



MD 3602 G2 2008.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3602 (13) G2
(51) Int. Cl.: C01B 31/08 (2006.01)
C01B 31/12 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2007 0037 (22) Data depozit: 2007.02.08</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.05.31, BOPI nr. 5/2008</p>
<p>(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: LUPAȘCU Tudor, MD; CIOBANU Mihail, MD; BOȚAN Victor, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p>	

(54) Procedeu de obținere a cărbunelui activ din coajă de nucă și procedeu de
modificare chimică a lui

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la procedeele de obținere a
cărbunelui activ din coajă de nucă și de modificare
chimică a lui și poate fi aplicată pentru obținerea
adsorbanților, utilizați la epurarea apelor reziduale,
a gazelor, la decolorarea lichidelor și în medicină
pentru detoxicarea organismului uman.

Procedeul de obținere a cărbunelui activ din
coajă de nucă include mărunțirea cojilor de nucă,
separarea fracției de 2...4 mm, care se tratează cu
acid ortofosforic concentrat 87% în raport, respec-
tively, de 1:4 timp de 2...15 zile la temperatura
camerei cu amestecarea periodică, urmată de
uscarea la temperatura de 80...100°C timp de
12...16 ore. Apoi granulele de materie primă se
activează timp de 5...7 ore la temperatura de
380...410°C, se neutralizează cu o bază alcalină
până la pH 7, după care amestecul se răcește până la
temperatura camerei și se înlătură faza lichidă prin
centrifugare, iar cărbunele activ obținut se spală cu

2
apă demineralizată și se usucă la temperatura de
120°C până la o masă constantă.

5
Procedeul de modificare chimică a cărbunelui
activ obținut include oxidarea lui cu peroxid de
hidrogen de 30% în raport, respectiv, de 1:(9...12)
timp de 60...80 ore, tratarea produsului obținut cu
KOH de 1%, neutralizarea cu HCl 0,1N, spălarea cu
apă demineralizată, uscarea la temperatura de
100...105°C, tratarea cu melamină sau 2-amino-
piridină în raport, respectiv, de 1:(20...50) la tem-
peratura camerei timp de 72...96 ore, spălarea
produsului obținut cu apă demineralizată și uscarea
lui la temperatura de 100...105°C până la o masă
constantă.

15
Revendicări: 2

Figuri: 2

MD 3602 G2 2008.05.31

MD 3602 G2 2008.05.31

3

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de obținere a cărbunelui activ din coajă de nucă și de modificare chimică a lui și poate fi aplicată pentru obținerea adsorbantilor, utilizați la epurarea apelor reziduale, a gazelor, la decolorarea lichidelor și în medicină pentru detoxicarea organismului uman.

5 Sunt cunoscute procedee de obținere a cărbunelui activ din diverse deșeuri vegetale, inclusiv din coajă de nucă, care include fărâmițarea cojilor sâmburilor de fructe și de nucă, din care se separă fracția cu dimensiunile de 2...4 mm, se impregnează cu acid ortofosforic concentrat în raport de 1,0:(1,3...1,5) și se malaxează timp de 45...50 ore, apoi se activează la temperatura de 300...500°C în decurs de 2...4 ore, se neutralizează cu o soluție de hidroxid de potasiu. Cărbunele activ se separă prin centrifugare, se 10 spală cu apă demineralizată și se usucă la temperatura de 105...110°C [1].

Însă cărbunele activ astfel obținut nu întotdeauna posedă valorile necesare ale caracteristicilor, de exemplu mărimea suprafeței specifice și a activității catalitice.

Metodele cunoscute de modificare chimică a cărbunelui activ nu duc la o creștere a suprafeței specifice a adsorbantului, concomitent cu sporirea activității catalitice a acestuia.

