



B01D 53/14 (2006.01),

B01D 53/02 (2006.01),

B01D 53/62 (2006.01),

B03D 1/02 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00470**

(22) Data de depozit: **06/07/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2016** BOPI nr. **12/2016**

(41) Data publicării cererii:
29/01/2016 BOPI nr. **1/2016**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR.UZINEI
NR.4, O.P. RĂURENI, C.P.7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(72) Inventatori:
• **DAVID ELENA, STR.I.L.CARAGIALE NR.1,
BL.A 41/1, SC.B, ET.1, AP.3,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**

• **ȘTEFĂNESCU IOAN,
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**YINZHI ZHANG, M. MERCEDES
MAROTO-VALER AND ZHONG TANG,
"MICROPOROUS ACTIVATED CARBON IN
FLY ASH AND THEIR APPLICATION FOR
CO₂", FUEL CHEMISTRY DIVISION THE
ENERGY INSTITUTE AND DEPARTMENT
OF ENERGZ AND GEO-ENVIRONMENTAL
ENGINEERING, THE PENNSYLVANIA
STATE UNIVERSITY, CAP. 49(1), PP.
304-305,2004; US 6126014 (A);
US 20014245931 (A)**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ADSORBANTULUI CARBONIC
DERIVAT DIN CENUȘĂ ȘI ADSORBANTUL CARBONIC
ASTFEL OBTINUT**



1 Inventția se referă la o procedeu de obținere, la costuri reduse, de sorbenți modificați
chimic, prin tratarea chimică, pentru îmbogățirea cu amine a suprafeței oxidate a sorbenților
3 care pot fi apoi folosiți în procese de mari dimensiuni, pentru captarea de CO₂ și reducerea
nivelului de poluare a mediului înconjurător cu acest gaz.

5 Este cunoscut faptul că o sursă majoră de energie o constituie cărbunele fosil.

În ciuda problemelor de mediu, consumul de cărbune este încă în creștere, din cauza
7 lipsei de gaze naturale și a resurselor petroliere. Arderea cărbunelui generează în mare parte
energia electrică și termică. Drept rezultat, cantități uriașe de cenușă sunt generate de cen-
9 tralele termice și electrice. Centralele colectează cenușa în diferite locații, dar există pro-
bleme în a găsi locații adecvate pentru depozitare și neutralizare. O cale importantă de rezol-
11 vare este reciclarea și utilizarea de cenușă ca atare sau în combinație cu alte deșeuri, pentru
obținerea de produși cu valoare energetică ridicată, ce își găsesc aplicații în rentabilizarea
13 proceselor energetice și în depoluarea mediului. De asemenea, utilizarea cu beneficii a
cenușii rezultate de la consumul de cărbune este o cerință importantă în utilizarea eficientă
15 și durabilă a cărbunelui. În prezent, cea mai mare cantitate de cenușă este depozitată la
groapa de gunoi, ceea ce presupune îndiguirea suprafeței, în strânsă legătură cu activitățile
17 de manipulare, transport și eliminare a problemelor grave de mediu ce pot să apară, făcând
această procedură neeconomică și nesustenabilă. Pe de altă parte, cenușa poate fi consi-
19 derată o resursă minerală valoroasă, abundentă și economică, ce poate înlocui materii prime
costisitoare. În cazul în care pot fi găsite utilizări benefice pentru cenușă, producătorii de
21 cenușă sunt capabili de a reduce costurile de eliminare a deșeurilor, care constituie, de
obicei, o parte semnificativă din costul total anual de funcționare a instalațiilor de control al
23 poluării aerului la centralele termice și electrice. Alternative pentru reutilizarea cenușii sunt
legate în general de aplicații pentru obținerea de materiale de construcții și ca material de
25 adaos la realizarea de asfalt, cu un succes însă limitat.

