

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039799**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.15

(51) Int. Cl. **C01B 32/318** (2006.01)

(21) Номер заявки
202100056

(22) Дата подачи заявки
2020.12.15

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЯ ИЗ ЛИГНИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

(43) **2022.03.14**

(56) RU-C1-2362734

(96) **2020/EA0087 (BY) 2020.12.15**

RU-C1-2031837

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ" (НИИ
ФХП БГУ) (BY)**

RU-C1-2223911

RU-C1-2130894

CN-A-102134069

CN-A-1425607

(72) Изобретатель:
**Гриншпан Дмитрий Давидович,
Цыганкова Надежда Георгиевна,
Савицкая Татьяна Александровна,
Мелеховец Наталия Анатольевна,
Макаревич Светлана Евгеньевна,
Сонеч Павел Николаевич, Бакун
Сергей Николаевич, Иванец Андрей
Иванович (BY)**

(57) Изобретение относится к технологии переработки лигнинсодержащих веществ в активированный (активный) мезопористый уголь и может быть использовано в адсорбционных технологиях для поглощения больших по размерам молекул и частиц загрязнителей различной природы. Задачей предлагаемого изобретения является создание способа получения активированного угля с высокоразвитой удельной поверхностью и преимущественным содержанием мезопор (более 70%), обуславливающих его последующую эффективность в адсорбции больших по размерам молекул и коллоидных частиц различных загрязнителей. Поставленная задача решается тем, что в способе получения активированного мезопористого угля путем его химической активации ортофосфорной кислотой с последующей термической обработкой при повышенных температурах в два этапа, отмывкой водой, нейтрализацией и сушкой, в качестве лигнинсодержащего сырья используют водную суспензию гидролизного лигнина, содержащую от 40 до 80 мас.% воды, проводят её активационную обработку растворами ортофосфорной кислоты в два этапа в течение 0,2-1 ч с удалением её избытка после каждого этапа фильтрацией при повышенном давлении или вакуумировании, последующую термическую обработку химически активированной суспензии гидролизного лигнина осуществляют последовательно при температурах 200-350°C и 450-550°C в течение 2-5 ч в атмосфере воздуха; в качестве ортофосфорной кислоты используют её водные растворы с концентрацией 67-75 мас.%, а для нейтрализации активированного угля и отработанной ортофосфорной кислоты используют водные растворы гидроксида калия.

B1

039799

039799

B1

Изобретение относится к технологии переработки лигнинсодержащих веществ в активированный (активный) уголь (АУ). Такой уголь используется в различных областях: при изготовлении лекарственных средств и ветеринарных препаратов, в качестве эффективного сорбента продуктов метаболизма, различных токсических веществ из воды и воздуха, для очистки природных, технологических и сточных вод от загрязняющих их химических соединений; в качестве пищевого красителя; в составе кормовых добавок в животноводстве и птицеводстве; применяется при химическом синтезе различных неорганических и органических веществ.

Известны два основных способа получения активированного угля, отличающиеся методами активации: парогазовый (высокотемпературная обработка карбонизованных органических материалов кислородсодержащими газами - H_2O и CO_2) и путем предварительной активации различными по природе химическими веществами с последующей термообработкой в среде инертных газов при значительно более низких температурах. В качестве активаторов предложено использовать неорганические соли, основания и кислоты. В результате обоих видов активации образуются АУ с преимущественным содержанием микропор с размерами до 2 нм и небольшим содержанием мезопор с размерами 2-50 нм, что определяется составом исходного сырья и описанными условиями активации [1].

Наиболее близкими аналогами предлагаемого изобретения являются угли, полученные из лигнинсодержащего сырья путем использования для их активации водных растворов ортофосфорной кислоты.

Известен способ получения активированного угля путем обработки оливковых косточек 50% ортофосфорной кислотой (H_3PO_4) при $110^\circ C$ в течение 9 ч с последующим пиролизом в инертной атмосфере при температурах $350-1000^\circ C$ в течение 3-х ч. После охлаждения полученные гранулы активированного угля промывали горячей водой и высушивали. В результате был получен микропористый активированный уголь с 96-98% содержанием микропор, что не позволяет его использовать в процессах адсорбции крупных молекул, например, органических красителей [2].

