



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0090277  
(43) 공개일자 2015년08월05일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <b>C01B 31/12</b> (2006.01) <b>B01J 20/20</b> (2006.01)<br/> <b>C01B 31/14</b> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <b>C01B 31/12</b> (2013.01)<br/> <b>B01J 20/20</b> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 <b>10-2015-7020042(분할)</b></p> <p>(22) 출원일자(국제) <b>2008년07월18일</b><br/>         심사청구일자 <b>없음</b></p> <p>(62) 원출원 <b>특허 10-2010-7003542</b><br/>         원출원일자(국제) <b>2008년07월18일</b><br/>         심사청구일자 <b>2013년03월08일</b></p> <p>(85) 번역문제출일자 <b>2015년07월23일</b></p> <p>(86) 국제출원번호 <b>PCT/NL2008/050497</b></p> <p>(87) 국제공개번호 <b>WO 2009/011590</b><br/>         국제공개일자 <b>2009년01월22일</b></p> <p>(30) 우선권주장<br/>         07112806.0 2007년07월19일<br/>         유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>노리트 네덜란드 비.브이.</b><br/>         네덜란드, 엔엘-3812 피엠 아메르스푸르트, 니즈<br/>         베르하이데스웨그 엔 72</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>데 레에데, 랄프 리처드</b><br/>         네덜란드 엔엘-3815 페에 아메르스푸르트 웨그 반<br/>         데 브레데 17<br/> <b>스탈, 에두아르두스 게라르두스 요하네스</b><br/>         네덜란드 엔엘-3822 테아 아메르스푸르트 벨라게<br/>         스트라아트 15<br/>         (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>양영준, 양영환</b></p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **화학적 활성 탄소 및 이의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 목재 입자 및 속씨 또는 겹질 물질로부터 선택되는 세분된 탄소 함유 식물성 물질의 중량비 5-95 내지 90-10, 바람직하게는 15-85 내지 90-10의 조합을 기재로 하고, 임의로는 결합제를 추가로 함유하며, 인산 또는 염화아연이 이용되어 화학적으로 활성화된 화학적 활성 탄소, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

**CO1B 31/14** (2013.01)

(72) 발명자

**로저, 마이클**

영국 귀44 3큐와이 글래스고 네덜리 오어먼드 에비  
뉴 37

**레이메링크-스차츠, 빌헬미나 마르가레타 테레지아  
마리아**

네덜란드 엔엘-3813 에르데 아메르스푸르트 엘센부  
르크 34

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

목재 입자 및 속씨 또는 겉질 물질로부터 선택되는 세분된 탄소 함유 식물성 물질이 10% 목재 입자:90% 탄소 함유 식물성 물질 내지 90% 목재 입자:10% 탄소 함유 식물성 물질의 중량비로 조합된 것을 기재로 하고, 인산 또는 염화아연이 이용되어 화학적으로 활성화된 활성 탄소의, 증발 손실 조절 장치에서의 용도.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 활성 탄소 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 증기 흡착에 유용한 신규 탄소 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 고밀도, 저압력강하, 고경도, 저마모 및 고활성도의 탄소를 제조하기 위해 성형(shaping) 및 화학적 활성화를 통해 제조한 탄소 함유(carbonaceous) 물질 유래의 활성 탄소에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002]

활성 탄소는, 가공되어 내부 다공성이 증가된 비-흑연질 형태의 미세결정질 탄소이다. 활성 탄소는 통상 400 내지 2500m<sup>2</sup>/g 범위의 넓은 비표면적을 특징으로 하여, 기체로부터 증기 및 기체를 흡착시키고 액체로부터 용해 또는 분산 물질을 흡착시킴으로써 액체 및 기체를 정제하는데 산업적으로 이용될 수 있다. 상용 등급의 활성 탄소는 기체상 또는 액체상 흡착제로서 사용될 수 있다. 액체상 탄소는 일반적으로 분말화, 입상화 또는 성형화될 수 있고, 기체상 증기-흡착제 탄소는 경질 입상체이거나 또는 비교적 산분(dust)을 함유하지 않는 경질의 성형 펠릿이다.