O abordare nouă și promițătoare, pentru a îmbunătăți utilizarea de cenușă, este
27 transformarea într-un material cu capacitate de adsorbție (AC) și de schimb cationic (CEC)
mult mai mare, prin tratament termic și chimic. Astfel, mai multe încercări de a utiliza cenușa
29 zburătoare sunt în prezent în curs de desfășurare, cu accent pe tehnologiile inovative, cum
ar fi producția de fertilizatori pe bază de zeoliți obținuți din aceste deșeuri și, de asemenea,
31 pe producția de sorbenți selectivi pentru a capta CO₂ din emisiile de gaze de ardere emenate
de centrale de putere. De-a lungul timpului, materialele sintetizate artificial au fost utilizate
33 pe scară largă. Compoziția acestor materiale variază cu tipul de materii prime utilizate, pre-
cum și cu tipul de aplicație. În ciuda prezenței lor în piața comercială, acestea sunt de multe
35 ori evitate în utilizarea practică, deoarece acestea au, de cele mai multe ori, prețuri ridicate,
ceea ce determină costuri mari în utilizare. Astfel de limitări inerente în utilizarea de astfel
37 de materiale pot fi rezolvate prin utilizarea de materii prime ieftine, precum deșeurile, și utili-
zarea pentru producere de tehnologii inovative. Deși cenușa de cărbune a fost uneori folosită
39 ca material suport pentru obținerea de diferite materiale, efectele asupra eficienței și randa-
mentului pentru diferite aplicații au fost puțin investigate, și s-au limitat în special la utilizarea
41 directă a cenușii, prin simpla amestecare cu alte materiale, ceea ce a adus multe restricții
și din cauza dificultăților de manipulare.

43 Din lucrarea Yinzhi Zhang, M. Mercedes Maroto-Valer and Zhong Tang
"Microporous activated carbon in fly ash and their application for CO₂", Fuel
45 Chemistry Division The Energy Institute and Department of Energy and Geo-
Environmental Engineering, The Pennsylvania State University, 49(1) pp. 304-305,
47 2004, este cunoscut un procedeu de reducere a emisiilor de CO₂ generate de arderea cărbu-
nilor, prin activarea carbonului nears prin digestie realizată pentru a elimina cenușa din

RO 130831 B1

probe, urmată de concentrarea carbonului nears prin tratare cu un acid (HCl, HF, HNO₃) la 65°C, timp de 4 h, apoi tratat cu HNO₃ 5N, se fierbe 1 h, se spală până la pH 7 și se activează într-un reactor, în condiții izoterme, sub curent de azot, la 850°C, apoi se introduce abur în reactor, timp de 1 h, probele de carbon activat se impregnează cu soluție de metanol-polieterimină, și se usucă în cuptor la 75°C.

De asemenea, se cunoaște, din cererea de brevet **US 6126014 (A)**, o metodă de separare a componentelor de carbon și minerale de cenușă, prin aglomerare cu aer, rezultând un flux mineral substanțial, fără emisii de carbon, și un produs de carbon foarte concentrat, utilizând o hidrocarbură lichidă.

Din cererea de brevet **US 20014245931(A)** se cunoaște o metodă de tratare cu cărbune activ a cenușii contaminate, pentru a neutraliza carbonul activat prin plasarea cenușii într-o moară rotativă și introducerea ozonului.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de sorbenți modificați chimic, ce pot fi utilizați în procese de captare a dioxidului de carbon, pentru reducerea nivelului de poluare a mediului înconjurător cu acest gaz.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că introduce o variantă nouă de utilizare a cenușii rezultate de la arderea de cărbune, aceea de producere a unor materiale adsorbante selective față de anumiți poluanți, rezultați, de asemenea, din procesul de ardere a cărbunilor, precum CO₂, NO_x, VOC și mercur. În prezent, nu se cunoaște, nici în țara noastră și nici în străinătate, să se obțină și să se comercializeze materiale adsorbante selective, obținute din diferite deșeuri periculoase, printre care și cenușa rezultată din combustia cărbunilor fosili. Astfel de produși, dacă sunt disponibili la un preț rezonabil, ar fi benefici atât din punct de vedere al costurilor, cât și al producerii de energie și de protecție a mediului. Din analiza literaturii de specialitate se poate menționa că cercetările legate de utilizarea cenușii pentru aplicații în obținerea de sorbenți selectivi sunt la început, și nu s-au concretizat cu rezultate care să permită o transpunere la scară și o comercializare. În studiile și cercetările efectuate pe plan mondial au fost investigați noi sorbenți selectivi pentru captarea CO₂.

În mod evident, utilizarea carbonului nears, conținut în cenușă, ca suport pentru obținerea de sorbenți selectivi față de CO₂ și alți poluanți va oferi pentru aceste deșeuri o strategie unică și absolut nouă de reciclare și de reducere a emisiilor de CO₂ și, în același timp, va crește eficiența energetică a instalațiilor de producere de energie bazate pe combustibili fosili, prin calea nouă de valorificare a produșilor secundari rezultați din procesul de ardere.