Этот же недостаток присущ способам получения АУ из других растительных материалов, например, из персиковых косточек [3], скорлупы кокосовых орехов [4], миндаля [5], плодовых оболочек [6], рисовой шелухи [7], скорлупы масличной пальмы [8]. Практически во всех случаях активационной обработки этих материалов ортофосфорной кислотой различной концентрации, продолжительностью и температурными режимами обработки были получены угли с преобладающим количеством микропор.

Известны способы получения активированного угля из крафт-лигнина, выделенного из черного щелока [9-11]. Отмытый и высушенный крафт-лигнин обрабатывали 85% H_3PO_4 с последующей его сушкой и термообработкой при $400-650^\circ C$ в атмосфере азота. В этих условиях был получен уголь, а котором помимо микропор были и мезопоры в количестве 20-50%. Но этот уголь обладал низкой сорбционной способностью, в частности, по красителю метиленовому голубому - всего 32,47 мг/г [9].

Известен способ получения активированного угля из высушенного целлюлознолигнина путем его пропитки 0,5-0,7% H_3PO_4 с последующим брикетированием, карбонизацией при $550-700^\circ C$, измельчением и активацией при $850-900^\circ C$ [12]. К недостаткам этого способа следует отнести использование высоких температур активации, что делает данный способ экономически невыгодным.

Известен способ получения активного угля из целлюлознолигнина и лигнина путем обработки H_3PO_4 , взятой в количестве 0,3-1,0% в пересчете на сухую массу исходного сырья, с последующей сушкой и брикетированием. Полученный продукт карбонизовали при $500-700^\circ C$ и активировали ещё при более высоких температурах $800-900^\circ C$ в атмосфере H_2O , CO_2 и их смеси. В результате образовывался осветляющий древесный уголь с преобладающим вкладом микропор и высокой себестоимостью [13].

Известен способ получения активированного угля, который предусматривает пропитку карбонизата из древесины березы 3-5% раствором ортофосфорной кислоты с последующей сушкой, карбонизацией в инертной атмосфере при $700-850^\circ C$ и последующей парогазовой активацией. Данный способ является ещё более многостадийным, так как он предусматривает проведение не только вышеперечисленных стадий, но и дополнительных: обработку полученного угля щелочью, азотной кислотой, отмывку водой и только потом сушку [14].

Наиболее близким техническим решением к заявляемому способу является способ получения активированного угля из целлюлознолигнина или лигнина путем их обработки ортофосфорной кислотой в количестве 0,8-2 мас.%, брикетированием, карбонизацией в две стадии при температурах $400-450^\circ C$ и $750-800^\circ C$ с последующим активированием измельченного карбонизата в атмосфере H_2O , CO_2 или их смеси. Предложенный способ позволяет получать активные угли с высокими адсорбционными свойствами только по отношению к низкомолекулярным органическим веществам за счет наличия микропор с размерами 0,4-0,6 нм [15]. Недостатком прототипа, как и предыдущих аналогов, является невозможность получения мезопористого активированного угля.

Задачей предлагаемого изобретения является создание способа получения активированного угля с высокоразвитой удельной поверхностью и преимущественным содержанием мезопор (более 70%), обуславливающих его последующую эффективность в адсорбции больших по размерам молекул и коллоидных частиц различных загрязнителей.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения активированного мезопористого угля

путем его химической активации ортофосфорной кислотой с последующей термической обработкой при повышенных температурах в два этапа, отмывкой водой, нейтрализацией и сушкой, в качестве лигнин-содержащего сырья используют водную суспензию гидролизного лигнина, содержащую от 40 до 80 мас.% воды, проводят её активационную обработку растворами ортофосфорной кислоты в два этапа в течение 0,2-1 ч с удалением её избытка после каждого этапа фильтрацией при повышенном давлении или вакуумировании, последующую термическую обработку химически активированной суспензии гидролизного лигнина осуществляют последовательно при температурах 200-350°C и 450-550°C в течение 2-5 ч в атмосфере воздуха; в качестве ортофосфорной кислоты используют её водные растворы с концентрацией 67-75 мас.%, а для нейтрализации активированного угля и отработанной ортофосфорной кислоты используют водные растворы гидроксида калия.

Использование водных суспензий в отличие от воздушно-сухого или абсолютно высушенного гидролизного лигнина для получения активированного угля обеспечивает на стадии активационной обработки быструю и равномерную пропитку гидролизного лигнина ортофосфорной кислотой. Применение более высоких концентраций ортофосфорной кислоты, чем 75%, увеличение продолжительности активационной обработки ортофосфорной кислотой (более 1 ч) и термической обработки (более 5 ч), температур на первом этапе термической обработки более 350°C и на втором этапе более 550°C экономически нецелесообразно, так как ведет только к снижению выхода целевого продукта - мезопористого активированного угля и его удорожанию.