[0003]

활성 탄소는 산업에서 액체 및 기체의 정제 시 널리 사용되고 있다. 예를 들어, 정제해야 할 기체를 입상 활성 탄소의 층에 통과시킨다. 기체가 활성 탄소 층을 통과할 때, 기체 내 불순물의 분자가 활성 탄소의 표면에 흡착된다.

[0004]

활성 탄소는 또한 산업에서 유익한 성분의 저장 및 회수용으로 사용된다. 예를 들어, 유익한 성분이 포함되어 있는 기체를 입상 활성 탄소의 층에 통과시킨다. 상기 층이 포화되었을 때, 활성 탄소 층을 향류로 통과하는 운반체 기체를 이용해 흡착 성분을 탈착시키거나 또는 압력을 떨어뜨림으로써 흡착 성분을 회수한다.

[0005]

활성 탄소의 이용가능한 표면적은 이의 기공 부피에 따라 좌우된다. 개별 기공 크기가 증가함에 따라 단위 부피당 표면적이 감소하기 때문에, 매우 작은 치수의 기공의 수를 최대화하고/거나 매우 큰 치수의 기공의 수를 최소화함으로써 넓은 표면적을 최대화한다. 기공 크기는 국제 순수 및 응용 화학 연맹(International Union of Pure and Applied Chemistry)에 의해 미세기공(기공 폭<2nm), 중간기공(기공 폭 2-50nm) 및 거대기공(기공 폭>50nm)으로서 정의된다. 미세기공 및 중간기공은 활성 탄소의 흡착 용량에 기여하지만, 거대기공은 밀도를 감소시키며 탄소 부피 기준에서 활성 탄소의 흡착 효율성에 불리할 수 있다.

[0006]

흡착 용량 및 흡착율은, 제거될 피흡착물의 치수와 관련하여, 내부 표면적 및 기공 크기 분포에 크게 좌우된다. 정제에 있어서 흡착 용량 및 흡착율은 가능한 한 높아야 한다. 통상적 화학 활성 리그노셀룰로오스-기재 탄소는 일반적으로 스팀(steam) 활성 탄소보다 더 높은 중간다공성(mesoporosity)을 나타낸다. 반면, 스팀(즉, 기체) 활성 탄소는 일반적으로 더 높은 미세다공성(microporosity)을 나타낸다.

[0007]

활성 탄소의 탈착율은 내부 표면적 및 기공 크기 분포에 따라 크게 좌우된다. 오로지 흡착만을 위한 최적의 흡착 용량은, 제거될 피흡착물 분자를 둘러싸기에 단지 충분히 큰 치수를 갖는 기공의 수를 최대화함으로써 달성된다. 피흡착물 치수 및 기공 치수 사이의 최적 적합은 흡착 용량을 증가시킬 뿐 아니라, 탈착을 방지하는 물리적 흡착력도 증가시킨다. 그러나, 성분의 회수를 위하여는, 탈착 공정의 개선을 위해 가능한 한 낮은 흡착력이 바람직하다. 따라서, 성분의 회수에 있어서 최적의 기공 크기 분포는 높은 초기 흡착 용량을 제공하는 기공과, 낮은 휴지(rest) 흡착을 제공하여 결과적으로 높은 탈착 능력을 갖는 기공 사이의 절충점에 있다.

[0008]

액체 및 기체로부터 성분을 회수하는 것에 관한 여러 응용분야가 상업화되어 왔다. 상기 응용분야 중 하나는,

연료 증기가 환경으로 배출되는 것을 방지하기 위해 자동차 내 연료 탱크로부터의 연료 증기를 증발 손실 제어 장치(ELCD)에서 회수하는 것이다. 이 응용분야에서는 연료 탱크로부터 배출된 연료 증기가 저속 운전 중 및 주차 중 활성 탄소 상에 흡착된다. 흡착된 가솔린 증기는 고속 운전 중 향류 탈착(일소)되고, 엔진으로 공급되어, 연소된다. 흡착된 가솔린 증기를 탈착시킴으로써 흡착 용량이 다시 다음의 저속 운전 주기 및 주차 시 이용가능해진다. 일소 이후 이용가능한 흡착 용량을 "흡탈착 능력(working capacity)"이라 칭한다. 공지된 다른 회수 응용분야는 급유(on board refuelling) 중 증기의 흡착에 사용되는 필터 및 연료 저장 탱크의 증기의 회수이다.

