PCT

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро

МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)

(51) Международная классификация изобретения [5]: не классифицирована	**A2**	**(11) Номер международной публикации:** **WO 93/12639** **(43) Дата международной публикации:** 8 июля 1993 (08.07.93)

(21) Номер международной заявки: PCT/UA92/00001

(22) Дата международной подачи:
21 декабря 1992 (21.12.92)

(30) Данные о приоритете:
5019710/26 26 декабря 1991 (26.12.91) RU

(71) Заявитель *(для всех указанных государств, кроме US):* УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АКЦИОНЕРНЫЙ КОНСОРЦИУМ «ЭКОСОРБ» [UA/UA]; Киев-18 252018, Десятинная ул., д. 4/6 (UA) [UKRAINIAN STATE JOINT STOCK CONSORTIUM «EKOSORB», Kiev (UA)].

(72) Изобретатели; и
(75) Изобретатели / Заявители *(только для US):*
МЕДВЕДЕВ Сергей Леонидович [UA/UA]; Киев-33 252033, Никольско-Ботаническая ул., д. 10, кв. 6 (UA) [MEDVEDEV, Sergei Leonidovich, Kiev (UA)]. ТРИХЛЕБ Владимир Андреевич [UA/UA]; Киев-164 252164, Подлесная ул., д. 2, кв. 28 (UA) [TRIKHLEB, Vladimir Andreevich, Kiev (UA)]. ЛУКАЧИНА Елена Николаевна [UA/UA]; Киев-142 252142, ул. Семашко, д. 10, кв. 53 (UA) [LUKACHINA, Elena Nikolaevna, Kiev (UA)].

(81) Указанные государства: AU, BG, BR, CA, CS, FI, HU, LK, PL, US, европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), патент ОАПИ (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG).

Опубликована
Без отчета о международном поиске с последующей повторной публикацией по получении отчёта о поиске.

(54) Title: METHOD OF OBTAINING A SORBENT

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА

(57) Abstract

A method of obtaining a sorbent from a natural, mineral raw material, such as the crushed shell of fruit kernals and nuts, consists of impregnating the shell with a solution of sodium chloride up to a content of 0.05 to 1.25 % wt., carbonization under a continuous temperature rise from 300 to 600 ^{0}C in a pyrogas atmosphere, and activation of the carbonizate by steam. The method provides a carbon trimer with carbon microcrystalline structure elements, having good structural sorption characteristics.

(57) Реферат

Способ получения сорбента из естественного минерального сырья, такого как дробленая скорлупа фруктовых косточек и орехов, включает импрегнирование скорлупы раствором хлорида натрия до его содержания от 0,05 до 1,25 массовых процентов, карбонизацию при непрерывном подъеме температуры в интервале от 300 до 600 градусов Цельсия в атмосфере пирогазов и активирование карбонизата водяным паром.

Способ обеспечивает формирование трехмерного углеродного полимера с элементами микрокристаллической структуры угля, обладающего высокими структурно-сорбционными характеристиками.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов PCT на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с PCT.

AT	Австрия	FR	Франция	MW	Малави
AU	Австралия	GA	Габон	NL	Нидерланды
BB	Барбадос	GB	Великобритания	NO	Норвегия
BE	Бельгия	GN	Гвинея	NZ	Новая Зеландия
BF	Буркина Фасо	GR	Греция	PL	Польша
BG	Болгария	HU	Венгрия	PT	Португалия
BJ	Бенин	IE	Ирландия	RO	Румыния
BR	Бразилия	IT	Италия	RU	Российская Федерация
CA	Канада	JP	Япония	SD	Судан
CF	Центральноафриканская Республика	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SE	Швеция
				SK	Словацкая Республика
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SN	Сенегал
CH	Швейцария	KZ	Казахстан	SU	Советский Союз
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	TD	Чад
CM	Камерун	LK	Шри Ланка	TG	Того
CS	Чехословакия	LU	Люксембург	UA	Украина
CZ	Чешская Республика	MC	Монако	US	Соединённые Штаты Америки
DE	Германия	MG	Мадагаскар		
DK	Дания	ML	Мали	VN	Вьетнам
ES	Испания	MN	Монголия		
FI	Финляндия	MR	Мавритания		