15 Este cunoscut procedeul de modificare a cărbunelui activ prin tratare cu soluție ce conține metilolmelamină și uree, care include impregnarea a 20 g cărbune activ cu 50 ml de soluție ce conține metilolmelamină, timp de 24 ore, la temperatura camerei, în continuare această mostră a fost încălzită până la 850°C timp de 2 ore și menținută într-un cuptor electric la 850°C, timp de 5 min, apoi răcită până la temperatura camerei în curent de azot [2].

20 Neajunsul acestui procedeu de modificare chimică a cărbunelui activ cu introducerea heteroatomilor de azot este că procedeul necesită utilizarea a mai multor reagenți, ceea ce este costisitor și puțin comod din punct de vedere tehnologic. În plus, cărbunele activ astfel modificat are o mai mică suprafață specifică și nu manifestă o activitate catalitică notabilă.

25 Problema pe care o rezolvă această invenție constă în elaborarea unui procedeu de obținere a cărbunelui activ din coajă de nucă, care poate fi modificat chimic prin impregnare doar cu un singur reagent la temperatura camerei, obținându-se în final un produs cu o suprafață specifică sporită și cu proprietăți catalitice.

30 Esența invenției constă în faptul că procedeul de obținere a cărbunelui activ din coajă de nucă include mărunțirea cojilor de nucă, separarea fracției de 2...4 mm, care se tratează cu acid ortofosforic concentrat 87% în raport, respectiv, de 1:4 timp de 2...15 zile la temperatura camerei cu amestecarea periodică, urmată de uscarea la temperatura de 80...100°C timp de 12...16 ore. Apoi granulele de materie primă se activează timp de 5...7 ore la temperatura de 380...410°C, se neutralizează cu o bază alcalină până la pH 7, după care amestecul se răcește până la temperatura camerei și se înlătură faza lichidă prin centrifugare, iar cărbunele activ obținut se spală cu apă demineralizată și se usucă la 35 temperatura de 120°C până la o masă constantă.

Procedeul de modificare chimică a cărbunelui activ obținut include oxidarea lui cu peroxid de hidrogen de 30% în raport, respectiv, de 1:(9...12) timp de 60...80 ore, tratarea produsului obținut cu KOH de 1%, neutralizarea cu HCl 0,1N, spălarea cu apă demineralizată, uscarea la temperatura de 40 100...105°C, tratarea cu melamină sau 2-aminopiridină în raport, respectiv, de 1:(20...50) la temperatura camerei timp de 72...96 ore, spălarea produsului obținut cu apă demineralizată și uscarea lui la temperatura de 100...105°C până la o masă constantă.

45 Rezultatul invenției constă în obținerea cărbunelui activ din coajă de nucă, care pe lângă aplicațiile uzuale pentru cărbunii activi poate fi modificat chimic prin oxidare și impregnare doar cu un singur reagent la temperatura camerei, având în consecință o creștere considerabilă a suprafeței specifice și a volumului supermicroporilor adsorbantului modificat și apariția unei activități catalitice semnificative pentru unele reacții, care lipsesc total la mostrele de cărbune activ inițial CAN-7 și la CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1 și 2, care reprezintă:

50 - fig. 1, dependența chemiluminiscentei de timp t (s) pentru diferite mostre de cărbune activ: CAN-7 inițial (■); CAN-7 oxidat cu H_2O_2 (●); CAN-7 oxidat cu H_2O_2 și impregnat cu melamină (2,25% N) (▲); CAN-7 oxidat cu H_2O_2 și impregnat cu melamină (5,15% N) (▼);

- fig. 2, cinetica descompunerii peroxidului de hidrogen pe cărbunii activi: CAN-7 oxidat cu H_2O_2 (■); CAN-7 oxidat cu H_2O_2 și impregnat cu melamină 2,25% N (●).

55 În tabelul de mai jos sunt prezentate datele referitoare la parametrii de structură a mostrelor de cărbune activ: CAN-7 intact; CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen; CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen și impregnat cu melamină (2,25% N); CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen și impregnat cu 2-aminopiridină.

