



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103274402 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201310219469. X

(22) 申请日 2013. 06. 04

(71) 申请人 成都银鑫新能源有限公司

地址 611730 四川省成都市高新西区天勤路
839 号

(72) 发明人 廖川平

(74) 专利代理机构 成都惠迪专利事务所 51215

代理人 王建国

(51) Int. Cl.

C01B 31/12(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

利用聚乙烯醇制备活性炭的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种以聚乙烯醇为原料制备高比表面积活性炭的方法,属于材料类中的炭素材料领域。本发明利用聚乙烯醇制备活性炭的方法主要是在水溶液中让聚乙烯醇分子掺入到氢氧化钙固体中;过滤分离,得到沉淀,然后将沉淀在高温下煅烧,让聚乙烯醇分子在氢氧化钙分子的隔离下炭化;高温炭化时氢氧化钙分解为氧化钙和水,再用盐酸把氧化钙洗掉,最终得到高比表面积的活性炭材料。本发明制得的活性炭的比表面积大于 3000m²/g。

1. 利用聚乙烯醇制备活性炭的方法,其特征在于:包括如下步骤:
 - a、将聚乙烯醇水溶液与氢氧化钙混匀,过滤,得到沉淀;其中,所述聚乙烯醇的醇解度 $\geq 50\%$;
 - b、将沉淀于 $500 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 $0.5 \sim 5$ 小时,得到混合固体;
 - c、向混合固体中加入盐酸,将氧化钙除去,过滤,得到黑色固体;将黑色固体干燥,得到活性炭。
2. 根据权利要求1所述的利用聚乙烯醇制备活性炭的方法,其特征在于:步骤a中所述聚乙烯醇水溶液与氢氧化钙混匀的方式是先将聚乙烯醇水溶液和氯化钙溶液混匀;再向混合后的溶液中加入氢氧化钠溶液;其中,聚乙烯醇水溶液和氯化钙溶液的按重量比为 $1:1 \sim 10$ 。
3. 根据权利要求2所述的利用聚乙烯醇制备活性炭的方法,其特征在于:所述氯化钙溶液的质量百分浓度为 $5 \sim 40\%$ 。
4. 根据权利要求2或3所述的利用聚乙烯醇制备活性炭的方法,其特征在于:所述氢氧化钠溶液的质量百分浓度为 $5 \sim 40\%$ 。
5. 根据权利要求2~4任意一项所述的利用聚乙烯醇制备活性炭的方法,其特征在于:氢氧化钠与氯化钙的摩尔比为 $2:1$ 。
6. 根据权利要求1~5任意一项所述的利用聚乙烯醇制备活性炭的方法,其特征在于:步骤a中所述聚乙烯醇水溶液的质量百分浓度为 $5 \sim 20\%$ 。
7. 根据权利要求1~6任意一项所述的利用聚乙烯醇制备活性炭的方法,其特征在于:步骤a中聚乙烯醇的醇解度为 $87 \sim 89\%$;优选聚乙烯醇的醇解度为 88% 。
8. 根据权利要求1~7任意一项所述的利用聚乙烯醇制备活性炭的方法,其特征在于:步骤c中过滤得到黑色固体后,加水洗涤黑色固体,直至黑色固体呈中性。
9. 根据权利要求1~8任意一项所述的利用聚乙烯醇制备活性炭的方法,其特征在于:步骤c中干燥方式为烘干,温度为 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

利用聚乙烯醇制备活性炭的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及利用聚乙烯醇制备活性炭的方法,属于材料类中的炭素材料领域。

背景技术

[0002] 活性炭是一种微晶质炭材料,外观黑色,内部空隙结构发达,比表面积大,吸附能力强,具有电子导电性,是一种常用的吸附剂和催化剂。

[0003] 高比表面积活性炭性能优于普通活性炭,具有孔隙分布窄、吸附量大、吸附速度快,容易再生等特点,广泛应用于气体分离、净化领域。高比表面积活性炭也可以作为超级电容器的电极材料,所利用的就是活性炭的高比表面积和电子导电性。作为高效的二次能源,超级电容器正在得到广泛应用。目前超级电容器一般采用活性炭作为电极材料的活性组分。理论上,超级电容器的电容量与活性炭的比表面积成正比;这就对活性炭的比表面积提出了更高的要求。一般将比表面积大于 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭称为高比表面积活性炭。

