



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

85133

C (15) 2008 0001 1000
Patent julkaist 13 08 2008

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 01B 31/08

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	903254
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	27.06.90
(24) Alkupäivä - Löpdag	27.06.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	29.11.91
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.11.91

(71) Hakija - Sökande

1. **Kemira Oy Säteri**, PL 24, 37601 Valkeakoski, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Nousiainen, Pertti**, Timpurinkatu 2, 33720 Tampere, (FI)
2. **Heidari, Shahram**, Siltakatu 9 A 10, 33100 Tampere, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: **Tampereen Patenttitoimisto Oy**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä aktiivihiiilen valmistamiseksi selluloosapitoisesta materiaalista
Förfarande för framställning av aktivkol från cellulosahaltigt material

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB A 2164327 (C 01B 31/12)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä aktiivihiiilen valmistamiseksi selluloosapitoisesta materiaalista käsittää materiaalin käsittelyn Lewis-hapolla sekä sitä seuraavan pyrolyysin ja aktivoinnin sopivassa ilmakehässä ja käyttäen sopivaa lämpötila-aika-ohjelmaa. Materiaali saatetaan kosketuksiin litiumionien kanssa ennen pyrolyysiä, jolloin saadaan aikaan suurempi ominaispinta-ala ja parempi lujuus.

Förfarande för framställning av aktivkol från cellulosahaltigt material innefattar behandling av materialet med en Lewis-syra samt efterföljande pyrolys och aktivering i en lämplig atmosfär och genom användning av ett lämpligt temperatur-tid-program. Materialet sätts i kontakt med litiumjoner före pyrolysen, varvid en större specifik yta och bättre hållfasthet erhålls.

Menetelmä aktiivihiilen valmistamiseksi selluloosapitoisesta materiaalista

5 Keksintö kohdistuu menetelmään aktiivihiilen valmistamiseksi selluloosapitoisesta materiaalista, joka käsittää materiaalin käsittelyn Lewis-hapolla sekä sitä seuraavan pyrolyysin ja aktivoinnin sopivassa ilmakehässä ja käyttäen sopivaa lämpötila-aika-ohjelmaa.
10

Kyseinen menetelmä on esitetty mm. GB-patentissa 1301101 sekä DE-patentissa 2915640. On tunnettua muodostaa aktiivihiiltä selluloosapitoisesta kuitumateriaalista suorittamalla kuiduille pyrolyysi ja aktivointi sopivassa ympäristössä nostamalla lämpötilaa sopivalla ohjelmalla aina n. 500-1000 °C välille. Tässä lämpökäsittelyssä tapahtuu toisaalta tietynasteinen painohäviö pyrolyysin johdosta ja samalla
15 syntyy aktiivihiilelle ominainen mikrohuokoisuus. Painohäviöiden vähentämiseksi on kehitetty em. patenttien esittämät menetelmät, joilla aktiivihiilen kuitumainen lähtömateriaali, kuten esim. kangas, käsitellään ensin Lewis-happoa sisältävällä liuoksella, kuten esim. alumiinikloridia, sinkkikloridia tai
20 kalsiumkloridia sisältävällä tai jotain näiden seosta sisältävällä liuoksella.
25

Edellä mainituilla menetelmillä onkin pystytty parantamaan huomattavasti painohäviöitä myöhemmässä vaiheessa, mistä on ollut seurauksena kuitumaisesta selluloosamateriaalista valmistettujen aktiivihiilituotteiden, kuten aktiivihiilikankaiden parempi lujuus. Tällöin ei ole kuitenkaan päästy eräisiin muihin
30 aktiivihiilelle tärkeisiin optimaalisiin ominaisuuksiin, kuten huokoisuuteen.
35

Keksinnön tarkoituksena on esittää menetelmä, jolla voidaan parantaa selluloosapitoisesta materiaalista valmistetun aktiivihiilen ominaisuuksia, erityisesti huokoisuutta, mutta myös muita ominaisuuksia. Tämän
5 tarkoituksen toteuttamiseksi keksinnön mukainen menetelmä on pääasiassa tunnettu siitä, että ennen pyrolyysiä aktiivihiilen raaka-aineena toimiva materiaali saatetaan kosketuksiin litiumionien kanssa.