Pe de altă parte, concentrația de CO₂ din atmosferă este legată, în mare parte, și de arderea combustibililor fosili pentru generarea de energie electrică și termică. Captarea de CO₂ din gazele de ardere este un proces esențial pentru managementul emisiilor de CO₂ în mediul înconjurător.

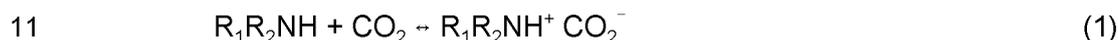
Tehnologiile actuale pentru captarea CO₂ includ: stocarea de CO₂ pe fundul mărilor și oceanelor; formarea de soluții saline de adâncime, formațiuni acvifere; recuperarea și reutilizarea prin diferite procedee. Cu toate acestea, costul curent pentru utilizarea acestor tipuri de tehnologii s-a dovedit a fi prea mare. În consecință, reducerea costurilor de captare a CO₂ este un pas critic în programul general de management al carbonului. Adsorbția fizică și chimică a CO₂ poate fi obținută prin utilizarea de solvenți, tehnici criogenice, membrane, și sorbenți solizi selectivi. Aplicarea pe scară largă a fiecăreia dintre aceste tehnologii este consumatoare de energie atunci când este utilizată la captarea CO₂ din fluxuri diluate, cum ar fi gazele de ardere, care constă din maximum 15% vol CO₂.

1 *Sisteme de ardere a cărbunelui*

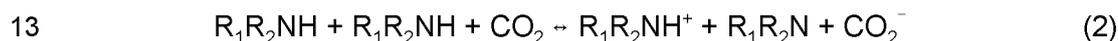
3 Sistemele de captare cu ajutorul solvenților, cum sunt aminele, sunt cele mai eficiente
 5 energetic, dar sunt consumatoare de energie din cauza cantității mari de solvenți necesară
 7 în aceste sisteme, și a pierderilor datorate evaporării. De asemenea, este nevoie de o
 cantitate de apă excesivă din cauza problemelor de coroziune și debitului de aer cerut prin
 utilizarea de monoetanolamină (MEA), dietanolamină (DEA) sau metildietanolamină (MDEA)

9 în aceste sisteme apoase, utilizate pentru captarea de CO₂.
 Secvența reacțiilor propuse pentru utilizarea de amine primare, secundare, și
 alcanolamine terțiare cu dizolvarea de CO₂ sunt prezentate mai jos.

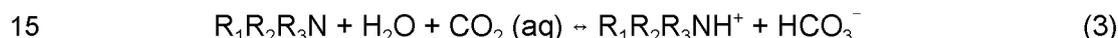
Formarea ionilor zwitterion:



Formarea carbamatului de amină:



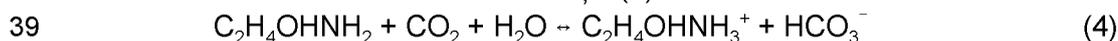
Protonarea aminei:



17 Sorbenții cu suprafața tratată cu amine ar trebui să aibă reacții similare între CO₂ din
 aer, vapori de apă și gruparea funcțională aminică de pe suprafața lor. Prin urmare, aceste
 19 tipuri de sorbenți pot fi folosiți pentru captarea de CO₂ din diferite surse. În consecință, dez-
 voltarea de sorbenți îmbogățiti în amine devine economică atunci când sursa de carbon o
 constituie un deșeu, precum fracția de carbon nears, din cenușa zburătoare.

21 Separarea și captarea de CO₂ au fost identificate ca subiecte prioritare de cercetare
 în cadrul departamentelor de producere energie (DOE) la nivel global. Costurile de separare
 23 și de captare, incluzând comprimarea la presiunea necesară pentru etapa de sechestrare,
 s-au estimat la circa trei sferturi din totalul costurilor sechestrării geologice sau pe fundul
 25 oceanului. O îmbunătățire a metodelor de separare și captare de CO₂ va reduce costul total
 necesar pentru sechestrare.