Более низкие параметры условий проведения процесса на всех его стадиях, чем заявленные в изобретении (концентрация кислоты 67%, время активации 0,2 ч, температура термической обработки менее 200 и 350°C на первом и втором этапах соответственно) не позволяют получать мезопористый активированный уголь с содержанием мезопор более 70%.

По предлагаемому способу образующие фильтраты ортофосфорной кислоты на стадиях активационной обработки суспензии ортофосфорной кислотой и отмывки угля водой объединяют и нейтрализуют водными растворами гидроксида калия, что позволяет провести практически полную утилизацию отходов путем их использования в качестве удобрений.

Ниже приведены примеры, подтверждающие возможность осуществления изобретения.

Пример 1. Навеску 16,6 г суспензии гидролизного лигнина с содержанием воды 40 мас.% помещают в стеклянную фильтрующую воронку (пористость 100 мкм), приливают 13,3 см³ 67 мас.% ортофосфорной кислоты и выдерживают 0,2 ч при комнатной температуре. Избыток кислоты удаляют фильтрацией под вакуумом. Последующую обработку лигниновой массы ортофосфорной кислотой повторяют в тех же условиях. Полученная пропитанная кислотой лигниновая масса переносится в фарфоровые тигли и подвергается термообработке в муфельной печи последовательно при двух температурах: сначала при 200°C в течение 2 ч, а затем при 500°C также в течение 2 ч в воздушной атмосфере. После завершения термической обработки образцы оставляют в муфельной печи для их охлаждения до комнатной температуры. Полученный уголь измельчают, отмывают водой и высушивают, а отработанную ортофосфорную кислоту нейтрализуют 40%-ным водным раствором КОН. Удельная поверхность мезопор АУ 940 м²/г.

Таблица 1. Характеристики полученного угля по примеру 1

Выход, %	Зольность, %	Насыпная плотность, г/см ³	pH водной вытяжки	Адсорбционная активность по МГ, мг/г
50,0	10,3	0,43	3,2	460

Пример 2. Суспензию гидролизного лигнина, содержащую 80 мас.% воды, тщательно перемешивают, отбирают навеску 50 г, которую помещают в ячейку (пористость фильтровального материала 100 мкм) и избыток воды удаляют фильтрацией под давлением. Активационную обработку лигниновой массы проводят в два этапа по 12,65 см³ 75 мас.% ортофосфорной кислотой в течение 1 ч с обязательным удалением после каждого этапа избытка кислоты фильтрацией смеси под давлением. Пропитанную кислотой лигниновую массу переносят в фарфоровые тигли и подвергают термообработке в муфельной печи сначала при 350°C в течение 2 ч, а затем при 450°C в течение 5 ч в воздушной атмосфере. После завершения карбонизации и активации образцы охлаждают до комнатной температуры. Полученный уголь измельчают, отмывают водой, обрабатывают 10 %-ным водным раствором КОН и высушивают, а отработанную ортофосфорную кислоту нейтрализуют 10 %-ным водным раствором КОН. Удельная поверхность мезопор полученного образца АУ 1350 м²/г.

Таблица 2. Характеристики полученного угля по примеру 2

Выход, %	Зольность, %	Насыпная плотность, г/см ³	pH водной вытяжки	Адсорбционная активность по МГ, мг/г
48,3	12,4	0,48	6,3	520

Пример 3. Навеску 33,3 г суспензии гидролизного лигнина с содержанием воды 70 мас.% помещают в ячейку (пористость фильтровального материала 100 мкм), избыток воды удаляют под давлением, приливают 13,1 см³ 70 мас.% ортофосфорной кислоты и выдерживают 0,4 ч при комнатной температуре. Избыток кислоты удаляют фильтрацией под давлением. Операцию по обработке лигнина кислотой по-

вторяют в тех же условиях. Полученная пропитанная кислотой лигниновая масса переносится в фарфоровые тигли и подвергается термообработке в муфельной печи последовательно при двух температурах: сначала при 250°C в течение 3 ч, а затем при 450°C в течение 2 ч. После завершения карбонизации и активации образцы охлаждают до комнатной температуры. Полученный уголь измельчают, отмывают водой и высушивают. Удельная поверхность мезопор полученного образца АУ 910 м²/г.

