



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **146426**

(13) **U**

(51) МПК

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C01B 32/30 (2017.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **а 2020 04412**

(22) Дата подання заявки: **15.07.2020**

(24) Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: **25.02.2021**

(46) Публікація відомостей
про державну
реєстрацію: **24.02.2021, Бюл.№ 8**

(72) Винахідник(и):

**Сич Наталія Володимирівна (UA),
Вікарчук Валентина Михайлівна (UA),
Циба Микола Миколайович (UA),
Піддубна Ольга Іванівна (UA),
Пузій Олександр Михайлович (UA)**

(73) Володілець (володільці):

**ІНСТИТУТ СОРЕБЦІЇ ТА ПРОБЛЕМ
ЕНДОЕКОЛОГІЇ НАН УКРАЇНИ,
вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ, 03164
(UA)**

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВОГО ЕНТЕРОСОРЕБЕНТУ ІЗ КАВОВОГО ЗАЛИШКУ

(57) Реферат:

Спосіб одержання вуглецевого ентеросорбенту із кавового залишку включає його термічну обробку активуючою сумішшю водяна пара:азот. Процесу термічної обробки передуює обробка вихідної сировини знежирюючим екстрагуючим агентом, висушування залишку кавової гущі при температурі 80-90 °С. Термічну обробку активуючою сумішшю водяна пара:азот проводять при температурі 775-825 °С протягом 1 години.

UA 146426 U

Корисна модель належить до виробництва активованого вугілля для ентеросорбції. Одним із важливих напрямків сучасних сорбційних технологій є ефективне використання відтворюваних джерел сировини, целюлозовмісних відходів сільського господарства та харчової промисловості для одержання цінних продуктів і вирішення екологічних проблем.

Кава - широко розповсюджена сільськогосподарська культура харчового призначення, що переробляється в усьому світі, у тому числі і в Україні. Із 1 т кавових зерен зазвичай одержують всього 0,33-0,37 т порошку розчинної кави, при цьому утворюється більш ніж 0,5 т відходів, більшу частину яких складає кавовий шлам. Таким чином, на окремо взятому підприємстві, що виробляє розчинну каву, утворюється в середньому біля 10-20 тис. т в рік кавового шламу.

В наш час пропонується ряд технологій переробки кавового шламу в сорбційні матеріали, які включають його імпрегнування водними розчинами активаторів, таких як ортофосфорна кислота [1, 2], сполуки лужних та лужноземельних металів [3-6], наступну карбонізацію й активацію. Однак необхідність видалення цих активаторів із цільового продукту потребує відмивки водою, що в кінцевому рахунку призводить до утворення великої кількості стічних вод, які необхідно очищати. Вказані технології не знайшли широкого використання через жорсткі умови проведення технологічних стадій, значну трудомісткість процесів, суттєві енерговитрати та собівартість продукції.

Відомий спосіб одержання активованого вугілля, який полягає у змішуванні кавового жому, який утворюється в процесі виробництва розчинної кави з конденсованими піролізними смолами, що містять більш ніж 65 % вуглецю, і карбонізованим матеріалом із вмістом вуглецю більше 80 %, грануляції одержаної суміші та висушуванні, проведенні піролізу при нагріванні гранул від 150 до 400 °C з поверненням частини утворюваних піролізних смол на стадію змішування, карбонізації при нагріванні від 400 до 800 °C при поверненні однієї частини карбонізованого матеріалу на стадію змішування і направлення другої частини карбонізованого матеріалу на активацію водяною парою при 800-1000 °C з одержанням цільового продукту, причому змішування компонентів здійснюють таким чином, щоб сумарний вміст вуглецю в гранульованій суміші складав не менше 55 %, при цьому на змішування додатково можуть подавати подрібнене відпрацьоване активоване вугілля [7].

Недоліками такого способу є апаратурна складність та багатостадійність технологічного процесу.

Аналіз наукової та патентної літератури свідчить про ефективність біотехнологічних переробок рослинних відходів із одержанням декількох цінних продуктів: вітамінів, органічних кислот, амінокислот, сорбційних матеріалів, кормової мікробної біомаси. У зв'язку з цим одержання одночасно декількох цінних продуктів із кавового шламу може розглядатися як один із перспективних способів утилізації даного великотоннажного відходу харчової промисловості, що дозволить вирішувати не тільки екологічні проблеми, але й підвищити економічну ефективність виробництва.