[0009] ELCD 응용분야에서는 부탄이 모델 성분으로서 사용되고, 탄소가 부탄 흡탈착 능력(BWC)에 대해 명시된다. 흡착 방향에 대한 향류로 가솔린을 탈착시킴으로써, 필터의 배출구 구역은 전체 필터 중 휴지 흡착이 최저이고, 다음 흡착 주기 동안 배출구로부터의 배출이 최소화된다. 이러한 배출은 "누설(bleeding)"이라고도 공지되어 있다.

[0010] 기체상 응용분야에서는 최적의 기공 크기 분포 이외에 또한 압력 강하, 경도 및 마모가 중요하다. 압력 강하는 가능한 한 낮아야 한다. 압력 강하는 입자 크기가 증가함에 따라 감소한다. 그러나 흡착율 및 탈착율도 입자 크기가 증가함에 따라 감소한다. 고흡착률 및 고탈착률이 바람직한 경우, 절충이 필요하다. 필터, 특히, 회수 응용분야의 필터 내에 몇 년 동안 체류하는 탄소 흡착제의 열화를 방지하기 위하여는 높은 경도 및 낮은 마모가 필요하다. 압출체로서 성형된 탄소는 최적의 지름 및 높은 경도 및 낮은 마모로 제조될 수 있다.

[0011] 상용 활성 탄소는 일반적으로 식물 기원의 물질, 예컨대 목재(경제 및 연재), 옥수수자루, 켈프, 커피콩, 쌀겨, 과일씨, 견과껍질, 예를 들어, 코코넛 견과껍질, 및 버개스(bagasse) 및 리그닌과 같은 폐기물로부터 만들어졌다. 활성 탄소는 또한 토탄, 갈탄, 역청탄 및 무연탄, 타르 및 피치, 아스팔트, 잔사유, 및 카본 블랙으로부터 만들어졌다.

[0012] 원료 물질의 활성화는 별도의 두 공정 (1) 화학적 활성화 또는 (2) 기체 활성화 중 한 가지에 의해 이루어진다. 현장 규모 생산에서는 통상적으로 스팀이 기체 활성화에서 기체로서 사용된다. 스팀 활성화에 의해 제조된 활성 탄소의 효과적 다공성은 탄소를 비교적 높은 온도에서 기체화(원료 물질의 초기 탄소화 이후)한 결과인데, 일반적으로 화학 활성 생성물의 다공성은 상당히 더 낮은 온도에서 일어나는 화학적 탈수/축합 반응에 의해 생성된다.

[0013] 화학적 활성화는 통상 탄소함유 물질 전구체에 화학적 활성화제를 함침시키고, 블랜드를 350°C-700°C의 온도로 가열함으로써 상업적으로 수행된다. 화학적 활성화제는 타르 및 기타 부산물의 형성을 감소시킴으로써 수율을 증가시킨다.

[0014] 탄소의 화학적 활성화는 충분한 산소 및 수소 함량, 즉 적어도 25%(원자)의 산소 및 5%의 수소를 갖는 탄소성 물질에서만 가능하다. 이는 통상의 석탄 물질은 어떠한 유용한 수준으로도 화학적으로 활성화될 수 없음을 의미한다.