60

MD 3602 G2 2008.05.31

4

Tabel

Parametrii de structură ai cărbunilor activi

Tipul de cărbune activ	W ₀₁	W ₀₂	E ₀₁	E ₀₂	X ₀₁	X ₀₂	V _s	V _{me.}	S _{me.}	S _{sp.}
	cm ³ /g		kJ/mol		nm		cm ³ /g		m ² /g	
CAN-7 intact	0,24	0,16	15,72	6,49	0,64	1,54	0,64	0,24	210	725
CAN-7 oxidat cu H ₂ O ₂	0,32	0,14	13,05	6,17	0,77	1,62	0,71	0,25	240	722
CAN-7 oxidat cu H ₂ O ₂ impr. melam.	0,28	0,22	12,56	6,95	0,80	1,44	0,76	0,26	260	913
CAN-7 oxidat cu H ₂ O ₂ impr. 2-amino-piridină	0,28	0,13	10,95	6,05	0,91	1,65	0,70	0,29	230	790

5

Notă: W₀₁ este volumul microporilor, W₀₂ – volumul supermicroporilor (cm³/g), E₀₁ și E₀₂ – energiile microporilor și ale supermicroporilor respectiv, X₀₁ și X₀₂ – semilărgimile microporilor în formă de fisuri și a supermicroporilor, respectiv, V_s – volumul sumar sorbtiv, V_{me.} – volumul mezoporilor, S_{me.} – suprafața mezoporilor, S_{sp.} – suprafața specifică a mezoporilor.

10

Din datele tabelului rezultă că impregnarea cărbunelui activ CAN-7 oxidat cu melamină duce la creșterea substanțială a suprafeței specifice a adsorbantului. De asemenea se constată o creștere semnificativă a volumului supermicroporilor (W₀₂), a energiei caracteristice a supermicroporilor (E₀₂) în mostra de cărbune CAN-7 oxidată și impregnată cu melamină. Creșterea suprafeței specifice a adsorbantului modificat se explică prin faptul că melamina, având în structura sa trei grupe aminice, interacționează la temperatura camerei cu grupele carboxilice de pe suprafața cărbunelui activ oxidat formând compuși. Acest proces se produce doar în supermicropori și mezopori, deoarece în micropori, din cauza dimensiunilor lor prea mici la oxidarea cărbunelui nu se formează grupe carboxilice. Interacțiunea moleculelor de melamină, și posibil și a moleculelor de 2-aminopiridină cu grupele COOH are loc astfel încât în supermicropori și în mezopori se formează o a doua porozitate și dimensiunile unor asemenea „pori” vor depinde de densitatea repartiției grupelor carboxilice pe suprafața adsorbantului. În orice caz ureea, având în structura ei două grupe aminice, este capabilă de a forma structuri capilare în care se pot plasa alcaii, formând compuși de includere, fără însă să existe vre-o interacțiune chimică între ele [Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. Москва, Мир, 1970, Т. II, с. 316]. Anume în această structură poroasă are loc adsorbția suplimentară a vaporilor de benzen, ceea ce duce la creșterea suprafeței specifice a adsorbantului oxidat și impregnat ulterior cu melamină. Același fenomen se atestă și în cazul mostrei de cărbune activ CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen și impregnat cu 2-aminopiridină.

15

20

25

Aceste schimbări ale parametrilor de structură, în special a mostrei de cărbune activ oxidat și impregnat cu melamină duce la apariția activității catalitice ale acesteia.

30

În fig. 1 este prezentată dependența chemiluminiscenței (în unități convenționale) de timp t (s) pe mostrele de cărbune active studiat.

Din datele prezentate în fig. 1 rezultă că mostra de cărbune activ CAN-7 oxidată și impregnată cu melamină (2,25% N) prezintă activitate catalitică pronunțată.

35

O demonstrație a manifestării activității catalitice a acestui cărbune activ modificat este ilustrată în fig. 2, în care este prezentată dependența descompunerii peroxidului de hidrogen de timp pe cărbunele activ CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen și pe CAN-7 oxidat cu peroxid și impregnat cu melamină (2,25% N).