[0004] 目前国内外主要以石焦油、果壳、竹木或椰壳渣为原料,以 KOH 为活化剂制备高比表面积活性炭。但其比表面积也仅仅在 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 左右。很难达到市场需求。由于采用了碱性极强物质,设备腐蚀严重。

[0005] 生产活性炭最常用的两种方法是气体活化法和化学药品活化法。在气体活化法中,用水蒸气、烟道气或空气等作为活化剂,在高温下与原料炭发生选择性氧化作用,使材料在局部氧化烧蚀过程中转化为活性炭。在化学药品活化法中,用氯化锌、磷酸、氢氧化钾等化学药品作为活化剂,与原料混合以后,再在炭化炉中加热,同时发生炭化和活化反应,最终得到活性炭。

发明内容

[0006] 本发明解决的技术问题是提供一种利用聚乙烯醇制备活性炭的方法。具体是提供一种高比表面积活性炭的制备方法。

[0007] 本发明利用聚乙烯醇制备活性炭的方法,其特征在于:包括如下步骤:

[0008] a、将聚乙烯醇水溶液与氢氧化钙混匀,过滤,得到沉淀;其中,所述聚乙烯醇的醇解度 $\geq 50\%$;

[0009] b、将沉淀于 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.5 \sim 5$ 小时,得到混合固体;

[0010] c、向混合固体中加入盐酸,将氧化钙除去,过滤,得到黑色固体;将黑色固体干燥,得到活性炭。

[0011] 进一步地,由于氢氧化钙微溶于水,为了使聚乙烯醇与氢氧化钙充分混匀,优选如下方式将聚乙烯醇水溶液与氢氧化钙混匀:先将聚乙烯醇水溶液和氯化钙溶液混匀;再向混合后的溶液中加入氢氧化钠溶液;其中,聚乙烯醇水溶液和氯化钙溶液的按重量比为 $1:1 \sim 10$ 。

[0012] 进一步地,浓度过低,形成氢氧化钙的浓度小,几乎全部溶解,同时受到氯化钙的溶解度限制,所以优选所述氯化钙溶液的质量百分浓度为 $5 \sim 40\%$ 。

[0013] 进一步地,浓度过低,形成氢氧化钙的浓度小,几乎全部溶解,同时受到氢氧化钠的溶解度限制,所以优选所述氢氧化钠溶液的质量百分浓度为 5 ~ 40%。

[0014] 进一步地,由于反应中生成氢氧化钙,为了不浪费原料,优选氢氧化钠与氯化钙的摩尔比为 2:1。

[0015] 进一步地,受到聚乙烯醇溶解度的限制,优选步骤 a 中所述聚乙烯醇水溶液的质量百分浓度为 5 ~ 20%。

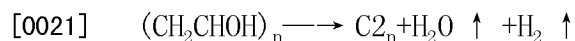
[0016] 本发明所应用的聚乙烯醇原料首先必须能够溶解在水中,配制成水溶液。聚乙烯醇产品在水中的溶解能力与聚乙烯醇的醇解度有关,只有醇解度 $\geq 50\%$ 的聚乙烯醇才有可能溶解在水中,其中仅有醇解度在 87% ~ 89% 的产品水溶性最好。因此,聚乙烯醇的醇解度 $\geq 50\%$,优选聚乙烯醇的醇解度为 87 ~ 89%;更优选聚乙烯醇的醇解度为 88%。

[0017] 醇解度是醇解之后得到的产品中羟基占原有基团的百分比。

[0018] 进一步地,为了除去洗涤过量的盐酸,步骤 c 中过滤得到黑色固体后,加水洗涤黑色固体,直至黑色固体呈中性。

[0019] 进一步地,优选步骤 c 中干燥方式为烘干,温度为 80 ~ 150℃。

[0020] 本发明的基本原理在于,首先让聚乙烯醇在分子层次上分散在氢氧化钙固体中,然后在氢氧化钙分子的隔离下让聚乙烯醇发生炭化反应。反应式可能为



[0022] 同时,在高温下氢氧化钙也会分解为水和氧化钙。由于有氧化钙分子的空间隔离,反应得到的 C_{2n} 分子相互间难以聚拢。最后用盐酸将氧化钙分子除去后,就可以得到比表面积很大的活性炭分子。

[0023] 本发明具有的有益效果:

[0024] 1、本发明以聚乙烯醇为活性炭的碳源,在水溶液中让聚乙烯醇分子掺入到氢氧化钙固体中;过滤,得到沉淀,然后将沉淀在高温下煅烧,再用盐酸把氧化钙洗掉,得到高比表面积的活性炭材料。本发明采用氢氧化钙为活化剂,由于氢氧化钙微溶于水,在本发明中其以沉淀的形式存在,相比于现有技术中采用强碱性的 KOH 为原料,采用氢氧化钙减小了对设备的腐蚀性,而且本发明原料易得,工艺简单。

[0025] 2、本发明洗涤过程中经盐酸洗涤氧化钙得到氯化钙可以循环使用,节约成本。

[0026] 3、本发明制得的活性炭的比表面积大于 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 。

具体实施方式

[0027] 本发明利用聚乙烯醇制备活性炭的方法,其特征在于:包括如下步骤:

[0028] a、将聚乙烯醇水溶液与氢氧化钙混匀,过滤,得到沉淀;其中,所述聚乙烯醇的醇解度 $\geq 50\%$;

[0029] b、将沉淀于 500 ~ 1000℃ 下煅烧 0.5 ~ 5 小时,得到混合固体;

[0030] c、向混合固体中加入盐酸,将氧化钙除去,过滤,得到黑色固体;将黑色固体干燥,得到活性炭。

[0031] 进一步地,由于氢氧化钙微溶于水,为了使聚乙烯醇与氢氧化钙充分混匀,优选如下方式将聚乙烯醇水溶液与氢氧化钙混匀:先将聚乙烯醇水溶液和氯化钙溶液混匀;再向混合后的溶液中加入氢氧化钠溶液;其中,聚乙烯醇水溶液和氯化钙溶液的按重量比为

1:1 ~ 10。

[0032] 进一步地,浓度过低,形成氢氧化钙的浓度小,几乎全部溶解,同时受到氯化钙的溶解度限制,所以优选所述氯化钙溶液的质量百分浓度为 5 ~ 40%。

[0033] 进一步地,浓度过低,形成氢氧化钙的浓度小,几乎全部溶解,同时受到氢氧化钠的溶解度限制,所以优选所述氢氧化钠溶液的质量百分浓度为 5 ~ 40%。

[0034] 进一步地,由于反应中生成氢氧化钙,为了不浪费原料,优选氢氧化钠与氯化钙的摩尔比为 2:1。

[0035] 进一步地,受到聚乙烯醇溶解度的限制,优选步骤 a 中所述聚乙烯醇水溶液的质量百分浓度为 5 ~ 20%。

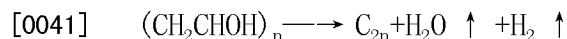
[0036] 本发明所应用的聚乙烯醇原料首先必须能够溶解在水中,配制成水溶液。聚乙烯醇产品在水中的溶解能力与聚乙烯醇的醇解度有关,只有醇解度 $\geq 50\%$ 的聚乙烯醇才有可能溶解在水中,其中仅有醇解度在 87% ~ 89% 的产品水溶性最好。因此,聚乙烯醇的醇解度 $\geq 50\%$,优选聚乙烯醇的醇解度为 87 ~ 89%;更优选聚乙烯醇的醇解度为 88%。

[0037] 醇解度是醇解之后得到的产品中羟基占原有基团的百分比。

[0038] 进一步地,为了除去洗涤过量的盐酸,步骤 c 中过滤得到黑色固体后,加水洗涤黑色固体,直至黑色固体呈中性。

[0039] 进一步地,优选步骤 c 中干燥方式为烘干,温度为 80 ~ 150℃。

[0040] 本发明的基本原理在于,首先让聚乙烯醇在分子层次上分散在氢氧化钙固体中,然后在氢氧化钙分子的隔离下让聚乙烯醇发生炭化反应。反应式可能为



[0042] 同时,在高温下氢氧化钙也会分解为水和氧化钙。由于有氧化钙分子的空间隔离,反应得到的 C_{2n} 分子相互间难以团聚。最后用盐酸将氧化钙分子除去后,就可以得到比表面积很大的活性炭分子。

[0043] 下面结合实施例对本发明的具体实施方式做进一步的描述,并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。