27 Cele mai probabile opțiuni pentru separarea și captarea CO₂-lui includ absorbția
 chimică, adsorbția fizică și chimică, distilarea la temperatură scăzută, separarea prin mem-
 29 brane, mineralizare/biomineralizare și vegetația. Procesul de absorbție a CO₂ utilizând soluție
 apoasă de amină a fost folosit pentru îndepărtarea CO₂ din fluxuri de gaze în anumite indus-
 31 trii. Acest proces, bazat pe principiile de absorbție chimică a CO₂ prin monoetanolamine (MEA)
 sau dietanolamină (DEA), este o tehnică potențială pentru captarea emisiilor de gaze cu
 33 efect de seră din gaze de ardere. Striparea chimică umedă a CO₂ implică una sau mai multe
 reacții chimice reversibile între CO₂ și o altă substanță, precum MEA, pentru a produce o
 35 specie lichidă, cum ar fi un carbonat. După încălzire, carbonatul (izolat de fluxul de alimen-
 tare cu CO₂) se descompune în CO₂ liber, cu regenerarea aminei inițiale, care poate să reac-
 37 ționeze din nou cu cantități suplimentare de CO₂ din fluxul inițial. Un exemplu de proces cu
 monoetanol amină este dat de reacția (4):



41 De obicei, aceste amine, MEA și DEA, sunt utilizate sub formă de soluții apoase de
 25...30 procente în greutate. Soluția de amină este introdusă prin partea de sus a unui turn
 de absorbție, în timp ce fluxul de gaz cu conținut de CO₂ este introdus prin partea de jos a
 43 turnului. În timpul contactului cu fluxul de gaz cu conținut de CO₂, soluția de amină absoarbe
 chimic dioxidul de carbon din curentul gazos. Desorbția de dioxid de carbon se realizează
 45 printr-un proces de regenerare termică. Dioxidul de carbon și apa se separă de amină, apa
 este separată prin condensarea vaporilor de apă într-un schimbător de căldură, iar CO₂ - sub
 47 formă de gaz. După regenerare, soluția de amină este retrimisă înapoi în turnul de absorbție,
 pentru absorbție de dioxid de carbon. Captarea dioxidului de carbon și regenerarea în modul
 49 descris mai sus necesită temperaturi ridicate sau vid înaintat.

RO 130831 B1

Recent, mai multe tipuri de sorbenți solizi au fost utilizați pentru a elimina dioxidul de carbon din spații închise. Importante considerații includ capacitatea de a regenera adsorbantul și ușurința cu care se realizează această regenerare. Au fost făcute eforturi de a adsorbi reversibil CO ₂ pe un gel de silice modificat cu o amină. Brevetul corespunzător referinței descrie o metodă de obținere a unui adsorbant CO ₂ prin tratarea unui cărbune activ cu o soluție alcoolică de amină, precum MEA. Acesta subliniază utilizarea reacției între CO ₂ gaz și un solid îmbogățit în amină, precum și metoda chimică de stripare, care angajează MEA pentru a separa CO ₂ și a regenera adsorbantul.	1
Această invenție furnizează un procedeu nou de preparare de sorbenți îmbogății în compuși cu afinitate crescută față de CO ₂ (cum sunt aminele), care să depășească cele mai multe dezavantaje din stadiul actual al tehnicii.	3
Invenția prezintă următoarele avantaje:	5
- sorbenții pot adsorbi la temperaturi de peste temperatura mediului ambiant, și cu mult peste 30°C;	7
- adsorbantul produs adsoarbe CO ₂ de la temperatura camerei la 80°C sau chiar 100°C, printr-o combinație a celor două procese fizice și chimice de adsorbție;	9
- procedeul este ieftin deoarece utilizează ca materie primă un deșeu;	11
- regenerarea adsorbantului poate fi realizată într-un mediu anhidru, fie prin încălzire peste 80°C, iar procedeul de regenerare este ieftin;	13
- sorbenții furnizați de acest procedeu sunt stabili termic, pot fi încălziți la temperaturi de peste 100°C, cu o degradare nesemnificativă sau chiar fără degradare;	15
- sorbenții au o durată de viață de utilizare mai mare, și sunt obținuți la costuri reduse.	17
În continuare este prezentat modul de realizare a invenției utilizând exemple de realizare a invenției.	19
Probe de cenușă zburătoare cu conținut ridicat de carbon nears (minimum 6 procente masice) au fost utilizate ca materie primă. Probe cu conținut ridicat de carbon nears, cu denumirea FA01 și FA02, au fost furnizate de la centrale de putere. Proba FA01 a fost generată din arderea huilei pulverizate într-un cazan echipat cu un arzător cu NOx scăzut. Proba FA02 a fost luată de la un carburator care utilizează un cărbune inferior drept combustibil, cum ar fi turba.	21
Probele de cenușă zburătoare au fost cernute utilizând site cu ochiuri (+140) mesh și (-140) mesh. Numai fracțiunea (+140) mesh a fost utilizată în această invenție, pentru că cercetările au arătat că cea mai mare parte a carbonului nears se găsește în particule de cenușă de dimensiuni ≥ 100 μm (ceea ce corespunde la +140 mesh). Din această fracție o cantitate de 3000 g de probă de cenușă (FA01/FA02) a fost dispersată în 6 l de apă, și agitată, pentru a uda proba, și apoi un magnet tip plonjor a fost folosit pentru a recupera componente magnetice. Concentratul rezultat a fost uscat peste noapte, și apoi ponderat, pentru a determina cantitatea de probă obținută. În continuare, carbonul nears din proba de cenușă s-a concentrat într-o procedură în două etape, care a implicat o măcinare și cernere printr-o sită cu ochiuri de 170 mesh. S-au obținut particule de cărbune nears cu dimensiunea ≤ 90 μm (-170 mesh). Particulele de cărbune nears, cu dimensiuni (-170) mesh, au fost curățate utilizând un proces de flotație, cu apa ca mediu lichid. Mai departe, probele au fost supuse la o etapă de digestie acidă, pentru a îndepărta cenușa reziduală din probe și a crește conținutul de carbon nears. 300 g de probă de cărbune obținut după etapa de flotație au fost introduse într-un balon de 4 l, și s-au adăugat 150 ml de H ₃ PO ₄ concentrat (75%) și 2850 ml de apă (7,6% în greutate acid). Balonul a fost încălzit la 80°C și menținut la această temperatură timp de 5 h, în timp ce soluția se agită și apoi se filtrează. Filtratul se spală cu apă distilată până la pH neutru. Proba de carbon nears s-a uscat peste noapte la 110°C. Acestea au fost etichetate ca probe tratate cu acid (FA01-AT și FA02-AT), și au fost utilizate pentru etapa de activare.	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 130831 B1