10 Keksintö perustuu siihen yllättävään havaintoon, että litium toimii erinomaisesti raaka-aineen selluloosarakenteessa yhdessä Lewis-happojen kanssa. Litiumin on havaittu parantavan saantoa, tehostavan Lewis-happojen toimintaa sekä erityisesti lisäävän ominais-
15 pinta-alaa heikentämättä tuotteen lujuutta.

Esikäsiteltävä selluloosamateriaali saatetaan sopivimmin kosketuksiin litiumionien kanssa impregnoimalla materiaali litiumioneja sisältävällä liuoksella. Tämä
20 impregnointi suoritetaan sopivimmin samassa vaiheessa kuin käsittely Lewis-hapolla suoritetaan, eli käsittelyliuos sisältää Lewis-happojen lisäksi jotakin litiumioneja käsittävää suolaa, kuten litiumkloridia.

25 Selluloosapitoisena lähtömateriaalina voidaan käyttää monentyyppistä selluloosakuitua, mutta erityisesti regeneroitu selluloosakuitu, kuten viskoosikutu on osoittautunut käytännölliseksi raaka-aineeksi hyvän alkulujuuden ja sopivan alkuhuokoisuuden johdosta.
30 Raaka-aineena voidaan tällöin käyttää sinänsä tunnettua high-tenacity -viskoosikuitua. Viskoosikuiduista voidaan esim. ennen käsittelyä Lewis-hapoilla ja litiumkloridilla muodostaa kangas, jolloin myös lopullinen aktiivihiilituote on aktiivihiilikankaan
35 muodossa.

Seuraavassa selostetaan tarkemmin keksinnön mukaiseen menetelmään kuuluvia menetelmävaiheita sekä niissä

tapahtuvia, lopullisen tuotteen ominaisuuksiin vaikuttavia ilmiöitä.

5 Lähtöaineina käytetään selluloosakuiduista koostuvaa materiaalia, joka voi olla esim. kankaan muodossa. Edullisena lähtöaineena ovat esim. viskoosikuidut, joilla on luonnostaan hyvä lujuus sekä jo valmiiksi tietynasteista huokoisuutta. Soveltuvana materiaalina on esim. hakijan valmistama 1,0-1,3 dtex:n high-
10 tenacity -viskoosikuidut, joiden vetolujuus on n. 2,9-3,2 cN/dtex. Elohopeaporosimetrillä mitattu kuitujen alkuhuokoisuus on alueella 100 - 500 µl/g.

15 Kuiduista muodostetusta langasta kudotaan normaalein menetelmin kangas, joka toimii aktiivihiilikankaan lähtömateriaalina. Esikäsitteilyssä kankaalle suoritetaan impregnointi Lewis-happoa sisältävällä liuoksella. Liuos voi sisältää esim. alumiinikloridia, kalsiumkloridia, ammoniumkloridia tai sinkkikloridia tai
20 jotain näiden seosta. Näiden aineiden kokonaiskon-sentraatio impregnointiliuoksessa on yleensä 2-10 p-%. Voidaan esim. käyttää Lewis-happojen seosta, jossa on suunnilleen yhtä suuret prosenttimäärät suoloja, jotka on valittu sinkkikloridin, kalsiumkloridin,
25 alumiinikloridin ja ammoniumkloridin joukosta. Lewis-hapoilla on havaittu olevan suotuisa vaikutus saantoon pyrolyysissä eli hiilletysvaiheessa ja lopputuotteen lujuuteen. Lewis-happojen on havaittu modifioivan lähtöaineena käytetyn selluloosakuidun termistä
30 hajoamismekanismia siten, että hiiletyksessä pääasiallinen reaktio on dehydraatio eli veden lohkeaminen, jolloin saanto lähenee teoreettista suotuisissa olosuhteissa. On lisäksi arveltu parantuneen lujuuden johtuvan metalli-ionien läsnäolosta tuotteen rakenteessa.

