



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00840

(22) Data de depozit: 29/12/2022

(41) Data publicării cererii:
28/04/2023 BOPI nr. 4/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5,
BL.D 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• CONSTANTINESCU-ARUXANDEI DIANA,
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.297, BL.15A, SC.A,
AP.5, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• POPA DARIA GABRIELA,
STR. BISTRIȚEI, NR.2, PLOIEȘTI, PH, RO;
• MIHĂILĂ ELIZA GABRIELA,
BD.RÂMNICU SĂRAT, NR.6, BL.21B, SC.A,
ET.7, AP.45, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) ADSORBENT FLUIDIZABIL PENTRU BIOXID DE CARBON ȘI
PROCEDEU DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de adsorbent fluidizabil pentru CO₂ pe bază de coji de ouă și diatomită destinată fixării eco - eficiente a CO₂ în diferite amestecuri gazoase, în special gaze de eșapament, și la un procedeu de obținere a adsorbentului. Compoziția de adsorbent conform invenției este constituită din 90,2...92,1 grame de oxid de Ca provenit din carbonatul de Ca existent în cojile de ouă, 7,4...8,3 grame de diatomită și apă reziduală până la 100 grame. Procedeu de obținere conform invenției constă în spălarea cu jet de apă a cojilor de ouă pentru îndepărtarea urmelor de

albuș și gălbenuș, adăugarea peste cojile de ouă a diatomitei într-un raport de 160, 7...164,1 grame coji de ouă spălate la 7,4...8,3 grame particule de diatomită cu dimensiunea particulelor de cel puțin 20 μm, urmată de măcinarea și omogenizarea amestecului într-o moară cu bile, timp de 5 minute la 150 rot/min., urmată de calcinarea amestecului la temperatura de 750°C într-un cuptor rotativ cu viteza de oscilație de 1 oscilație/min. și la un timp de retenție mediu de 100 minute.

Revendicări: 3



ADSORBENT FLUIDIZABIL PENTRU BIOXID DE CARBON ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

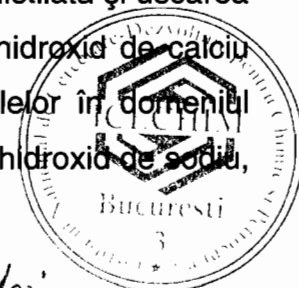
Prezenta invenție se referă la o compoziție de adsorbent fluidizabil pentru bioxid de carbon pe bază de coji de ouă și diatomită, destinată fixării eco-eficiente a bioxidului de carbon din diferite amestecuri gazoase, în special gaze de eșapament, ca și la procedeu de obținere a acestui adsorbent fluidizabil.

Sunt cunoscute diferite tipuri de adsorbenți pentru CO₂ pe bază de coji de ouă. Utilizarea cojilor de ouă ca adsorbenți pentru CO₂ reduce impactul pe care acest subprodus al industriei alimentare îl are asupra mediului (Baláz et al., 2021). În același timp, adsorbenții pentru CO₂ pe bază de coji de ouă valorifică superior porozitatea ridicată a acestora (Salaudeen et al., 2019). În cojile de ouă, carbonatul de calciu este prezent sub formă de microcristale de calcit, precipitate în nodurile unei matrici glicoproteice (Le Roy et al., 2021). Calcinarea pentru obținerea oxidului de calciu și utilizarea ca adsorbent (inclusiv după hidratare) menține și chiar amplifică acest tip de porozitate a structurii minerale (Awogbemi et al., 2020).

Pentru a optimiza structura poroasă a oxidului de calciu care favorizează reacția de carbonatare brevetul SUA 7678351 B2 descrie un procedeu de producere a unui adsorbent pe bază de coji de ouă, care implică pretratarea cojilor de ouă cu acid acetic, de concentrații variabile, între 1 M și 10 M, urmată de calcinarea cojilor de ouă în prezență de vapori de apă și în atmosferă protectoare de azot. Dezavantajul procedurii de mai sus este că triplează amprenta de carbon a oxidului de calciu format din carbonat de calciu. În mod obișnuit aceasta este de 0,785 tone CO₂ la 1 tonă de oxid de calciu (conform stoichiometriei reacției de descompunere, 56 kg de oxid de calciu și 44 kg bioxid de carbon). Prin conversia carbonatului în acetat de calciu și descompunerea în acetat amprenta de carbon crește de trei ori, pentru că sunt trei moli CO₂ produși pentru 1 mol de oxid de calciu.