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА

Область техники

Изобретение относится к физико-химическому способу получения сорбентов, а именно сорбентов, активным началом которых является углерод. Более конкретно изобретение относится к способу получения сорбентов из природных полимеров растительного происхождения, а именно из скорлупы фруктовых косточек и орехов. Еще более конкретно изобретение относится к получению таких сорбентов, применяемых в областях, требующих высокой адсорбирующей способности в сочетании с химической инертностью и биологической нейтральностью сорбента - химической технологии, медицине, биотехнологии и т. д.

Изобретение относится также к процессу активирования угля, получаемого из природных полимеров растительного происхождения.

Предшествующий уровень техники

Для получения сорбентов, используемых в указанных выше областях, в качестве сырья применяют, как правило, природные полимеры растительного происхождения - от древесины определенных пород до отдельных частей растительного происхождения, поскольку от внутренней структуры исходного растительного сырья, так же как и от способа его обработки, зависят физико-химические свойства получаемого сорбента, например, его пористость. Однако в связи с этим возникает задача создания способа обработки данного исходного сырья, адекватного особенностям внутренней структуры.

Для получения таких сорбентов эффективным оказалось прменение в качестве сырья дробленой скорлупы фруктовых косточек и орехов. В частности, в литературе описан способ получения сорбента из семян косточковых фруктов, включающий активацию и карбонизацию сырья путем термообработки во вращающемся реакторе в течение 20 - 60 минут при температуре 900 градусов Цельсия в токе водяного пара и азота (Noszko L. M. "Period polytechn. Chem. Sny", 1984, 28, No. 3-4, p. 293-297).

Наиболее близким к способу согласно настоящему изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения сорбента из дробленых фруктовых косточек, заключающийся в том, что исходное сырье импрегнируют (пропитывают) активатором - раствором хлорида цинка, карбонизируют в атмосфере азота при 800 градусах Цельсия, отмывают водой от избытка активатора, высушивают и дополнительно активируют углекислым газом при 800 градусах Цельсия (патент GB 1545238, 1984, кл. C 01 B 31/08).

Указанный способ дает достаточно высокие стабильные результаты, однако применение в нем содержащего цинк активатора потребовало проведения интенсивной промывки, что по существу разрывает процесс получения сорбента из исходного сырья на две термические стадии, между которыми включается стадия промывки.

Раскрытие изобретения

Целью настоящего изобретения является создание способа получения сорбента из скорлупы фруктовых косточек или орехов в непрерывном термическом цикле.

Другой целью настоящего изобретения является создание способа получения сорбента из скорлупы фруктовых косточек или орехов с использованием биологически нейтральных активаторов.

Еще одной целью настоящего изобретения является создание способа получения сорбента из скорлупы фруктовых косточек или орехов с использованием режима карбонизации, обеспечивающего повышение выхода целевого продукта с хорошими сорбционными характеристиками.

Согласно изобретению, в способе получения сорбента из естественного минерального сырья, такого как дробленая скорлупа фруктовых косточек и/или орехов, включающем импрегнирование скорлупы жидким активатором, карбонизацию импрегнированной скорлупы при повышенной температуре и активирование карбонизата газообразным активатором, поставленная цель достигается использованием для импрегнирования скорлупы раствора хлорида натрия и проведением карбонизации при непрерывном подъеме температуры.

Наилучшим образом поставленная цель достигается, когда

непрерывный подъем температуры при карбонизации в среде пирогазов проводят в интервале от 300 до 600 градусов Цельсия, оптимально в течение 30 - 40 минут, импрегнирование скорлупы осуществляют до содержания хлорида натрия в обрабатываемой массе от 0,05 до 1,25 массовых процентов, а последующее активирование карбонизата осуществляют водяным паром при температуре 830 - 850 градусов Цельсия.