1 Activarea concentratului de carbon a fost făcută pentru a dezvolta în continuare
suprafața și porozitatea probelor. Circa 100 g probă concentrat de carbon (FA01-AT/FA02-AT)
3 au fost plasate într-un reactor tubular cu încălzire electrică. Proba a fost încălzită cu 10°C/min
la 900°C, sub un flux de N₂ de 30 ml/s. Când s-a atins temperatura dorită, N₂ a fost înlocuit
5 cu un amestec format din 50% abur/50% N₂, pentru un timp de 60 min. După etapa de activare,
amestecul a fost trecut la N₂ pur, și proba a fost răcită la temperatura camerei. Probele
7 corespunzătoare, activate, au fost etichetate ca FA01-AT-S și, respectiv, FA02-AT-S.

Caracteristicile probelor de material carbonic activat sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

11 *Caracteristicile materialului carbonic activat, derivat din cenușă, obținut conform invenției*

Proba	LOI(%)	S _{BET} (m ² /g)	Volum total pori (cm ³ /g)
FA01	116	73	45
FA01-AT	70	76	41
FA01-AT-S	96	354	484
FA02	138	208	265
FA02-AT	72	718	506
FA02-AT-S	96	872	702

19
21 Figura prezintă etapele cheie utilizate în procesul de preparare a unui adsorbant
carbonic îmbogățit cu grupe aminice prin tratament chimic, și derivat din fracția de cărbune
nears, din cenușa zburătoare. Procesul utilizează un tratament chimic simplu, în două etape,
23 al suportului carbonic, în urma căruia rezultă un adsorbant selectiv față de CO₂, eficient,
stabil și regenerabil. O astfel de invenție poate fi aplicată la o multitudine de fluxuri gazoase,
25 precum gaze de ardere, gaze naturale și în alte variate condiții. Invenția angajează grupele
funcționale aminice atașate la substratul suport care face, de asemenea, parte din adsor-
27 bant. Substratul, de asemenea, furnizează amina cu structură integrală și cu o arie de supra-
față ridicată, pentru contactul gaz-solid. Sorbenții sunt produși prin reacții ionice simple, prin
29 care amina este încorporată în substratul carbonic solid, procesul având loc în mediu apos.
Stadiul notat cu **a** în figură include două trepte. Prima treaptă implică un tratament inițial al
31 suprafeței carbonice oxidate **b** cu o soluție apoasă de hidroxid alcalin (NaOH, KOH).
Substratul este oxidat în măsura în care grupele acide carboxil **c** și grupele alcoolice **d** sunt
33 deja prezente pe suprafața suportului carbonic.