Brevetul RO 133975 B1 protejează un procedeu de obținere a unei nanopulberi de hidroxid de calciu din coji de ouă. Procedeu conform invenției constă în spălarea cojilor de ouă pentru îndepărtarea conținutului organic de albuș și gălbenuș, dizolvarea cojilor de ouă în soluție de HCl 8...15%, filtrarea soluției, tratarea soluției rezultate cu o soluție de hidroxid de sodiu 10...15 M, din care precipită hidroxidul de sodiu sub formă de precipitat alb, filtrarea precipitatului, spălarea precipitatului cu apă distilată și uscarea la etuvă la 100...150°C, timp de 1...4 h, rezultând nanopulberile de hidroxid de calciu având un conținut de CaO de 96...99% și o dimensiune a particulelor în domeniul 0,01...0,1 μm. Dezavantajul acestui procedeu este faptul că utilizează hidroxid de sodiu,

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2022 0840
Data depozit 2.9.12. 2022



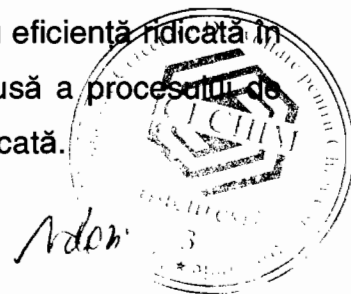
compus care are o amprentă de carbon ridicată, de 1,59 tone CO₂ per tonă de produs (Hong et al., 2014). De asemenea, un alt dezavantaj este determinat de potențarea toxicității hidroxidului de calciu datorită formei de nanoparticule separate, care are o biodisponibilitate mai ridicată – și implicit, o toxicitate mai ridicată (Mohamed, 2021).

Cererea de brevet BR 102019018675 A2 prezintă un proces de producere hidroxid de calciu din coji de ouă asemănător cu cel din Brevetul RO 133975 B1, care implică dizolvarea cojilor de ouă într-o soluție de acid clorhidric, urmată de precipitarea clorurii de calciu cu o soluție de hidroxid de sodiu. Procedeu are același dezavantaj ca și precedentul - o amprentă de carbon ridicată.

Cererea de brevet RO135814 A0 se referă la un procedeu de obținere a unei compoziții de adsorbent pentru bioxid de carbon pe bază de calciu poros produs din coji de ouă. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: spălarea cojilor de ouă pentru îndepărtarea conținutului organic, adăugarea de clorură de colină, măcinarea amestecului, adăugarea de soluții concentrate de acid clorhidric, lactic sau formic, în raport stoichiometric, sinteza în câmp de microunde a solventului eutectic format între sărurile de calciu ale acizilor clorhidric, lactic sau formic și clorura de colină și uscarea solventului eutectic format, rezultând o compoziție cu eficiență ridicată în fixarea bioxidului de carbon din diferite amestecuri gazoase. Compoziția are o amprentă de carbon redusă comparativ cu alte compoziții, dar prezintă dezavantajul unei vâscozități ridicate, care determină o pierdere de presiune ridicată. O astfel de pierdere de presiune în cursul procesului de adsorbție nu este convenabilă pentru utilizarea acestei compoziții ca material filtrant pe sistemul de evacuare a motoarelor cu ardere internă.

Pentru filtrele de pe sistemul de evacuare a motoarelor cu ardere internă sunt necesari adsorbenți pulbere. Adsorbenții pulbere dezvoltați până în prezent au și dezavantajul de a nu avea caracteristici optime pentru fluidizare. Fluidizarea este necesară pentru a permite un contact cât mai avansat al gazelor de ardere (cu conținut de CO₂) cu materialul adsorbant în care are loc reacția de fixare. Fluidizarea necesită o structură (nano)poroasă, cu o suprafață specifică mare a particulelor fluidizate. De asemenea, fluidizarea necesită o rezistență mecanică ridicată și o friabilitate redusă a particulelor fluidizate, datorită frecvențelor coliziuni între particule și ale particulelor cu pereții incintei în care se realizează fluidizarea.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a obține o compoziție nanoporoasă pe bază de calciu de calciu produs din coji de ouă, cu eficiență ridicată în absorbția de CO₂, care să aibă o amprentă de carbon relativ redusă a procesului de producere și, care, în același timp să aibă o rezistență mecanică ridicată.



Compoziția, conform invenției, este alcătuită din următoarele componente: 90,2 - 92,1 grame oxid de calciu, provenit din carbonatul de calciu existent în cojile de ouă, cu o suprafață specifică de 1,4 m²/g, 7,4 – 8,3 grame de diatomită cu dimensiunea de cel puțin 20 μm și o suprafață specifică de cel puțin 35 m²/g și apă reziduală până la 100 grame.