Было обнаружено, что импрегнирование исходного сырья эффективно можно осуществить таким биологически совместимым веществом. как хлорид натрия. Получаемый результат в данном случае обусловлен следующими причинами.

Обработка исходной скорлупы фруктовых косточек или орехов или их смеси, содержащей кроме водонерастворимых пектиновых веществ (целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и других), 14 - 17 процентов водорастворимых пектиновых веществ, раствором хлористого натрия предполагает, как минимум, два положительных момента. Во-первых, при этом идет подготовка структуры исходной скорлупы для протекания "бездефектного" пиролиза (т.е. такого пиролиза, при котором в максимальной степени сохраняется развитая полимерная структура исходного сырья), за счет удаления (вымывания) части водорастворимых веществ и образования пористого материала; а во вторых, идет пропитка водонерастворимого (целлюлозного) каркаса скорлупы хлоридом натрия, что повышает эффективность процесса газификации углерода при активировании.

При этом нетрудно регулировать содержание хлорида натрия в импрегнированной скорлупе, варьируя концентрацию и количество его водного раствора и в необходимых случаях высушивая до определенного содержания влаги импрегнированное сырье перед карбонизацией.

Следует отметить (и это важно для понимания объема настоящего изобретения), что стадия импрегнирования скорлупы, как она описана выше, может быть оторвана во времени и в пространстве от последующей стадии пиролиза: импрегнирование согласно изобретению и для целей изобретения может осуществляться предварительно и в ином месте, нежели пиролиз. Во всех случаях лишь совокупное использование импрегнированной хлоридом натрия скорлупы фруктовых косточек или орехов и про-

ведение пиролиза (карбонизации) при непрерывном подъеме температуры составляют существо изобретения и обеспечивают достижение его целей.

Стадия термического пиролиза импрегнированной скорлупы является одной из самых важных в предлагаемом технологическом процессе. При постепенном подъеме температуры в процессе пиролиза, как это предусмотрено согласно изобретению, исходный органический полимер, через стадию ароматической перестройки (циклизации) структуры, превращается в углеродный полимер - трехмерную конденсированную систему. По-видимому, наиболее важные химические процессы деструкции полимеров с образованием газообразных и жидких летучих продуктов (внутри- и межмолекулярной циклизации) протекают уже при начальных более низких температурах 300 - 450 градусов Цельсия, при этом наблюдается наибольшая потеря массы исходного полимера; затем, при 450 - 600 градусах Цельсия, начинают преобладать процессы рекомбинации и поликонденсации, формирования углеродных трехмерных структур, идет постепенное обогащение коксового остатка углеродом.

Экспериментальным путем нами установлено, что необходимым условием получения сорбента с высокими характеристиками является пиролиз импрегнированной скорлупы при непрерывном подъеме температуры. Это обеспечивает постепенное и равномерное удаление газообразных и летучих продуктов пиролиза из карбонизата, что предупреждает возникновение механических дефектов в структуре гранул, нарушение прочности их каркаса, растрескивание и, таким образом, обеспечивает повышение выхода конечного продукта при активировании.

Лучший вариант осуществления изобретения

Как было обнаружено опытным путем, оптимальным является импрегнирование дробленой скорлупы до содержания хлорида натрия в ней от 0,05 до 1,25 массовых процентов. При меньшем содержании у получаемых углей начинают снижаться структурно-сорбционные характеристики, при большем - начинает уменьшаться выход готового продукта - углеродного сорбента. Представленные ниже в таблице 1 экспериментальные данные отчетливо иллюстрируют это (пример 4 с содержанием соли более

1,25 массовых процентов и пример 5 с содержанием соли менее 0,05 массовых процентов в сравнении с примерами 1, 2 и 3). Более того, в случае примера 5 на стадии активирования в условиях высоких температур (850 - 870 градусов Цельсия) хлорид натрия образует с исходными минеральными соединениями, находящимися в скорлупе косточки, труднорастворимые соединения, что усложняет процесс деминерализации, необходимый, когда получаемый сорбент предназначен для использования в медицине, биотехнологии и других областях, предъявляющих повышенные требования к возможным имеющимся примесям.