35 Tratamentul cu hidroxid **e** facilitează formarea de săruri de metal pe suprafața sub-
stratului. Astfel de săruri metalice includ carboxilați metalici și alcoxizi de metale, și sunt for-
37 mate prin interacțiunea metalului (din componenta hidroxidului) cu acidul carboxilic și frag-
mente de radicali alcoolici. Hidroxizii metalici adecvați includ, dar nu sunt limitați la hidroxizi
ai metalelor alcaline, cum ar fi litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu, și hidroxizi ai metalelor
39 alcalino-pământoase, cum ar fi beriliu, magneziu, calciu, stronțiu, bariu. Concentrațiile hidro-
xidului metalic poate varia de la 0,1 M la 5,0 M. Acești carboxilați și alcoxizi reacționează,
41 la rândul lor, cu o sare cu substituent aminic **f**. Săruri ale aminelor substituite adecvate includ
halogenuri sau numai amine. În general, amina substituită conține una sau mai multe grupe
43 selectate din grupul constând din metil, etil, n-propil, izopropil, n-butyl, izobutyl, t-butyl, alil,
vinil, ciclopentil, ciclohexil, fenil, naftil, și combinații ale acestora. Substratul tratat este apoi
45 uscat prin supunerea substratului la o temperatură suficient de ridicată, și pentru un timp

RO 130831 B1

suficient pentru a evapora solventul în care a fost dizolvată sarea. De exemplu, când apa este utilizată ca solvent pentru sare, menținând substratul la temperaturi peste punctul de fierbere al solventului, de exemplu, 105°C, pentru 1 la 5 h, este un timp suficient. A doua treaptă este tratamentul substratului solid, pregătit în treapta întâi cu o soluție apoasă a unui sări aminice halogenate, sau cu o amină și cu substituenți alchil sau aril. Amina poate fi una primară, secundară, terțiară, aromatică sau amina ciclică. Fragmentele de alchil și aril pentru exemplificare includ, dar nu sunt limitate la metil, etil, propil, și butil, naftil, și fenil. Reacția are loc între atomul de halogen și fragmentul de acid carboxilic și radicalul alcoolic, pentru a forma esterul aminic **g** și fragmente de grupe esterice și aminice **h**.

Grupele funcționale aminice servesc drept stări active pentru adsorbția CO₂. Concentrația adecvată de sare de amină este cuprinsă între 0,01 M și 1,0 M. Produsul final, rezultat din procesul în două etape, este apoi uscat la temperatură ridicată și este gata de utilizare. Ambele etape pot fi efectuate la temperaturi cuprinse între 20°C și 105°C. Timpul de reacție variază de la 1 la 24 h, în funcție de temperatura utilizată. Suportul utilizat poate include și alte substraturi cu suprafața oxidată, cum ar fi site moleculare zeolitice, cărbuni activi, silicagel etc., dar acestea sunt mult mai scumpe și suportul devine nerentabil.

Exemple de realizare

Probe de cărbune activate și etichetate ca FA01-AT-S și, respectiv, FA02-AT-S au fost supuse unui tratament chimic după cum urmează:

O suspensie formată din cărbune activat (25%) și apă a fost agitată magnetic la temperatura camerei, timp de 10 min. Cantitatea de cărbune activat în apă poate varia în domeniul 1% la 50%. Apoi s-a adăugat hidroxid de sodiu, urmat de adăugarea de sare aminică hidrocloric 3-cloropropilamină (CPAH), formula chimică [Cl(CH₂)₃NH₂ · HCl], la un raport molar de 2,5:1 (NaOH:CPAH). Această suspensie a fost agitată la temperatura camerei timp de 60 min, și apoi materialul carbonic îmbogățit în amină a fost filtrat și uscat la 105°C, pentru 8 h, și apoi stocat într-un recipient la temperatura camerei. Încărcarea a fost determinată prin cântărirea probei înainte și după tratament, și datele sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Condițiile de reacție pentru tratamentul chimic

Proba (g)	Cantitatea de probă (ml)	Cantitatea de apă (sol.ap%)	NaOH (sol.ap.%)	CPAH CPAH (%)	Încărcare
FA01-AT-S	100	500	2	20	162
FA02-AT-S	100	500	2	20	165
FA01-AT-S	100	500	1	15	113
FA02-AT-S	100	500	1	15	116