Таблица 3. Характеристики полученного угля по примеру 3

Выход, %	Зольность, %	Насыпная плотность, г/см ³	рН водной вытяжки	Адсорбционная активность по МГ, мг/г
49,0	10,8	0,47	3,3	480

Пример 4. Навеску 20 г суспензии гидролизованного лигнина с содержанием воды 50 мас.% помещают в стеклянную фильтрующую воронку (пористость 100 мкм), приливают 13,1 см³ 70 мас.% ортофосфорной кислоты и выдерживают 0,5 ч при комнатной температуре. Избыток кислоты удаляют фильтрацией под вакуумом. Последующую обработку лигниновой массы ортофосфорной кислотой повторяют в тех же условиях. Полученная пропитанная кислотой лигниновая масса переносится в фарфоровые тигли и подвергается термообработке в муфельной печи последовательно при двух температурах: сначала при 200°C в течение 5 ч, а затем при 550°C в течение 2 ч в атмосфере воздуха. После завершения термической обработки образцы охлаждают до комнатной температуры. Полученный уголь измельчают, отмывают водой, нейтрализуют 20% раствором КОН и высушивают, а отработанную кислоту нейтрализуют 20% раствором КОН. Удельная поверхность мезопор полученного АУ составляет 1210 м²/г.

Таблица 4. Характеристики полученного угля по примеру 4

Выход, %	Зольность, %	Насыпная плотность, г/см ³	рН водной вытяжки	Адсорбционная активность по МГ, мг/г
48,0	12,8	0,50	7,2	510

Пример 5. Навеску 25 г суспензии гидролизованного лигнина с содержанием воды 60 мас.% помещают в ячейку (пористость фильтровального материала 100 мкм), приливают 13,3 см³ 67 мас.% ортофосфорной кислоты и выдерживают 0,75 ч при комнатной температуре. Избыток кислоты удаляют фильтрацией под давлением. Повторную обработку лигниновой массы ортофосфорной кислотой проводят в тех же условиях. Полученная пропитанная кислотой лигниновая масса переносится в фарфоровые тигли и подвергается термообработке в муфельной печи последовательно при двух температурах: сначала при 200°C в течение 5 ч, а затем при 550°C в течение 5 ч в атмосфере воздуха. После завершения термической обработки образцы охлаждают до комнатной температуры. Полученный уголь измельчают, отмывают водой и высушивают. Удельная поверхность мезопор АУ составляет 1620 м²/г.

Таблица 5. Характеристики полученного угля по примеру 5

Выход, %	Зольность, %	Насыпная плотность, г/см ³	рН водной вытяжки	Адсорбционная активность по МГ, мг/г
45,0	11,2	0,45	3,0	570

Пример 6. Навеску 18,2 г суспензии гидролизованного лигнина с содержанием воды 45 мас.% помещают в стеклянную фильтрующую воронку (пористость 100 мкм), приливают 12,7 см³ 75 мас.% ортофосфорной кислоты и выдерживают 0,4 ч при комнатной температуре. Избыток кислоты удаляют фильтрацией под вакуумом. Повторно обработку лигниновой массы ортофосфорной кислотой проводят в тех же условиях. Полученная пропитанная кислотой лигниновая масса переносится в фарфоровые тигли и подвергается термообработке в муфельной печи последовательно при двух температурах: сначала при 350°C в течение 5 ч, а затем при 550°C в течение 3 ч в воздушной атмосфере. После завершения термической обработки образцы оставляют в муфельной печи для их охлаждения до комнатной температуры. Полученный уголь измельчают, отмывают дистиллированной водой и высушивают. Удельная поверхность мезопор АУ 1400 м²/г.

Таблица 6. Характеристики полученного угля по примеру 6

Выход, %	Зольность, %	Насыпная плотность, г/см ³	рН водной вытяжки	Адсорбционная активность по МГ, мг/г
47,5	12,0	0,46	2,9	550

Для экспериментального образца АУ, полученного в примере 1, по результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости марки ASAP 2020 (Micromeritics, США) были определены поровая структура и величины удельной поверхности пор (таблица 7).

