щодо трудомісткості, основних параметрів ведення процесу та характеристик поруватої структури стосовно зразків, одержаних за заявленою корисною моделлю, та способом-прототипом (1-й варіант). З таблиці видно, що при застосуванні способу, що заявляється, при однаковій кількості технологічних операцій та тривалості активації у способі, що заявляється, просочування здійснюється менш агресивним реагентом. При цьому досягається значний прогрес у зростанні сумарного об'єму пор (з 1,0 до 1,6 см³/г), питомої поверхні пор за БЕТ, яка сягає 2400м²/г та удвічі збільшується питома поверхня мезопор у порівнянні зі способом-прототипом. Все це підтверджує доцільність застосування заявленого способу.

Джерела інформації:

1. Yushin G., Hoffman EN, Barsoum MW, Gogotsi Y, Howell GA, Sandeman SR, et al. Mesoporous carbide-derived carbon with porosity tuned for efficient adsorption of cytokines. Biomaterials 2006;27:5755-62.
2. Zhonghua Hu, M.P. Srinivasan. Mesoporous high-surface-area activated carbon. "Microporous and Mesoporous Materials". 2001. V.43. P267-275.
3. Zhonghua Hu, Huimin Guo, M.P. Srinivasan, Ni. Yarning. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon. "Separation and Purification Technology". 2003. V. 31. P. 47-52.
4. Міжнародна заявка № WO2013001367, М.кл. C01B 31/08, 31/10, 31/12. Оpubл. 03.01.2013.
5. Qiao, W.-M., Song, Y., Yoon, S.-H., Mochida, I. Modification of commercial activated carbon through gasification by impregnated metal salts to develop mesoporous structures. "New Carbon Materials". 2005, V.20 (3), pp. 198-204, 10.
6. Міжнародна заявка № WO2012047959, М.кл. B01J 20/32, 20/34; C01B 31/08. Оpubл. 12.04.2012.
7. Міжнародна заявка № WO2010103323(AI), М.кл. A24D 3/16; C01B 31/08; C01B 31/10. Оpubл. 12.07.2012.
8. Патент України №108785, М.кл. B01J 20/20, 20/30; C01B 31/08. Оpubл. 10.06.2015, бюл. № 11 - ПРОТОТИП.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб одержання мезопоруватого адсорбенту із промислового мікропоруватого вугілля, отриманого із шкаралупи кокосового горіха шляхом каталітичної обробки, що включає його просочування впродовж 2 годин розчином каталітичного модифікатора і наступну активацію вуглецевого матеріалу водяною парою при температурі 800 °C впродовж 30-40 хвилин, який

- відрізняється** тим, що як каталітичний модифікатор використовують розчин ортофосфорної кислоти, просочування ведуть при температурі 180 ± 200 °С при масовому співвідношенні кислота:вугілля 0,5:1 і співвідношенні об'ємів розчину і вугілля 2,5:1, причому активацію проводять сумішшю водяної пари та повітря, яку подають зі швидкістю 0,15 л/хв.
- 5 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що використовують 10 %-ний розчин ортофосфорної кислоти.

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601