Capacitatea de adsorbție a sorbenților produși a fost determinată folosind un analizor termogravimetric. Într-un experiment de adsorbție, 20 mg de probă adsorbant carbonic îmbogățit în amină au fost plasate în analizor, încălzite până la temperatura setată (35°C, 75°C, 100°C și 120°C), în atmosferă de azot la un debit de 100 ml/min, și s-au menținut la această temperatură timp 1 h. Apoi fluxul de N₂ gaz a fost înlocuit cu un amestec de 12% vol CO₂ în N₂, la un debit de 100 ml/min, timp de 1 h, pentru a efectua procesul de adsorbție a CO₂. După etapa de adsorbție, amestecul de gaz de 12% vol CO₂ în N₂ a fost înlocuit cu N₂ pur, la un debit de 100 ml/min, și s-a realizat desorbția. Modificarea greutateii probei de

RO 130831 B1

1 sorbent carbonic a fost înregistrată și a fost utilizată pentru a stabili capacitatea de adsorbție
a CO₂ (în mg CO₂/g sorbent) pentru fiecare probă. Spre deosebire de probele anterior
3 impregnării, cu creșterea temperaturii, capacitatea de adsorbție a CO₂ a crescut și are un
maximum la 100°C, comportament care, probabil, se datorează unui proces de adsorbție
5 chimică. Pentru probele activate și netratate chimic, adsorbția de CO₂ a scăzut cu creșterea
temperaturii, așa cum se așteaptă de la un proces de adsorbție fizică. Capacitatea de
7 adsorbție mai mare, la 75 și 100°C, obținută pentru probele tratate chimic se datorează unei
combinații între un proces de adsorbție fizică, inerent pentru probele netratate, și procesul
9 de chemosorbție dat de grupările amino încărcate în masa de cărbune.

Obținerea de sorbenți selectivi față de CO₂ din cenușă permite gestionarea atât a
11 cenușii stocate în depozitele de deșeuri, cât și a celei rezultate din producția curentă. Crește-
rea fracției de carbon nears în conținutul cenușii, datorită dotării arzătoarelor cu sisteme de
13 reducere a oxizilor de azot NO_x, permite obținerea de sorbenți selectivi față de CO₂, pentru
reutilizare în sectorul energetic, și cu impact pozitiv asupra mediului. Modificarea materialelor
15 adsorbante, obținute prin tratarea chimică, permite să se obțină adsorbanti cu proprietăți
îmbunătățite, cum ar fi capacitatea de adsorbție, în raport cu CO₂. Capacitatea de adsorbție
17 a adsorbantilor tratați cu amine față de CO₂ la temperatură mai ridicată a fost mai mare decât
pentru adsorbanti netratați (de exemplu, de la 4% a crescut la 23,4% pentru temperatura de
19 75°C, și de la 0,38% a crescut până la la 7,8% pentru temperatura de 100°C). Studiile
efectuate la temperaturi diferite au arătat că valoarea capacității de adsorbție față de CO₂ a
21 adsorbentilor tratați a crescut la temperatură mai ridicată, ceea ce face posibilă utilizarea
acestora în procesele de captare a CO₂ din gazele de ardere care sunt evacuate la
23 temperatura de până la 150°C, sau în alte procese de separare solid-gaz.

RO 130831 B1

Revendicări

1

1. Procedeu de obținere a unui adsorbant carbonic derivat din cenușă, **caracterizat prin aceea că se separă fracția de carbon nears din cenușă, prin sitare, apoi fracția cu dimensiuni mai mari de 0,105 mm se supune unui proces de separare magnetică, pentru îndepărtarea componentelor metalice magnetice, concentratul fiind apoi măcinat și sitat, particulele cu cărbune nears cu dimensiunea mai mică de 0,088 mm fiind purificate printr-un proces de flotație, utilizând ca mediu lichid apa, carbonul nears supunându-se unui proces de digestie acidă, utilizând H_3PO_4 , 75% concentrație, urmat de filtrare și spălare până la un pH neutru, urmând apoi etapa de activare cu abur și azot la $900^\circ C$, materialul carbonic rezultat fiind apoi tratat chimic cu hidroxizi alcalini și sare de amină halogenată.**