Procedul de obținere a compoziției de mai sus este alcătuit din următoarele etape:

- Spălarea cu jet de apă a cojilor de ouă pentru îndepărtarea urmelor de albuș și gălbenuș;
- Adăugarea peste cojile de ouă a diatomitei, în raport de 160,7 – 164,1 grame coji de ouă spălate la 7,4 – 8,3 grame particule de diatomită cu dimensiunea de cel puțin 20μm și o suprafață specifică de cel puțin 35 m²/g;
- Omogenizare și măcinare într-o moară cu bile, timp de 5 min la 150 rotații pe minut;
- Calcinarea la 750°C timp de într-un cuptor rotativ operat cu viteza de 1 oscilație pe minut și la un timp de retenție mediu de 100 min.

Particule de diatomită cu dimensiunea de cel puțin 20 μm și o suprafață specifică de cel puțin 35 m²/g se obțin conform următorului procedeu:

- ✓ Extragerea diatomitei din carieră și transportul ei pentru procesare;
- ✓ Fragmentarea diatomitei prin concasare, până la dimensiuni centimetrice;
- ✓ Măcinarea diatomitei într-o moară cu rotor până la dimensiuni cuprinse între 100 și 150 μm și separarea nisipului și a argilei prin granoclasare;
- ✓ Măcinarea finală într-o instalație de micronizare cu jet de gaz;
- ✓ Separarea pneumatică a fracțiilor de diatomită cu dimensiuni de peste 20 μm, de pulberea de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm și colectarea acestora separat.

Compoziția și procedul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Creșterea porozității, a flotabilității și a capacității de fluidizare, datorită suportului de diatomită;
- Creșterea rezistenței mecanice și reducerea friabilității datorită fixării nanoparticulelor de oxid de calciu în rețeaua nanoporoasă de diatomită.
- O amprentă de carbon redusă, datorită unor consumuri de energie reduse;
- O toxicitate redusă a amestecului, pentru că fixarea CO₂ este favorizată de o macrostructură care este nanoporoasă și nu de nanoparticule care sunt libere și potențial dăunătoare.

În continuare se prezintă exemple de realizare care ilustrează invenția fără a limita domeniul de aplicare.



Exemplu 1. Se iau coji de ouă rezultate de la incubatoarele de pui de găină și se spală cu jet de apă pentru îndepărtarea urmelor de albuș și gălbenuș. Se cântăresc cu precizie 1607 grame de coji de ouă rezultate de la incubatoarele de pui de găină și se trec în toba de oțel unei mori cu bile împreună cu 100 bile de agat, cu o masă totală de 1500 grame. Peste cojile de ouă și bilele de agat se adaugă 8,3 grame particule de diatomită cu dimensiunea de cel puțin 20 μm și o suprafață specifică de cel puțin 35 m^2/g . Se macină amestecul de coji de ouă – diatomită timp de 5 min, într-o moară cu bile (de ex. Retsch TM300, Verder Scientific, Haan, Germania). Moara cu bile este operată la 150 rotații pe minut.

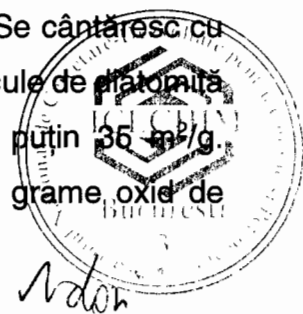
Amestecul de coji de ouă – diatomită se trece într-un cuptor rotativ de laborator (de ex. Carbolite Gero TSO1 11/1000, Verder Scientific, Haan), operat cu viteza de 1 oscilație pe minut, care duce la un timp de retenție mediu de 100 min.

Compoziția rezultată este alcătuită din următoarele componente: 90,2 grame oxid de calciu, provenit din carbonatul de calciu existent în cojile de ouă, cu o suprafață specifică de 1,4 m^2/g , 8,3 grame de diatomită cu dimensiunea de cel puțin 20 μm și o suprafață specifică de cel puțin 35 m^2/g și apă reziduală până la 100 grame.

Particule de diatomită cu dimensiunea de cel puțin 20 μm și o suprafață specifică de cel puțin 35 m^2/g au fost obținute după cum urmează.

Se extrage diatomita din carieră și se transportă pentru procesare, Se fragmentează diatomita prin concasare (de ex. într-un concasor BB300, Verder Scientific, Haan) până la dimensiuni centimetrice. Se continuă măcinarea diatomitei, prin utilizarea unei mori cu rotor (ca de ex. Retsch SK300, Verder Scientific, Haan), până la dimensiuni cuprinse între 100 și 150 μm . Se separă diatomita de nisip și de argilă prin granoclasare în curent de aer (de ex. într-o mașină de sitare cu jet de aer AS 200 jet Verder Scientific, Haan).. Diatomita uscată se macină până la 20 μm prin micronizare într-o moară cu jet de gaz (ca de ex. Pilot mill – 2, FPS, Como, Italia). Se separă pneumatic fracțiile de diatomită cu dimensiuni de peste 20 μm , de pulberea de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm (de ex. într-o mașină de sitare cu jet de aer AS 200 jet Verder Scientific, Haan) Se colectează separat fracția de 20 μm , care se utilizează pentru fluidizarea pulberii adsorbentă de CO_2 .