35 Keksinnön mukaisesti lähtöaine käsitellään ennen pyrolyysiä litiumioneilla siten, että ionit pääsevät vaikuttamaan aineen rakenteessa. Litiumilla on havaittu

olevan yllättävän hyvä vaikutus sekä saantoon että ominaispinta-alaan. Tämän vaikutuksen arvellaan osaksi johtuvan siitä, että litiumionit selluloosaketjujen väliin tunkeutuessaan hajottavat molekyylien välisiä vetysidoksia, jolloin Lewis-hapot pääsevät vaikuttamaan paremmin selluloosamolekyyliin. Litium estää samoin kuivausvaiheessa vetysidosten uudelleenmuodostumisen. Aktivointivaiheessa käytettäessä hiilidioksidia aktivointikaasuna litium parantaa lisäksi mikrohuokoisuutta lisäämällä hiilidioksidin tehoa. Tämän uskotaan olevan yhteydessä litiumin ominaisuuksiin hiilidioksidin suhteen. Litiumia käytetään mm. virvoitusjuomateollisuudessa hiilihapollisissa juomissa hiilidioksidin haihtumisen vähentämiseksi.

Vielä eräät litiumin muut ominaisuudet tekevät siitä varsin sopivan selluloosapitoisen materiaalin esikäsittelyyn aktiivihiiilen valmistuksessa. Maa-alkalimetalleihin ja muihin alkalimetalleihin verrattuna sillä on sekä pienin atomisäde että pienin kovalenssisäde. Vertailun vuoksi on alla esitetty alkalimetallien atomisäteet (vasemmanpuoleiset arvot) ja kovalenssisäteet (oikeanpuoleiset arvot) ångströmeinä.

Li	2.05	1.23
Na	2.23	1.54
K	2.27	2.03
Rb	2.98	2.16
Cs	3.34	2.35

Litiumionit pääsevät pienen kokonsa ansiosta tunkeutumaan hyvin käsiteltävän rakenteen sisään selluloosaketjujen yhteyteen.

Litiumkloridi pysyy lisäksi fysikaalisten ominaisuuksiensa ansiosta hyvin lähtöaineen rakenteessa haihtumatta siitä pyrolyysi- ja aktivointivaiheiden korkeissa lämpötiloissa.

Käsittely litiumioneilla suoritetaan sopivimmin samassa vaiheessa kuin käsittely Lewis-hapoilla, jolloin vesipohjainen käsittelyliuos sisältää jonkin sopivan Lewis-happokoostumuksen sekä sopivan konsentraation jotain litiumin vesiliukoista suolaa, sopivimmin litiumkloridia. Käsittely suoritetaan sopivimmin upottamalla lähtöaine käsittelyliuokseen, mutta myös vaihtoehtoiset tavat, joilla lähtöaine saadaan impregnoitua käsittelyliuoksella, kuten ruiskutus, ovat mahdollisia. Kontaktiajat ja käsittelylämpötilat voidaan valita siten, että lähtöaineeseen saadaan haluttu tehoaineiden (Lewis-hapot ja litiumionit) konsentraatio.

Käsittelyn jälkeen lähtöaine kuivataan mekaanisesti puristamalla ja tämän jälkeen vielä lämmön avulla 80 - 120 °C lämpötilassa. Kuivauksen jälkeen kuitusuolaseoksesta muodostuva lähtöaine pehmennetään mekaanisesti, jotta sen lopullinen taipuisuus ei kärsi.

Varsinainen valmistus lopulliseksi aktiivihiilituotteeksi suoritetaan tietyllä lämpötila-aika -ohjelmalla sopivassa ilmakehässä. Lähtöaine asetetaan uuniin siten, että se saa vapaasti kutistua lämpökäsittelyn aikana. Alkuvaiheessa suoritetaan pyrolyysi eli hiilletys, jolloin varsinaiset painohäviöt tapahtuvat ja lopputuotteen hiilirunko muodostuu. Hiilletys suoritetaan sopivassa suojailmakehässä, esim. hiilidioksidissa tai typessä n. 300 - 450 °C lämpötilassa. Aktivointi suoritetaan heti tämän jälkeen hiilidioksidi-ilmakehässä n. 500 - 1000°C lämpötilassa, jolloin lopullinen, halutun huokoisuuden sisältävä aktiivihiilituote syntyy. Em. prosesseissa tärkeä tekijä on lisäksi lämpötilan nostonopeus ja viipymäajat tietyissä, tuotteen muodostuksen kannalta kriittisissä lämpötiloissa.