3

5

7

9

11

2. Adsorbant carbonic derivat din cenușă, obținut conform procedurii de la revendicarea 1, pentru captarea dioxidului de carbon, **caracterizat prin aceea că are un volum total de pori cu valori cuprinse în intervalul $0,484...0,702\text{ cm}^3/g$, aria suprafeței BET cu valori cuprinse în intervalul $354...842\text{ m}^2/g$ și o capacitate de adsorbție determinată la temperatura de $35^\circ C$ și la presiunea atmosferică cuprinsă în intervalul 4,05...4,58 procente masice, și care, după tratamentul chimic, conține grupări funcționale formate din grupări amino, cu capacitate de adsorbție față de dioxidul de carbon în intervalul 5,7...7,8 procente masice, la temperatura de adsorbție de $100^\circ C$ și la presiunea atmosferică, cantitatea de grupări funcționale fiind cuprinsă în intervalul 1...30 procente în greutate.**

13

15

17

19

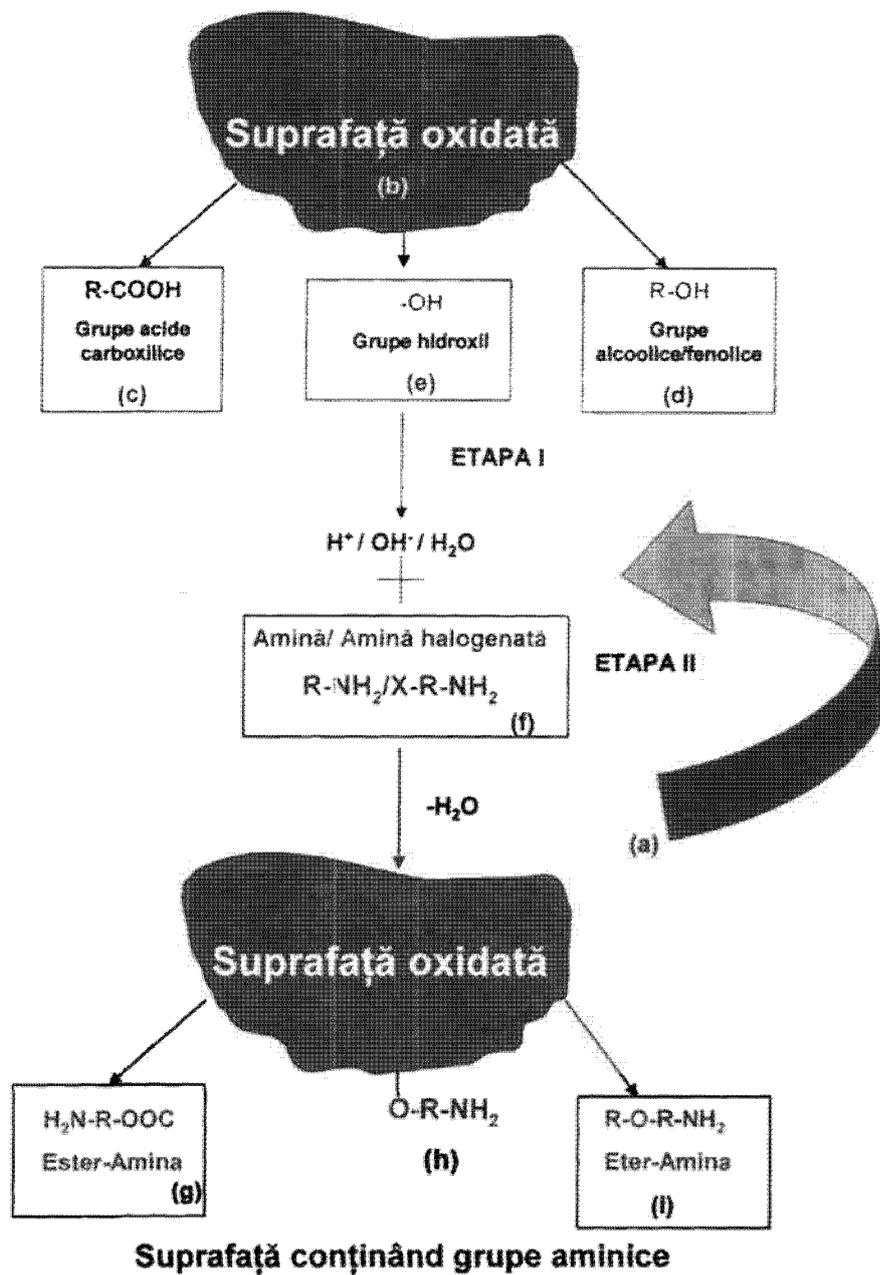
(51) Int.Cl.

B01D 53/14 (2006.01),

B01D 53/02 (2006.01),

B01D 53/62 (2006.01),

B03D 1/02 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 592/2016