Оптимальный интервал температур при пиролизе импрегнированной скорлупы составляет от 300 до 600 градусов Цельсия. В оптимальном варианте осуществления изобретения выход за пределы этого интервала оказывается нецелесообразным (примеры 9 - 11). Ни снижение температуры начала пиролиза до 250 градусов Цельсия, ни повышение ее до 400 градусов Цельсия не дает положительного эффекта. В первом случае (пример 9) мы имеем увеличение технологического времени, т.к. реально пиролитические процессы начинаются с 300 градусов Цельсия, и во втором (пример 10) - снижение выхода продукта из-за утрачивания части важных физико-химических процессов, происходящих при 300 - 400 градусах Цельсия. Было обнаружено, что повышение температуры окончания стадии пиролиза более 600 градусов Цельсия (примеры 10, 11) приводит к некоторому снижению поглотительных характеристик конечного продукта, что обусловлено, по-видимому, полной потерей летучих веществ пиролизатом, а также возможным при повышении температуры нерегулируемым его обгаром.

Оптимальное время пиролиза (карбонизации) в указанном температурном интервале составляет 30 - 40 минут. Сокращение времени подъема температуры в интервале 300 - 600 градусов Цельсия (менее 30 минут, пример 7) приводит к определенному снижению выхода и сорбционных характеристик конечного продукта. Нецелесообразным представляется и увеличение времени нагрева скорлупы (более 40 минут, пример 8), т.к. при этом структурно-сорбционные характеристики сорбента заметно падают, по-видимому, из-за "перекарбонизации" материала (снижения содержания летучих веществ ниже критического уровня).

Важным технологическим параметром стадии пиролиза является также и состав газовой среды, в которой происходит термообработка скорлупы. Точно выразить оптимальный состав газовой фазы в процессе пиролиза, по-видимому, не представляется возможным, однако известно влияние кислорода на процесс пиролиза углеродосодержащих материалов.

Содержание кислорода в газовой фазе при пиролизе является, вероятно, определяющим фактором протекания большинства химических процессов, особенно в интервале 350 - 450 градусов Цельсия. Кислород положительно влияет, в конечном итоге, на выход углерода и его структуру: облегчает дегидрирование и повышает выход коксового остатка, способствует образованию межмолекулярных связей и, тем самым, придает неплавкость полимеру, ускоряет химические процессы образования промежуточных структур углерода. Однако излишнее количество кислорода нежелательно, т.к. являясь окислителем, он при большом содержании уменьшает выход углерода за счет нерегулируемой деструкции полимера, что ведет, в конечном итоге, к снижению качества и выхода сорбента.

Экспериментально было установлено, что оптимальный выход при сохранении высокого качества сорбента можно достичь при проведении процесса пиролиза скорлупы, содержащей указанное выше количество хлорида натрия, в атмосфере выделяющихся пирогазов (H_2O, CO, CO_2, N_2, O_2, а также карбонилсодержащие соединения, насыщенные и ненасыщенные углеводороды и др.). На практике такое ведение процесса осуществляется в закрытом объеме (например, в реакторе или реторте), исключающем свободный доступ воздуха в зону пиролиза. Самопроизвольное истечение пирогазов или удаление их небольшим разрежением в камеру обезвреживания (дожига) пирогазов через специальный штуцер в реакторе позволяет поддерживать в последнем небольшое избыточное давление. При этом в среде пирогазов, в целом восстановительной, содержится необходимое и достаточное количество кислорода для качественного проведения пиролиза. При проведении же пиролиза скорлупы на воздухе (при избытке кислорода) или в инертной среде (практически без кислорода) выход сорбента и его качество заметно снижались (таблица 2).