Seuraavassa selostetaan erästä keksinnön mukaisella menetelmällä suoritettua koesarjaa.

Edellä mainittuja high-tenacity -viskoosikuiduista muodostetusta 15 tex:n viskoosilangasta (lanka 2804) kudottiin kangas (MS-kangas), jonka neliöpaino oli 186 g/m². Kangaspaloille suoritettiin keksinnön mukainen esikäsitteily eri liuoksilla, jotka sisälsivät Lewis-happoa ja litiumkloridia, minkä lisäksi suoritettiin vertailukäsittely liuoksilla, joissa ei ollut litiumia. Veteen tehtyjen liuosten koostumukset ja pH:t olivat seuraavat:

Liuos 1: 1,5% AlCl₃, 3,0% CaCl₂, 3,0% NH₄Cl, pH 3,4

Liuos 2: Lewis-hapot kuin liuoksessa 1, minkä lisäksi 3,0% LiCl, pH 3,2

Liuos 3: 3,0% CaCl₂, 3,0% NH₄Cl, 3,0% ZnCl₂, pH 5,2

Liuos 4: Lewis-hapot kuin liuoksessa 3, minkä lisäksi 3,0% LiCl, pH 4,5

Lisäksi käytettiin kahta vaihtoehtoista esikäsitteilyohjelmaa:

A) Liuoksen anettiin impregnoitua kangaspalaan samalla kun liuoksen lämpötilaa nostettiin 40°C:sta 80°C:een nopeudella 10°C/min, minkä jälkeen palaa pidettiin 80°C liuoksessa 2 min ajan.

B) Liuoksen annettiin impregnoitua kangaspalaan 10 min ajan huoneenlämpötilassa.

Molemmissa tapauksissa poistettiin ylimääräinen liuos käsittelyn jälkeen ensin mekaanisesti viemällä pala peräkkäin viisi kertaa puristintelojen välistä käyttäen sopivansuuruista viivapainetta, joka edullisimmin on 18 kp/cm, minkä jälkeen kangaspala kuivattiin 110-120°C:ssa 2-5 min ajan. Kuivauksen jälkeen kangaspala pehmennettiin vielä mekaanisesti viemällä se kolme kertaa puristintelojen läpi käyttäen edullisimmin em. viivapainetta.

Kangaspala asetettiin kuivauksen ja pehmennyksen jälkeen termovaa'alle uuniin siten, että se sai kutistua vapaasti pyrolyysin ja aktivoinnin aikana. Pyrolyysivaiheessa uunin lämpötilaa nostettiin nopeudella 5°C/min 20°C:sta 360°C:een, missä palaa pidettiin 15 min ajan. Tämän jälkeen lämpötila nostettiin nopeudella 10°C/min 900°C:een, ja näytettä pidettiin tässä lämpötilassa niin kauan, että massahäviö ei kasvanut yli 20% aktivointivaiheessa. Uunin suojajilma-
 5 kehänä ja aktivointi-ilmakehänä oli hiilidioksidi.
 10

Koesarjan tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko

Eri käsittelyliuoksilla valmistettujen aktiivihiilikankaiden ominaisuudet. Liuokset 2 ja 4 sisältävät litiumia.

Liuos/esi-

käsittely saanto(%) BET (m²/g) DP_w DP_n PD lujuus

0	-	-	2169	853	2,57	
1/A	19	520-650	830	369	2,25	hauras
1/B	21	580-670	899	384	2,34	kohtalainen
2/A	18	730	799	364	2,20	hyvä
2/B	20	790-810	1035	458	2,26	hyvä
3/A	18	520	2285	855	2,67	hauras
3/B	18	550	2373	910	2,61	kohtalainen
4/A	20	800	2135	907	2,35	hyvä
4/B	22	820	2253	935	2,41	hyvä

0 = lähtöaine

BET = ominaispinta-ala

DP_w = massakeskimääräinen polymeraatioaste

DP_n = lukukeskimääräinen polymeraatioaste

PD = DP_w/DP_n = polydispersiteetti

Lujuusominaisuudet on määritelty näytteen pienuuden johdosta käsin koettelemalla.