[0044] 实施例 1 利用聚乙烯醇制备活性炭

[0045] 配制质量百分浓度为 10% 的聚乙烯醇水溶液、质量百分浓度为 20% 的氯化钙溶液、质量百分浓度为 20% 的氢氧化钠溶液,其中,聚乙烯醇的醇解度为 88%。将聚乙烯醇水溶液与氯化钙溶液按重量比 1:5 混合,搅拌均匀。在搅拌下,在前述溶液中加入氢氧化钠溶液,氢氧化钠溶液与氯化钙溶液的重量比是 1:0.72;反应产生大量白色氢氧化钙沉淀。过滤分离沉淀。将沉淀转移至炭化炉中,高温煅烧,控制煅烧温度在 800℃,煅烧时间为 1 小时。冷却后,将物料转移到反应釜中,加入稀盐酸,充分搅拌,将氧化钙洗掉。过滤分离,用水洗涤至中性。将物料转移至烘箱中,在 100℃ 下加热烘干,得到活性炭产品。

[0046] 用 BET 法测定,上述制得的活性炭比表面积大于 3000 m^2/g 。

[0047] 实施例 2 利用聚乙烯醇制备活性炭

[0048] 配制质量百分浓度为 5% 的聚乙烯醇水溶液、质量百分浓度为 40% 的氯化钙溶液、质量百分浓度为 5% 的氢氧化钠溶液,其中,聚乙烯醇的醇解度为 88%。将聚乙烯醇水溶液与氯化钙溶液按重量比 1:1 混合,搅拌均匀。在搅拌下,向前述溶液中加入氢氧化钠溶液,氢氧化钠溶液与氯化钙溶液的重量比是 1:5.77;反应产生大量白色氢氧化钙沉淀。过滤

分离沉淀。将沉淀转移至炭化炉中,高温煅烧,控制煅烧温度在 500℃,煅烧时间为 5 小时。冷却后,将物料转移到反应釜中,加入稀盐酸,充分搅拌,将氧化钙洗掉。过滤分离,用水洗涤至中性。将物料转移至烘箱中,在 80℃下加热烘干,得到活性炭产品。

[0049] 用 BET 法测定,上述制得的活性炭比表面积大于 3000m²/g。

[0050] 实施例 3 利用聚乙烯醇制备活性炭

[0051] 配制质量百分浓度为 20% 的聚乙烯醇水溶液、质量百分浓度为 5% 的氯化钙溶液、质量百分浓度为 40% 的氢氧化钠溶液,其中,聚乙烯醇的醇解度为 88%。将聚乙烯醇水溶液与氯化钙溶液按重量比 1 :10 混合,搅拌均匀。在搅拌下,在前述溶液中加入氢氧化钠溶液,氢氧化钠溶液与氯化钙溶液的重量比是 1 : 0.09 ;反应产生大量白色氢氧化钙沉淀。过滤分离沉淀。将沉淀转移至炭化炉中,高温煅烧,控制煅烧温度在 1000℃,煅烧时间为 0.5 小时。冷却后,将物料转移到反应釜中,加入稀盐酸,充分搅拌,将氧化钙洗掉。过滤分离,用水洗涤至中性。将物料转移至烘箱中,在 150℃下加热烘干,得到活性炭产品。

[0052] 用 BET 法测定,上述制得的活性炭比表面积大于 3000m²/g。

[0053] 实施例 4 利用聚乙烯醇制备活性炭

[0054] 配制质量百分浓度为 15% 的聚乙烯醇水溶液、质量百分浓度为 25% 的氯化钙溶液、质量百分浓度为 25% 的氢氧化钠溶液,其中,聚乙烯醇的醇解度为 55%。将聚乙烯醇水溶液与氯化钙溶液按重量比 1 :3 混合,搅拌均匀。在搅拌下,在前述溶液中加入氢氧化钠溶液,氢氧化钠溶液与氯化钙溶液的重量比是 1 : 3.5 ;反应产生大量白色氢氧化钙沉淀。过滤分离沉淀。将沉淀转移至炭化炉中,高温煅烧,控制煅烧温度在 400℃,煅烧时间为 3 小时。冷却后,将物料转移到反应釜中,加入稀盐酸,充分搅拌,将氧化钙洗掉。过滤分离,用水洗涤至中性。将物料转移至烘箱中,在 150℃下加热烘干,得到活性炭产品。

[0055] 用 BET 法测定,上述制得的活性炭比表面积大于 3000m²/g。