Таким образом, описанный технологический режим термооб-

работки скорлупы обеспечивает оптимальные условия для протекания "бездефектного" пиролиза и формирования трехмерного углеродного полимера с элементами микрокристаллической структуры угля, что позволяет, в конечном итоге, получить наибольший выход готового продукта с высокими структурно-сорбционными характеристиками.

Примеры осуществления способа

Пример 1.

Сырьем при осуществлении заявляемого способа является дробленая скорлупа фруктовой косточки, импрегнирование которой осуществляют путем пропитки 20 - 30 процентным раствором хлорида натрия с последующим высушиванием до содержания влаги 10 - 15 процентов.

10 кг дробленой скорлупы фруктовой косточки с содержанием хлорида натрия 0,05 массовых процентов подвергают карбонизации во вращающейся трубчатой печи в температурном интервале от 300 (загрузка косточки) до 600 градусов Цельсия (выгрузка карбонизата) в течение 40 минут в среде пирогазов. Активирование полученного карбонизата проводят водяным паром при 830 - 850 градусах Цельсия в течение одного часа.

Эти данные, а также выход конечного продукта и его структурно-сорбционные характеристики приведены в таблице 1.

Примеры 2 - 8.

Образцы дробленой скорлупы фруктовой косточки (по 10 кг в каждом образце) обрабатывают в соответствии с примером 1, с той лишь разницей, что карбонизации подвергают дробленую скорлупу косточки с содержанием соли соответственно 0,06; 1,25; 1,40; 0,03 (примеры 2 - 5) и 0,55 (примеры 6 - 8) массовых процентов, а карбонизацию импрегнированной скорлупы ведут в течение 35 (примеры 2 и 4), 30 (пример 3), 40 (примеры 5 и 6), 20 (пример 7) и 55 минут (пример 8).

Примеры 9 - 11.

Дробленую скорлупу косточки, по 10 кг каждый образец, обрабатывают в соответствии с примером 1, с той лишь разницей, что содержание соли в скорлупе доводят до 1,25 (примеры 9 и 10) и 0,60 массовых процентов (пример 11), а карбонизацию ведут, соответственно, в температурном интервале 250 - 600

градусов Цельсия в течение 40 минут, в температурном интервале 400 - 700 градусов Цельсия в течение 30 минут и в температурном интервале 300 - 700 градусов Цельсия в течение 40 минут.

Помимо описанных выше примеров. в таблице 1 приведены данные, полученные при воспроизведении способа из уровня техники согласно патенту GB 1545238.

Примеры 12 и 13

В этих примерах, данные о которых приведены в таблице 2, исходную дробленую скорлупу фруктовой косточки, по 10 кг каждый образец, обрабатывают в соответствии с примером 2 с той разницей, что в примере 12 карбонизацию проводят в инертной среде (в атмосфере азота), а в примере 13 - на воздухе.

Приведенные данные показывают, что при содержании в импрегнированной скорлупе соли 0,05 - 1,24 массовых процентов и проведении карбонизации при непрерывном подъеме температуры в интервале 300 - 600 градусов Цельсия в среде пирогазов в течение 30 - 40 минут, выход целевого продукта наибольший (9,5 - 11.5 процентов) при сохранении его высоких поглотительных характеристик (примеры 1 - 3 и 6). Хотя при выходе за указанные параметры в рамках основной идеи изобретения обеспечивается получение сорбента из скорлупы фруктовых косточек или орехов в непрерывном термическом цикле с использованием биологически нейтрального активатора с достаточными сорбционными характеристиками, при уменьшении содержания соли ниже 0,05 процента (пример 5) и времени пиролиза менее 30 минут (пример 7), равно как и при их увеличении - более 1,25 процента и 40 минут (примеры 4 и 8 соответственно) - выход и качество сорбента начинают снижаться. Нецелесообразным оказывается и изменение оптимального (300 - 600 градусов Цельсия) температурного интервала процесса пиролиза (примеры 9 - 11).