Kuten koetuloksista käy ilmi, saadaan litiumioneilla lisääntynyt ominaispinta-ala (BET) erilaisilla Lewis-happokoostumuksilla ja esikäsittelylämpötiloilla. Saanto pyrolyysissä ja aktivoinnissa on mahdollista pitää samana, tai sitä voidaan jopa hieman nostaa (liuoksilla 3 ja 4 saatujen tuotteiden väliset erot), mikä on yhteydessä lopullisen tuotteen lujuusominaisuuksiin.

Keksintöä ei ole edellä rajoitettu ainoastaan selityksessä ja koesarjassa kuvattuihin vaihtoehtoihin, vaan sitä voidaan muunnella patenttivaatimusten esittämän keksinnöllisen ajatuksen puitteissa. Lähtöaineiksi käyvät kaikki aktiivihiilen lähtöaineina käytetyt selluloosapohjaiset materiaalit, joissa tapahtuvat valmistusvaiheissa ne edelläkuvatut ilmiöt, joihin litium pääsee vaikuttamaan suotuisalla tavalla. Käytettäessä lähtöaineina regeneroituja kuituja voidaan litiumionit saattaa selluloosarakenteeseen lisäämällä niitä sisältävä suola, kuten litiumkloridi, liuokseen jo ennen selluloosan regenerointia. Käsittelemällä regeneroidut kuidut litiumia sisältävällä liuoksella on kuitenkin mahdollista suorittaa käsittely taloudellisemmin.

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetuilla aktiivihiilituotteilla on hyvän lujuutensa ja absorptio-tehonsa ansiosta monia aineiden erotukseen kaasusta ja nesteistä liittyviä käytännön sovellutuksia, joista voidaan mainita esimerkkinä erityisesti hengityssuojaimet ja erilaiset suodattimet.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä aktiivihiiilen valmistamiseksi selluloosapitoisesta materiaalista, joka käsittää materiaalin käsittelyn Lewis-hapolla sekä sitä seuraavan pyrolyysin ja aktivoinnin sopivassa ilmakehässä ja käyttäen sopivaa lämpötila-aika-ohjelmaa, **tunnettu** siitä, että ennen pyrolyysiä materiaali saatetaan kosketuksiin litiumionien kanssa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että materiaali saatetaan kosketuksiin litiumionien kanssa impregnoimalla materiaali litiumioneja sisältävällä liuoksella.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että Lewis-happoa sisältävä liuos sisältää litiumioneja käsittävää suolaa, kuten litiumkloridia, jolloin käsittely litiumioneilla suoritetaan samanaikaisesti liuoksella tapahtuvan Lewis-happokäsittelyn kanssa.
4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että litiumin määrä liuoksessa on litiumkloridiksi laskettuna yli 1,0 p-%, sopivimmin 2,0-5,0 p-%.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että selluloosapitoisena materiaalina on regeneroitu selluloosakuitu, kuten viskoosikuitu.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että materiaali on kankaan muodossa.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av aktivkol från cellulosahaltigt material, innefattande behandling av materialet med en Lewis-syra samt efterföljande pyrolys och aktivering i en lämplig atmosfär och genom användning av ett lämpligt temperatur-tid-program, **kännetecknat** därav, att före pyrolysen materialet sätts i kontakt med litiumjoner.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att materialet sätts i kontakt med litiumjoner genom att impregnera materialet med en litiumjoner innehållande lösning.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, **kännetecknat** därav, att den Lewis-syra innehållande lösningen innehåller litiumjoner innefattande salt, såsom litiumklorid, varvid behandlingen med litiumjonerna sker samtidigt med Lewis-syrabehandlingen med lösningen.
4. Förfarande enligt patentkravet 2 eller 3, **kännetecknat** därav, att litiummängden i lösningen är över 1,0 vikt-%, företrädesvis 2,0-5,0 vikt-%, räknat som litiumklorid.
5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** därav, att regenerad cellulosa-fiber såsom viskosfiber tjänstgör som det cellulosahaltiga materialet.
6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraver, **kännetecknat** därav, att materialet finns i form av tyg.