Найбільш близьким аналогом за технічною суттю до корисної моделі є спосіб одержання активованого вугілля, яке отримують шляхом проведення хімічної/фізичної активації кавового шламу [8] та ще одного корисного продукту - етилового спирту. Цей спосіб включає застосування двох технологій. Згідно з першою - здійснюють наступні технологічні операції: просочування сировини водним розчином (30, 40 та 50 %-ним) ортофосфорної кислоти протягом 2-х годин під дією ультразвуку для покращення дифузії дегідратаційного агента всередину частинок. Потім висушений при температурі 120 °C впродовж 24 год. матеріал піддають хімічній активації шляхом термічної обробки в циліндричному кварцовому реакторі, поміщеному у трубчасту піч при відповідній температурі протягом 1 години у потоці азоту для запобігання реакції з киснем, після чого з вугілля видаляють залишки кислоти промивкою гарячою водою до нейтрального рН промивної води і сушать одержаний адсорбент при температурі 110 °C впродовж 24 год.

Недоліками такого способу є технологічна складність та багатостадійність процесу, необхідність застосування та відмивки агресивного хімічного активуючого агента, що призводить до утворення стічних вод та погіршує екологію виробництва.

Згідно з ще одним різновидом технології одержання активованого вугілля кавовий залишок піддають фізичній активації сумішшю водяна пара:азот у співвідношенні 1:2 відповідно при трьох температурах 600, 700 та 800 °C впродовж 2 годин.

Недоліками другого варіанту є невисокі показники поруватості структури одержаного сорбційного матеріалу.

Друга технологія включає одержання ще одного корисного продукту - етилового спирту, який утворюється в процесі зброджування та витримки кавового залишку в певних умовах.

Недоліком такої технології є відокремленість процесу від основного способу переробки кавового шламу.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити ефективну комплексну переробку дешевого відходу харчової промисловості - кавового шламу, яка полягає в одержанні одночасно двох цінних продуктів в процесі одного технологічного ланцюжку, а саме: "сирого" екстракту кавової олії та сорбційного матеріалу, а також у вдосконаленні показників його поруватої структури в умовах фізичної активації, що дасть можливість широкого застосування як ентеросорбенту в медичній практиці.

Розроблений для вирішення поставленої задачі спосіб дає можливість одержати технічний результат, що полягає у покращенні показників поруватої структури та скороченні тривалості процесу, тобто підвищенні його ефективності за рахунок проведення попередньої екстракції органічних речовин із кавового залишку та зміни співвідношення компонентів активуючої суміші.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання вуглецевого ентеросорбенту із кавового залишку, що включає його термічну обробку сумішшю водяна пара:азот, згідно з корисною моделлю, процесу термообробки передус обробка вихідної сировини знежирюючим екстрагуючим агентом, далі залишок кавової гущі висушують при температурі 80-90 °С, а термообробку сумішшю водяна пара:азот проводять при температурі 775-825 °С впродовж 1 години при співвідношенні компонентів активуючої суміші 2:1. Як знежирюючий екстрагуючий агент використовують гексан/циклогексан.

Корисна модель дозволяє одержати два кінцевих продукти - сорбційний матеріал із покращеними показниками щодо питомої поверхні та сумарного об'єму пор та "сирій" екстракт кавової олії для потреб косметології та фармацевтичної промисловості. Основні порометричні характеристики ентеросорбента залежно від технологічних параметрів корисної моделі наведені в Таблиці 1.

Відмінною ознакою корисної моделі є проведення попередньої екстракції органічних речовин, таких як ненасичені жирні кислоти, які містяться у кавовому залишку і перешкоджають повноцінному процесу активації сировини, а також співвідношення активуючої суміші водяна пара:азот.

Завдяки вказаним відмінностям вдалося покращити показники поруватої структури кінцевого продукту, зменшити енерговитрати процесу і, як результат, досягти його здешевлення (без використання спеціального технологічного устаткування і реагентів). Спосіб простий і придатний для застосування у промисловості, економічно ефективний і не потребує складного технологічного оснащення.

Корисна модель пояснюється наступними прикладами її виконання.

Приклад 1 (поза межні умови щодо температури активації та співвідношення активуючих компонентів)

50 г кавового залишку засипають в апарат Сокслета і заливають циклогексаном для екстракції органічних речовин, що входять до складу кавової сировини. Колбу для стікаючого із реактора розчинника поміщають у водяну баню, нагріту до температури 90 °С. Екстракцію проводять до повного знебарвлення стікаючого розчинника. Після екстракції кавовий залишок висушують при температурі 80 °С, поміщають у кварцовий реактор, який вставляють у нагріту піч, та активують упродовж 15 хвилин сумішшю водяна пара:азот із співвідношенням компонентів 1:1 при температурі 750 °С. Одержують активований продукт, характеристики якого приведено в Таблиці 1.