Exemplu 2. Se lucrează ca în Exemplul 1 cu următoarele diferențe. Se folosesc coji de ouă din industria alimentară (de la producerea pulberii de ouă). Se cântăresc cu precizie 1641 grame de coji de ouă, care se amestecă cu 7,4 grame particule de diatomită cu dimensiunea de cel puțin 20 μm și o suprafață specifică de cel puțin 35 m^2/g . Compoziția rezultată este alcătuită din următoarele componente: 92,1 grame oxid de



calciu, provenit din carbonatul de calciu existent în cojile de ouă, cu o suprafață specifică de 1,4 m²/g, 7,4 grame de diatomită cu dimensiunea de cel puțin 20 μm și o suprafață specifică de cel puțin 35 m²/g și apă reziduală până la 100 grame.

Fișă bibliografică

- Awogbemi, O., Inambao, F., & Onuh, E. I. (2020). Modification and characterization of chicken eggshell for possible catalytic applications. *Heliyon*, 6(10), e05283. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05283>
- Baláz, M., Boldyreva, E. V., Rybin, D., Pavlović, S., Rodríguez-Padrón, D., Mudrinić, T., & Luque, R. (2021). State-of-the-Art of Eggshell Waste in Materials Science: Recent Advances in Catalysis, Pharmaceutical Applications, and Mechanochemistry [Review]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8(1522). <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.612567>
- Hong, J., Chen, W., Wang, Y., Xu, C., & Xu, X. (2014). Life cycle assessment of caustic soda production: a case study in China. *Journal of Cleaner Production*, 66, 113-120. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.009>
- Le Roy, N., Stapane, L., Gautron, J., & Hincke, M. T. (2021). Evolution of the Avian Eggshell Biomineralization Protein Toolkit – New Insights From Multi-Omics [Review]. *Frontiers in Genetics*, 12(680). <https://doi.org/10.3389/fgene.2021.672433>
- Mohamed, H. R. H. (2021). Induction of genotoxicity and differential alterations of p53 and inflammatory cytokines expression by acute oral exposure to bulk-or nano-calcium hydroxide particles in mice" Genotoxicity of normal-and nano-calcium hydroxide". *Toxicology Mechanisms and Methods*, 31(3), 169-181.
- Salaudeen, S. A., Al-Salem, S. M., Heidari, M., Acharya, B., & Dutta, A. (2019). Eggshell as a carbon dioxide sorbent: Kinetics of the calcination and carbonation reactions. *Energy & Fuels*, 33(5), 4474-4486.



Revendicări

1. Compoziție, conform invenției, **caracterizată prin aceea că** este alcătuită din următoarele componente: 90,2 - 92,1 grame oxid de calciu, provenit din carbonatul de calciu existent în cojile de ouă, cu o suprafață specifică de 1,4 m²/g, 7,4 – 8,3 grame de diatomită cu dimensiunea de cel puțin 20 μm și o suprafață specifică de cel puțin 35 m²/g și apă reziduală până la 100 grame.
2. Procedeu de obținere a compoziției conform invenției **caracterizat prin aceea că** este alcătuit din următoarele etape: spălarea cu jet de apă a cojilor de ouă pentru îndepărtarea urmelor de albuș și gălbenuș; adăugarea peste cojile de ouă a diatomitei, în raport de 160,7 – 164,1 grame coji de ouă spălate la 7,4 – 8,3 grame particule de diatomită cu dimensiunea de cel puțin 20μm și o suprafață specifică de cel puțin 35 m²/g; omogenizare și măcinare într-o moară cu bile, timp de 5 min la 150 rotații pe minut; calcinarea la 750°C timp de într-un cuptor rotativ operat cu viteza de 1 oscilație pe minut și la un timp de retenție mediu de 100 min.
3. Procedeu de obținere a compoziției conform revendicării 2 **caracterizat prin aceea că** particule de diatomită cu dimensiunea de cel puțin 20 μm și o suprafață specifică de cel puțin 35 m²/g se obțin conform următorului procedeu: extragerea diatomitei din carieră și transportul ei pentru procesare; fragmentarea diatomitei prin concasare, până la dimensiuni centimetrice; măcinarea diatomitei într-o moară cu rotor până la dimensiuni cuprinse între 100 și 150 μm și separarea nisipului și a argilei prin granoclasare; măcinarea finală într-o instalație de micronizare cu jet de gaz; separarea pneumatică a fracțiilor de diatomită cu dimensiuni de peste 20 μm, de pulberea de diatomită cu dimensiuni mai mici de 20 μm și colectarea acestora separat.