[0015] DE 4416576 C에는 구상체 활성 탄소의 제조 방법이 기재되어 있는데, 여기서는 탄소함유 원료 물질, 석탄, 셀룰로오스, 적어도 리튬 염을 함유하는 염 혼합물 및 자가 경화 수지 결합체의 혼합물이 구상체로 형성된 후, 경화 및 탄소화된다. 이 과정에서는 화학적 활성화가 일어나지 않는다. 또한, 여기서는 본 발명의 활성 탄소의 유용한 성질을 추가시키지 않는 원치않는 성분, 예컨대 다휘발분 석탄(fat coal) 또는 수지 결합체가 사용된다.

[0016] 화학적 활성 탄소는 이의 원료 물질 및 제조 방법을 통해 매우 발달된 중간기공 구조를, 임의로는 매우 발달된 다수의 미세기공 구조와 조합으로 갖는 저밀도의 경향을 갖는다. 기체상 회수 공정에서는 큰 흡착 용량이 빠른 탈착률 및 높은 탈착 능력과 함께 중요하므로, 이를 위해 매우 발달된 다수의 미세기공 구조가 요구된다. 대체로 활성 탄소는 기체상 공정을 위해 입상체 형상이다. 매우 발달된 미세기공 구조는 바람직한 특징이지만, 저밀도는 화학적 활성 탄소의 임의의 입상체 형태의 단점이다. 입상 화학적 활성 탄소를 제조하는 임의의 공정의 성공은, 흡착 효율에 기여하지 않는 거대다공성을 최소화함으로써 고밀도를 발달시키면서 아울러 미세다공성 및 중간다공성을 보유하는 이의 능력에 의해 결정된다.

[0017] 그러므로, 고유 표면적을 갖는 탄소의 기공 구조는 활성 탄소의 흡착체로서의 유효성을 측정함에 있어서 매우 중요하다.

[0018] 그러나, 입상 활성 탄소의 경우, 밀도가 또한 흡착제 유효성의 중요한 특징인데, 이는 입상 활성 탄소가 언제나 정해진 용적 크기의 고정 층 형태로 적용되기 때문이다.

[0019] 정제용 입상 활성 탄소의 효율을 측정하는데 사용되는 통상적 방법은, 활성 탄소가 과과시까지 이의 단위 부피

당 흡착시킬 수 있는 물질의 중량이다. 회수에서 활성 탄소가 이의 단위 부피당 탈착시킬 수 있는 물질의 중량을 측정하는 것이 중요하다.

[0020] 이 시험은 통상 일정 부피의 활성 탄소를 표준 U-관에 두고, 활성 탄소 층에 증기를 통과시킨 후, 임의로는 흡착된 물질을 탈착시킴으로써 수행된다.

[0021] 이 과정의 전 및 후에 탄소의 무게가 측정되는데, 그 차이가 탄소에 의해 흡착 또는 탈착된 물질의 중량으로서 제공된다.

[0022] 화학적 활성 탄소의 제조에 통상적으로 사용되는 원료 물질은 약 2-5mm의 입자 크기로 밀링된 목재와 같은 탄소 함유 식물성 물질이다. 액체 정제에서의 용도를 위하여는 통상적으로 활성 탄소를 제조시 분말 형태로 분쇄한다. 기체 정제에서의 용도를 위하여는 활성 탄소를 또한 파쇄하거나(예를 들어, 10\*35메쉬) 또는, 임의로는 활성화 이전 또는 이후 결합제를 이용하여, 활성 탄소를 다양한 크기의 펠릿으로 성형할 수 있다. 성형된 탄소 및 특히 압출체는 낮은 압력 강하, 높은 정도 및 낮은 마모를 나타낸다.

[0023] US 4,677,086에는 무기 결합제를 이용하여 압출체 중 활성 탄소를 결합시키는 것이 기재되어 있다. 이에 기재된 방법에서는 압출체 제조를 위하여 별도의 단계가 필요하다. 이러한 방식으로 제조된 활성 탄소는 BWC가 제한된다.