Приклад 2

50 г кавового залишку засипають в апарат Сокслета і заливають гексаном для екстракції органічних речовин, що входять до складу кавової сировини. Колбу для стікаючого із реактора розчинника поміщають у водяну баню, нагріту до температури 90 °С. Екстракцію проводять до повного знебарвлення стікаючого розчинника. Після екстракції кавовий залишок висушують при температурі 80 °С, поміщають у кварцовий реактор, який вставляють у нагріту піч, та активують упродовж 30 хвилин сумішшю водяна пара:азот із співвідношенням компонентів 2:1 при температурі 775 °С. Одержують активований продукт, характеристики якого приведено в Таблиці 1.

Приклад 3

50 г кавового залишку засипають в апарат Сокслета і заливають циклогексаном для екстракції органічних речовин, що входять до складу кавової сировини. Колбу для стікаючого із реактора розчинника поміщають у водяну баню, нагріту до температури 90 °С. Екстракцію проводять до повного знебарвлення стікаючого розчинника. Після екстракції кавовий залишок висушують при температурі 80 °С, поміщають у кварцовий реактор, який вставляють у нагріту піч, та активують упродовж 45 хвилин сумішшю водяна пара:азот із співвідношенням

компонентів 2:1 при температурі 800 °С. Одержують активований продукт, характеристики якого приведено в Таблиці 1.

Приклад 4

50 г кавового залишку засипають в апарат Сокслета і заливають гексаном для екстракції органічних речовин, що входять до складу кавової сировини. Колбу для стікаючого із реактора розчинника поміщають у водяну баню, нагріту до температури 90 °С. Екстракцію проводять до повного знебарвлення стікаючого розчинника. Після екстракції кавовий залишок висушують при температурі 80 °С, поміщають у кварцовий реактор, який вставляють у нагріту піч, та активують упродовж 60 хвилин сумішшю водяна пара:азот із співвідношенням компонентів 2:1 при температурі 825 °С. Одержують активований продукт, характеристики якого приведено в Таблиці 1.

Приклад 5

50 г кавового залишку засипають в апарат Сокслета і заливають циклогексаном для екстракції органічних речовин, що входять до складу кавової сировини. Колбу для стікаючого із реактора розчинника поміщають у водяну баню, нагріту до температури 90 °С. Екстракцію проводять до повного знебарвлення стікаючого розчинника. Після екстракції кавовий залишок висушують при температурі 80 °С, поміщають у кварцовий реактор, який вставляють у нагріту піч, та активують упродовж 30 хвилин сумішшю водяна пара:азот із співвідношенням компонентів 2:1 при температурі 850 °С. Одержують активований продукт, характеристики якого приведено в Таблиці 1.

Приклад 6.

50 г кавового залишку засипають в апарат Сокслета і заливають гексаном для екстракції органічних речовин, що входять до складу кавової сировини. Колбу для стікаючого із реактора розчинника поміщають у водяну баню, нагріту до температури 90 °С. Екстракцію проводять до повного знебарвлення стікаючого розчинника. Після екстракції кавовий залишок висушують при температурі 80 °С, поміщають у кварцовий реактор, який вставляють у нагріту піч, та активують упродовж 30 хвилин сумішшю водяна пара:азот із співвідношенням компонентів 1:1 при температурі 800 °С. Одержують активований продукт, характеристики якого приведено в Таблиці 1.

Приклад 7.

50 г кавового залишку засипають в апарат Сокслета і заливають циклогексаном для екстракції органічних речовин, що входять до складу кавової сировини. Колбу для стікаючого із реактора розчинника поміщають у водяну баню, нагріту до температури 90 °С. Екстракцію проводять до повного знебарвлення стікаючого розчинника. Після екстракції кавовий залишок висушують при температурі 80 °С, поміщають у кварцовий реактор, який вставляють у нагріту піч, та активують упродовж 30 хвилин сумішшю водяна пара:азот із співвідношенням компонентів 3:1 при температурі 800 °С. Одержують активований продукт, характеристики якого приведено в Таблиці 1.

Порівняльний аналіз даних, які стосуються найближчого аналога і корисної моделі (Таблиця 2) показує, що отримані запропонованим способом зразки мають розвинену високу питому поверхню, поверхню мезопор та значний об'єм пор.

Вибір меж температурного діапазону обумовлений тим, що при температурі 750 °С і нижче процес занадто слабкий і ефект активації ще недостатньо відчутний, що не дає змоги досягти необхідних величин питомої поверхні та сумарного об'єму пор. При температурі ж 850 °С відбувається процес часткового вигорання вуглецю і це призводить до падіння питомої поверхні, а відповідно, і об'єму пор.

Оптимальним співвідношенням водяна пара:азот є 2:1. Збільшення вмісту активуючого агенту - водяної пари (3:1) призводить до посилення процесу вигорання сировини, внаслідок чого знижується питома поверхня, зменшується сумарний об'єм пор та відчутними стають втрати вугілля за масою.