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

40

Cojile de nucă au fost mărunțite și fracționate. A fost selectată fracția de 2...4 mm. Materia primă fracționată a fost tratată cu acid ortofosforic concentrat 87% în raport de masă de 1:4. Timpul de tratare constituie de la cel puțin 48 ore până la 15 zile cu amestecare periodică. În continuare amestecul a fost tratat termic în creuzet de porțelan la temperatura de 80...100°C timp de 14 ore. După uscare granulele de materie primă s-au separat.

MD 3602 G2 2008.05.31

5

Activarea a fost efectuată într-un reactor de inox marca 12X18N10T la temperatura de 380...410°C timp de 6 ore. Apoi conținutul a fost neutralizat cu hidroxid de potasiu până la pH-ul 7. După neutralizare amestecul a fost răcit până la temperatura camerei și centrifugat pentru a înlătura faza lichidă – soluția de săruri. Cărbunele activ obținut a fost spălat cu apă demineralizată și uscat la t=120°C până la masă constantă.

5

Exemplul 2

Cărbunele activ CAN-7 obținut conform exemplului 1 a fost oxidat cu peroxid de hidrogen.

10 g de cărbune activ CAN-7 fracționat a fost tratat cu 100 ml de peroxid de hidrogen de 30% timp de 72 ore. După separare de soluție cărbunele activ a fost tratat cu KOH de 1% pentru a înlătura substanțele humice ce se formează în urma procesului de oxidare a adsorbantului. Apoi soluția a fost neutralizată cu HCl 0,1N. În continuare soluția a fost tratată cu apă demineralizată până la dispariția completă a ionilor de clor. După separare cărbunele activ astfel oxidat a fost uscat la t=100...105°C până la masă constantă.

10

Concentrația grupelor carboxilice pe suprafața cărbunelui activ CAN-7 astfel oxidat a constituit 1,62 mg-echiv./g.

15

Exemplul 3

3 g de cărbune activ CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen a fost tratat cu 100 ml de soluție saturată de melamină timp de 72 ore, la temperatura camerei. După separare de soluție cărbunele activ astfel modificat a fost tratat cu apă demineralizată pentru a înlătura surplusul de melamină de pe suprafața cărbunelui activ CAN-7 oxidat și modificat cu heteroatomi de azot. În continuare această mostră de adsorbant a fost separată de soluție și uscată la t=100...105°C până la masă constantă.

20

Conținutul de azot din datele de microanaliză a constituit 2,25%.

Exemplul 4

3 g de cărbune activ CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen a fost tratat cu 150 ml de soluție saturată de melamină timp de 96 ore, la temperatura camerei. După separare de soluție cărbunele activ astfel modificat a fost tratat cu apă demineralizată pentru a înlătura surplusul de melamină de pe suprafața cărbunelui activ CAN-7 oxidat și modificat cu heteroatomi de azot. În continuare această mostră de adsorbant a fost separată de soluție și uscată la t=100...105°C până la masă constantă.

25

Conținutul de azot din datele de microanaliză a constituit 5,15%.

30

Exemplul 5

3 g de cărbune activ CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen a fost tratat cu 100 ml de soluție saturată de 2-aminopiridină timp de 72 ore, la temperatura camerei. După separare de soluție cărbunele activ astfel modificat a fost tratat cu apă demineralizată pentru a înlătura surplusul de 2-aminopiridină de pe suprafața cărbunelui activ CAN-7 oxidat și modificat cu heteroatomi de azot. Apoi această mostră de adsorbant a fost separată de soluție și uscată la t=100...105°C până la masă constantă.

35

Conținutul de azot din datele de microanaliză a constituit 2,38%.