Таблица 7. Параметры поровой структуры полученного образца АУ

Характеристики поровой структуры	Численное значение
Удельная площадь поверхности пор, м ² /г	1136
Общий объем пор, см ³ /г	0,43
Объем мезопор, см ³ /г	0,36
Объем микропор, см ³ /г	0,07
Удельная поверхность мезопор, м ² /г	940
Удельная поверхность микропор, м ² /г	196

Активированный уголь, полученный из суспензии гидролизованного лигнина, имеет большую площадь удельной поверхности мезопор 940 м²/г при объеме мезопор 0,36 см³/г и небольшом количестве микропор -0,07 см³/г. Основной вклад (84%) в общий объем пор и площадь удельной поверхности вносят мезопоры.

Таким образом, разработанный способ получения активированного мезопористого угля из суспензий гидролизованного лигнина позволяет получать АУ с высоким выходом 45-50%, высокой адсорбционной активностью по отношению к красителю метиленовому голубому (460-570 мг/г), с кислотной, нейтральной или щелочной поверхностью и удельной поверхностью мезопор 910-1620 м²/г, что обеспечивает высокую его эффективность в адсорбции крупных химических молекул и коллоидных частиц.

Предлагаемый способ может быть положен в основу осуществления в промышленных условиях практически безотходного технологического процесса получения мезопористого АУ из гидролизованного лигнина, который сегодня является многотоннажным отходом гидролизной промышленности.

Источники информации.

1. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер; пер. с нем. Т.Б. Сергеевой; под ред. Т.Г. Плаченова, С.Д. Колосенцева. – Л: Химия, Ленин. отд-ние, 1984. – 215 с.
2. Djeridi, W. High pressure methane adsorption on microporous carbon monoliths prepared by olives stones // Material letters. Vol. 99 (2013). P. 184-187.
3. Molina-Sabio, M. Role of chemical activation in the development of carbon porosity // Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects. Vol. 241 (2004). P. 15-25.
4. Пузий, А.М. Фосфорсодержащие активные угли из кокосового ореха, их получение и структурно-сорбционные свойства / А.М. Пузий, С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук [и др.] // Украинский химический журнал, 2014. С. 93-99.
5. Cristopher, A. Toles Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remedation: process optimization // Chem. Technol. Biotechnol. Vol. 72 (1998). P. 255-263.
6. Gottipati, R. Application of granular activated carbon developed from agricultural waste as a natural gas storage vehicle // IACSIT International Journal of Engineering and Technology, 2012. Vol. 4. № 4. P. 468-470.
7. Aswati Ganesan and etc. Nanoporous Rice husk derived carbon for gas storage and high performance electrochemical energy storage // J. Porous mater. Vol. 21 (2014). P. 839-847.

8. Arash Arami-Niya Comparative study of the textual characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption // *Chemical Engineering Research and Design*. Vol. 89 (2011). P. 657-664.
9. Suhas, P.J.M. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review // *Bioresource Technology*. Vol. 98 (2007). P. 2301-2312.
10. Jun'ichi Hayashi Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation // *Carbon*. Vol. 38 (2000). P. 1873-1878.
11. Gonzales-Serrano, E. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors // *Water Research*. Vol. 38 (2004). P. 3043-3050.
12. Rabinovich, M. Carbon adsorbents from industrial hydrolysis lignin: the USSR/Eastern European experience and its importance for modern biorefineries // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 57 (2016). P. 1008-1024.
13. Заявка RU 93013358/13, МПК С 01 В 31/08; опубл.19.06.1995.
14. Патент RU 2223911, МПК С 01 В 31/08; опубл. 20.02.2004.
15. Патент RU 2362734, МПК С 01 В 31/0; опубл. 27.07.2009.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения активированного мезопористого угля из лигнинсодержащего сырья путем его химической активации ортофосфорной кислотой с последующей термической обработкой при повышенных температурах в два этапа, отмывкой водой, нейтрализацией и сушкой, отличающийся тем, что в качестве лигнинсодержащего сырья используют водную суспензию гидролизного лигнина, содержащую от 40 до 80 мас.% воды, проводят её активационную обработку растворами ортофосфорной кислоты в два этапа в течение 0,2-1 ч с удалением её избытка после каждого этапа фильтрацией при повышенном давлении или вакуумировании, последующую термическую обработку химически активированной суспензии гидролизного лигнина осуществляют последовательно при температурах 200-350°C и 450-550°C в течение 2-5 ч в атмосфере воздуха.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве ортофосфорной кислоты используют её водные растворы с концентрацией 67-75 мас.%.

3. Способ по пп.1-2, отличающийся тем, что для нейтрализации активированного угля и отработанной ортофосфорной кислоты используют водные растворы гидроксида калия.