[0024] EP-A 557 208에는 또한 목재를 출발 물질로서 이용하는 입상 물질의 화학적 활성화 공정이 기재되어 있다. 이 공정에 따르면, 목재 분말을 인산과 혼합한다. 혼합 후, 활성화 온도로 가열하는 동안 가소화가 일어난다. 온도 추이를 제어함으로써 추가적 가소화를 일으킨다. 이 문헌은, 생성물의 성능(더 높은 BWC; 부탄 흡탈착 능력)을 증가시키기 위해 가소화를 취급 및 이용하는 방법을 기재한다. 가소화는 별도의 단계에서 수행된다. 가소화 이후, 물질을, 예를 들어, 스페로나이징(spheronizing) 또는 압출에 의해 성형한다. 압출을 위하여, 가소화된 물질을 밀링한다. 물질은 압출로서 성형하기에 충분한 "연성"을 가져야 한다. 성형 이후, 물질을 활성화시킨다.

[0025] US 5,538,932에서는 활성화가능 결합제를 압출 및 활성화 이전에 첨가하여, 정도 및 물리적 일체성이 증강된 활성 탄소를 제조한다.

[0026] EP-A 423 967에는 리그닌 고함유 식물성 원료 물질을 함유하는 성형된 입상 물질의 화학적 활성화에 의해 활성 탄소를 직접적으로 제조하는 공정이 기재되어 있다. 이 공정에 따르면, 밀링된 식물성 원료 물질, 예컨대 올리브 스톤(olive stone) 분말을 인산과 혼합하고, 압출에 의해 성형하고, 건조시키고, 활성화시킨다.

[0027] US 4,677,086 및 EP-A 423 967에 기재된 선행 기술의 기체상 탄소는, 연료 탱크로부터 배출되는 증기의 제한된 부피에 대해서 만족스러웠다. 임박한 환경 규제는 연료 증기 배출물의 대부분을 포집하기를 요구할 것이기 때문에, 이와 같은 추가적 증기 부피는, 캐니스터(canister) 시스템의 확장을 제한하는 공간적 제약 및 경제적 고려사항과 함께, 선행 기술에 개시된 것보다 더 높은 밀도, 더 높은 활성도 및 더 높은 용적 흡탈착 능력을 갖는 활성 탄소를 요구할 것이 예상된다.

[0028] 임박한 환경 규제는 더 많은 양의 연료 증기의 포집을 요구하여, 결과적으로 파파시의 방출을 줄이고, 이와 함께 결과적으로 일소 후 필터의 배출구 부위에서 탄소로부터의 연료 증기의 누설 방출을 줄인다. 누설을 줄이는 탄소의 성질은 또한 노화를 저하시킨다. 저하된 노화는 결과적으로 탄소 필터의 수명을 연장시키고, 이는 차량이 100,000마일 이상의 주행 후에도 배출 요건을 만족시킬 것을 보장하기 위해 중요하다.

[0029] EP-A 557 208 및 US 5,538,932에 기재된 선행 기술의 기체상 탄소는 연료 탱크로부터 배출되는 대용적의 증기에 대하여 만족스럽도록 제조되었다. 그러나, 대용적 포집이 이루어진 반면 누설이 발생하여, 일소 후 필터의 배출구 부위에서 더 많은 양의 증기가 배출되었다.

[0030] US 4,677,086, EP-A 557 208 및 US 5,538,932에 개시된 선행 기술의 기체상 탄소는 대규모 다단계 공정에 따라 제조되어, 이들 탄소의 제조 공정에 많은 비용이 소요된다. US 4,677,086에서는 활성 탄소가, 분말 또는 파쇄 탄소의 제조를 위해 적용되는 공정에 따라 제조된다. 분말화 활성 탄소는 결합제와 결합되고 고온에서 열처리된다. EP-A 557 208 및 US 5,538,932에서는 원료 물질과 인산의 혼합 후 별도의 가소화 단계가 성형, 건조 및 활성화 이전에 수행되어야 한다.

[0031] EP-A 423 967에 기재된 선행 기술의 기체상 탄소는 이들 탄소의 제조 공정에 비용이 덜 소요되도록 하는 제한된 단계의 공정에 따라 제조된다. 원료 물질과 인산의 혼합 후, 블렌딩된 물질을 성형한 다음 바로 건조 및 활성

화시킨다.