MD 3602 G2 2008.05.31

6

(57) Revendicări:

5 1. Procedeu de obținere a cărbunelui activ din coajă de nucă care include mărunțirea cojilor de nucă, separarea fracției de 2...4 mm, care se tratează cu acid ortofosforic concentrat 87% în raport respectiv de 1:4 timp de 2...15 zile la temperatura camerei cu amestecarea periodică, urmată de uscarea la temperatura de 80...100°C timp de 12...16 ore, după care granulele de materie primă se activează timp de 5...7 ore la temperatura de 380...410°C, se neutralizează cu o bază alcalină până la pH 7, după care amestecul se răcește până la temperatura camerei și se înlătură faza lichidă prin centrifugare, iar

10 cărbunele activ obținut se spală cu apă demineralizată și se usucă la temperatura de 120°C până la o masă constantă.

2. Procedeu de modificare chimică a cărbunelui activ, obținut conform procedurii menționat în revendicarea 1, care include oxidarea cărbunelui cu peroxid de hidrogen de 30% în raport respectiv de 1:(9...12) timp de 60...80 ore, tratarea produsului obținut cu KOH de 1%, neutralizarea cu HCl 0,1N, spălarea cu apă demineralizată, uscarea la temperatura de 100...105°C, tratarea cu melamină sau 2-aminopiridină în raport respectiv de 1:(20...50) la temperatura camerei timp de 72...96 ore, după care produsul obținut se spală cu apă demineralizată și se usucă la temperatura de 100...105°C până la o masă constantă.

20

(56) Referințe bibliografice:

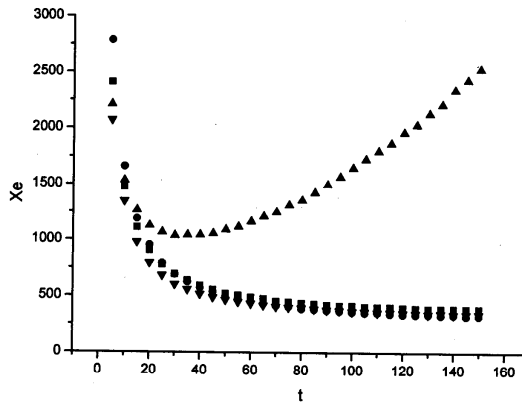
1. MD 2496 G2 2004.07..31

2. Boki K., Tanada S., Kita T., Nakamura T., Takahashi H., Hamada R. Increase in micropore volume of N-containing activated carbon treated with methylol melamine urea solution. Cellular and Molecular Life Sciences, 1983, vol. 39, Nr. 2, p. 143-144

Șef Secție: COLESNIC Inesa

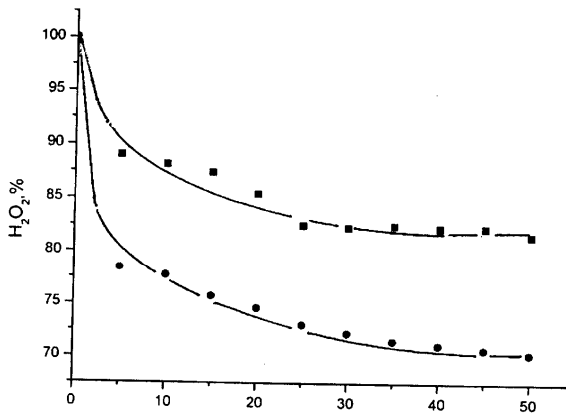
Examinator: BANTAȘ Valentina

Redactor: LOZOVANU Maria



CAN-7 intact (■);
CAN-7 oxidat cu H₂O₂ (●); CAN-7 oxidat cu H₂O₂ și impregnat cu melamină
(2,25%N) (▲); CAN-7 oxidat cu H₂O₂ și impregnat cu melamină (5,15%N) (▼).

Fig. 1



CAN-7 oxidat cu H₂O₂ (■); CAN-7 oxidat cu H₂O₂ și impregnat cu
melamină 2,25 % N (●).

Fig. 2