Таким образом, в оптимальном варианте осуществления способа согласно изобретению заметно увеличивается выход целевого продукта при сохранении его высоких структурно-сорбционных характеристик.

Таблица 1.

No. примера	Содержание NaCl в скорлупе, %	Карбонизация: Температура, гр. Ц.	Карбонизация: Время мин	Выход сорбента, %	Суммарный объем пор куб. см на г	Величина адсорбции мг/г: Витамин В12	Величина адсорбции мг/г: Овальбумин
1	0,05	300-600	40	9,5	1,26	116	14,1
2	0,06	300-600	35	11,2	1,31	120	15,0
3	1,25	300-600	30	10,4	1,36	127	16,1
4	1,40	300-600	35	8,3	1,35	124	15,8
5	0,03	300-600	40	9,2	1,06	93	10,2
6	0,55	300-600	40	11,5	1,30	120	15,2
7	0,55	300-600	20	8,1	1,28	115	13,9
8	0,55	300-600	55	10,3	1,20	111	9,8
9	1,25	250-600	40	10,1	1,31	123	14,8
10	1,25	400-700	30	8,7	1,10	108	6,5
11 уровень техн	0,60 (ZnCl) 1,50	300-700 (атмосф. азота) 800	40 60	10,5 7,8	1,17 1,03	113 108	12,0 13,6

Таблица 2.

No. примера	Режим карбонизации скорлупы с содержанием NaCl 0,60%	Выход сорбента, %	Суммарный объем пор куб. см на г	Величина адсорбции мг/г: Витамин В12	Величина адсорбции мг/г: Овальбумин
2	300-600 град. Цельсия, 35 минут в среде пирогазов	11,2	1,31	120	15,0

Продолжение таблицы 2.

No. примера	Режим карбонизации скорлупы с содержанием NaCl 0,60%	Выход сорбента, %	Суммарный объем пор куб. см на г	Величина адсорбции мг/г	
				Витамин B12	Овальбумин
12	300-600 град. Цельсия, 35 минут в инертной среде (азот)	10,0	1,09	110	11,0
13	300-600 град. Цельсия, 35 минут на воздухе	8,6	1,18	115	12,3

Промышленная применимость

Как следует из вышеприведенного, способ согласно изобретению может быть использован для получения сорбентов из природных полимеров растительного происхождения, а именно из скорлупы фруктовых косточек и орехов, в особенности, применяемых в областях, требующих высокой адсорбирующей способности в сочетании с химической инертностью и биологической нейтральностью сорбента, в частности, в тонкой химической технологии, биотехнологии и медицине.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сорбента из естественного минерального сырья, такого как дробленая скорлупа фруктовых косточек и/или орехов, включающий карбонизацию импрегнированной скорлупы при повышенной температуре и активирование карбонизата газообразным активатором, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что карбонизации подвергают скорлупу, импрегнированую хлоридом натрия, а карбонизацию проводят при непрерывном подъеме температуры.

2. Способ по пункту 1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что карбонизацию проводят при непрерывном подъеме температуры в интервале от 300 до 600 градусов Цельсия.

3. Способ по пунктам 1 или 2, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что карбонизации подвергают скорлупу, импрегнированую до содержания хлорида натрия в обрабатываемой массе от 0,05 до 1,25 массовых процентов.

4. Способ по пунктам 1 или 2, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что карбонизацию проводят в среде пирогазов.

5. Способ по пункту 4, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что карбонизацию проводят в течение 30 - 40 минут.

6. Способ по пунктам 1 или 2, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что активирование карбонизата осуществляют водяным паром.

7. Способ по пункту 6, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что активирование карбонизата водяным паром осуществляют при температуре 830 - 850 градусов Цельсия.