- [0032] 실용가능하게 되기 위하여는, 압출체의 형상이 압출 이후의 모든 공정 단계 동안 손상되지 않은 채 유지되어야 하고, 입자들을 함께 들러붙게 하여 활성화시키기 어려운 큰 덩어리를 형성하는 인간의 삼출(sweating)이 없어야 한다. 큰 덩어리는 기체상 공정에 적절하지 않은데, 이는 입자의 작은 외부 표면적 및 넓은 공극 분획(불규칙한 형상의 결과로서 누출 흐름 및 저밀도가 야기됨)에 의해 키네틱의 감소가 야기되기 때문이다. 이러한 현상으로 인해 상기 공정에 목재를 이용하는 것이 어렵다. 식물성 원료 물질과 관련하여 활성화제를 덜 사용하는 것은 혼합물의 압출 능력 때문에 불가능하다. 따라서, 원료 물질/활성화제 비율이 유연하게 조정되지 않으며, 이는 생성물 최적화 및 가공성을 제한한다.
- [0033] 특히 유기 증기의 누설, 용량, 노화 특성, 가공성, 선택성(flexibility) 및 성능 면에서 더욱 개선된 활성 탄소가 요구된다.

## 발명의 내용

### 과제의 해결 수단

- [0034] 본 발명은 한편으로는 목재 입자를, 다른 한편으로는 신생(young) 식물성 물질, 예컨대 껍질 및 속씨(kernel)를 조합하여 이용하는 것이 활성 탄소의 수많은 성질의 상승적 개선을 초래한다는 놀라운 발견을 기초로 한다.
- [0035] 제1 실시양태에 따르면, 본 발명은 목재 입자 및 속씨 또는 껍질 물질로부터 선택되는 세분된 탄소함유 식물성 물질의 중량비 10-90 내지 90-10, 바람직하게는 15-85 내지 90-10의 조합을 기재로 하고, 임의로는 결합제를 추가로 함유하며, 인산 또는 염화아연이 이용되어 화학적으로 활성화된 화학적 활성 탄소를 특징으로 한다.
- [0036] 결합제는 바람직하게는 목재 입자 및 세분된 탄소함유 식물성 물질과 결합제의 상기 조합의 중량을 기준으로 35중량% 이하의 농도로 존재한다. 존재하는 경우, 농도는 바람직하게는 목재 입자 및 세분된 탄소함유 식물성 물질과 결합제의 상기 조합의 중량을 기준으로 5중량% 이상이다.
- [0037] 제2 실시양태에서, 본 발명은 상기 화학적 활성 탄소를 제조하는 방법을 특징으로 한다. 