В Таблиці 2 представлено порівняльні дані щодо трудомісткості, основних параметрів ведення процесу та характеристик поруваної структури стосовно зразків, одержаних корисною моделлю та способом-найближчим аналогом. Із Таблиці видно, що при застосуванні корисної моделі досягається значний прогрес у зростанні питомої поверхні пор за БЕТ, яка сягає майже 1090 м²/г, що перевищує цей показник у способі-найближчому аналогу майже у 2 рази. При цьому сумарний об'єм пор майже у 3 рази перевищує відповідний показник у способі-найближчому аналогу. Крім того удвічі зменшується тривалість фізичної активації сировини. Все це підтверджує доцільність застосування корисної моделі.

Джерела інформації:

1. M.C. Baquero, L. Giraldo, J C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso and J. M. D. Tascon. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 70 (2003), 779-784.
2. Patent CN 105217629 (A) - 2016-01-06 Preparation method of coffee ground activated carbon. Sun Shuiyu; Ren Jie; Chen Nanwei; Lin Weixiong; Ye Maoyou.
3. L. Hamza, A. Khelifi, M. Trari, A. Addoun. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides Journal of Cleaner Production, 147 (2017), 254-262. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.01.102.
4. Patent KR102027061 (B1) - 2019-11-04. Method for producing activated carbon from coffee waste. Kangmin Chon Jaegwan Shin.
5. Patent CN 102160135 (A) - 2011-08-17. Nanoporous carbon electrodes and supercapacitors formed therefrom. Edward Rufford Thomas, Denisa Jurcakova.
6. Y. Nasruddin, M. Khairul Afdhol, F. Haris, R.A. Amiliana, A. Hanafi, and I. T. Ramadhan. Production of Activated Carbon from Coffee Grounds Using Chemical and Physical Activation Method. Adv. Sci. Lett. 239(6), (2017) 5751-5755. doi: 10.1166/asl.2017.8822
7. Патент RU 2575654 C1 Способ получения активированного угля. Оpubл. 20.02.2016 г. А.В. Пименов, Д.Н. Кузьмин.
8. Nima Fotouhi Tehrani, Javier S. Aznar, Yohannes Kiros Coffee extract residue for production of ethanol and activated carbons. Journal of Cleaner Production 91 (2015) 64-70. – найближчий аналог.

Таблиця 1

Технічні параметри і характеристики поруватої структури вугілля,
отриманого за корисною моделлю

Технологічні параметри способу				Характеристики поруватої структури				
№№ п/п	Температура активації, °C	Тривалість активації, год.	Співвідношення водяна пара:азот	Питома поверхня, S _{БЕТ} , м²/г	Питома поверхня мезопор, м²/г	Сумарний об'єм пор, V _t , см³/г	Об'єм мезопор, V _{ме} , см³/г	Середній радіус пор, R, Å
1	750	0,25	1:1	436	168	0,31	0,19	13,7
2	775	0,50	2:1	689	281	0,55	0,36	14,3
3	800	0,75	2:1	822	328	0,67	0,44	15,2
4	825	1,00	2:1	1089	465	0,87	0,60	16,0
5	850	0,50	2:1	754	318	0,60	0,38	16,4
6	800	0,50	1:1	596	212	0,47	0,30	14,0
7	800	0,50	3:1	708	278	0,56	0,36	14,8

Таблиця 2

Трудомісткість і досягнуті характеристики ентеросорбенту
із лігніно-целюлозної сировини за корисною моделлю і найближчим аналогом

№ п/п	Назва параметра	За корисною моделлю	За найближчим аналогом
1	Кількість основних технологічних операцій	1	1
2	Тривалість активації, год.	1	2
3	Питома поверхня по БЕТ, м²/г	1089	533
4	Питома поверхня мезопор, м²/г	465	-
5	Сумарний об'єм пор, см³/г	0,87	0,29
6	Об'єм мікропор, см³/г	0,27	0,19
7	Об'єм мезопор, см³/г	0,60	-
8	Середній розмір пор, нм	1,6	2,2

1. Спосіб одержання вуглецевого ентеросорбенту із кавового залишку, що включає його термічну обробку активуючою сумішшю водяна пара:азот, який **відрізняється** тим, що процесу

термічної обробки передусь обробка вихідної сировини знежирюючим екстрагуючим агентом, висушування залишку кавової гущі при температурі 80-90 °С, а термічну обробку активуючою сумішшю водяна пара:азот проводять при температурі 775-825 °С протягом 1 години.

5 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що співвідношення компонентів активуючої суміші водяна пара:азот складає 2:1.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як знежирюючий екстрагуючий агент використовують гексан/циклогексан.