화학적 활성 탄소를 제조하는 상기 방법은 출발 물질을 목재 입자, 속씨 물질로부터 선택되는 세분된 탄소함유 식물성 물질, 껍질 물질로부터 선택되는 세분된 탄소함유 식물성 물질 및 임의적인 결합제의 혼합물 형태로 제공하는 단계; 상기 출발 물질을 인산 및 염화아연으로부터 선택되는 화학적 활성화제와 혼합하여, 상기 입자에 상기 화학적 활성화제를 함침시키는 단계; 화학적 활성화제를 포함하는 상기 혼합물을 펠릿화(성형)하여 펠릿을 형성하는 단계; 상기 펠릿을 가열하여 물 및 존재하는 기타 휘발성 구성원을 제거하여 입상체 성질을 강화하는 것을 포함하는, 상기 펠릿을 열 처리하는 단계; 및 처리된 입자를, 바람직하게는 약 350℃ 내지 약 700℃, 특히 약 400℃ 내지 약 650℃의 온도에서 탄소화하는 단계를 포함한다. 성형 이전에 별도의 가열 전처리 가스화 단계가 필요없다.
- [0038] 목재 입자 대 세분된 탄소함유 식물성 물질의 중량비는 통상 10-90 내지 90-10이다.
- [0039] 존재하는 경우, 결합제의 농도는 통상 활성화 이전의 총중량을 기준으로 35중량% 이하, 바람직하게는 5-35중량%이다. 결합제 물질로서 바람직하게는 활성화가능 결합제, 예컨대 리그닌 또는 리그닌 화합물이 사용된다.
- [0040] 본 발명에 따른 활성 탄소의 상기 제조 방법은 특히 본 발명에 따른 활성 탄소의 제조를 위해 적절하다.
- [0041] 제3 실시양태에서, 본 발명은 앞서 정의된 바와 같거나 또는 본 발명에 따라 제조된 활성 탄소의 증발 손실 조절 장치에서의 용도에 관한 것이다.
- [0042] 놀랍게도, 본 발명은 원료 물질로서 목재를 세분된 탄소함유 식물성 물질 또는 결합제와 함께 이용함으로써 간단한 방식으로 화학적 활성 탄소를 제공하면서, 활성 탄소가 목재 물질만으로 제조되는 비견할만한 공정과 비교 시, 우수한-흡탈착 능력을 유지시키고 형상 안정성(펠릿이 서로 들러붙는 경향이 낮음)을 개선시키는 방법을 제공함을 발견하였다.
- [0043] 놀랍게도, 목재 입자 및 세분된 탄소함유 식물성 물질 또는 결합제의 병용은 심지어 활성 탄소의 개선, 더욱 특히 흡착성, 예컨대 흡탈착 능력, 및 다양한 프로세스, 더욱 특히 차량으로부터의 증기 배출을 감소시키는 장치(증발 손실 조절 장치)에서의 이용을 위한 최종 입자로서의 가공에 관련된 개선을 초래함을 발견하였다. 특히, 목재 입자 및 세분된 탄소함유 식물성 물질과 임의적인 결합제의 조합을 이용하는 것은 심지어 흡탈착 능력 면에서 상승적 효과를 제공할 수 있다.
- [0044] 더욱 특히, 세분된 속씨 또는 핵(stone) 물질과의 혼합물 중 목재 입자의 양이 증가되면 성질이 크게 개선되고,



이러한 개선이 혼합물 내 비율의 전체 범위에 걸쳐 유지됨을 발견하였다.

- [0045] 추가의 장점은 출발 물질의 선별시 선택성이 증가한다는 것인데, 이는 우수한 제품 성질을 유지시키면서, 시장 상황에 따라 가장 저렴한 조합의 재료를 선택하는 것을 가능케 한다.
- [0046] 본 발명의 활성 탄소의 중요한 성질은, 부탄 유지력(retentivity)을 기초로 측정되는 누설 및 노화의 정도이다. 이 값은 ASTM D5228에 따라 측정될 때 바람직하게는 7.5g/100g 미만이다.
- [0047] 본 발명의 화학적 활성 탄소의 제조에 사용되는 원료 물질은 한편으로는 목재이다. 바람직하게는 목재 입자가 목재 칩(chip), 톱밥 및 목재 고온가루로부터 선택된다.
- [0048] 다른 한편으로는, 견과 껍질, 과일핵(fruit stone) 및 속씨, 및 특히, 올리브 스톤, 아몬드 껍질 및 코코넛 껍질이 혼합물의 제2 성분으로서 특히 유용하다. 이들 물질은 또한 바람직하게는 세분된 형태로 칩 또는 고온가루로서 사용된다.
- [0049] 목재 및 기타 입자의 입자 크기는 넓은 범위 내에서 선택될 수 있다.
- [0050] 특히, 세분된 식물성 물질의 입자 크기는 5중량% 이하가 1 $\mu$ m 미만의 크기를 갖고 95중량% 이상이 750 $\mu$ m 미만의 크기를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 더욱 특히 5중량% 이하가 1 $\mu$ m 미만의 크기를 갖고 95중량% 이상이 500 $\mu$ m 미만의 크기를 가질 수 있다.
- [0051] 특히, 목재 입자 물질의 입자 크기는 5중량% 이하가 1 $\mu$ m 미만의 크기를 갖고 95중량% 이상이 750 $\mu$ m 미만의 크기를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 더욱 특히 5중량% 이하가 1 $\mu$ m 미만의 크기를 갖고 95중량% 이상이 500 $\mu$ m 미만의 크기를 가질 수 있다.
- [0052] 혼합물을 위한 입자 크기는 바람직하게는 고밀도, 및 특히 가소화에 의한 수축을 감소시키는 것과 관련된 우수한 가공 성질을 제공하도록 선택된다.
- [0053] 입자는 화학적 활성화제와, 바람직하게는 수용액으로서 혼합된다. 상기 제제는 인산 또는 염화아연, 바람직하게는 인산을 기재로 한다. 바람직한 인산은 50-86% 수성 오르토 인산, 예를 들어, 60-80% 수성 오르토 인산이다. 화학적 활성화제는 리튬-염을 함유하지 않는다.
- [0054] 화학적 활성화제는 목재 입자 및 세분된 탄소함유 식물성 물질의 조합에 각각 중량비 1:1 내지 3:1로, 바람직하게는 중량비 1.5:1 내지 2.2:1로 첨가된다.
- [0055] 혼합물은 바람직하게는 목재 입자, 및 속씨 또는 껍질 물질로부터 선택되는 세분된 탄소함유 식물성 물질(중량비 10-90 내지 90-10), 결합제, 화학적 활성화제, 물 및 임의적 결합제만으로 이루어지는 것이 주목된다.
- [0056] 혼합물은 특히 압출에 의해 성형되어, 지름 1.5 내지 5mm의 가공가능한 경질 압출체가 얻어진다.
- [0057] 이후, 혼합물은 바람직하게는 가열되어 압출체 내 목재 물질이 가소화되고, 한편 식물성 물질은 삼출을 방지하는 템플릿(template)으로서 기능한다. 이러한 가열은 최종 온도가 100 내지 200 $^{\circ}$ C이고, 특히 시간이 10 내지 50분인 것이 바람직하다. 이러한 처리 동안 물질은 가소화되고 건조된다. 이후, 상기 물질은 이를 위한 적절한 온도, 예컨대 350 내지 700 $^{\circ}$ C의 온도에서 탄소화된다.
- [0058] 활성화 이후, 본 발명에 따른 활성 탄소는 마모가 적고 압력 강하가 적으며 매우 단단하다.
- [0059] 본 발명에 따른 활성 탄소는 흡착 공정, 더욱 특히 비교적 작은 부피 내에서 큰 흡착 용량이 얻어져야 하는 공정에서 이용하기에 특히 적절하다. 부피 당 용량이 큰 것에 기인하여, 당해 물질은 흡착성 공정의 개선에 사용될 수 있다.
- [0060] 특히 중요한 실시양태는, 예를 들어, 미국 특허 제6,866,699호 및 제6,540,815호(이는 그 내용이 본원에 참조로서 포함됨)에 기재된 바와 같은, 증발 손실 조절 장치에서의 용도이다. 본 발명의 매우 선호되는 실시양태는 한편으로는 탄소가 상기 첫 번째 특허에 따른 장치의 제1 상(stage)에서 압출체로서 이용되고, 이후, 이의 제2 상에서 모노리스(monolith)의 형태로 사용되는 것에 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0061] 이제 본 발명이 하기 비제한적 실시예를 기초로 하여 더 자세히 설명된다.
- [0062] 실시예

[0063] 실시예 1

[0064] 실험실 규모에서, 5중량%가 10 μm 미만이고 95중량%가 500 μm 미만인 입자 크기 범위를 갖는 식물성 원료 물질 (VM)을, 5중량%가 10 μm 미만이고 95중량%가 500 μm 미만인 입자 크기 범위를 갖는 목재 원료 물질(WM)과 다양한 비율로 혼합하였다. 순수 65% 인산(PA) 수용액을 사용 원료 물질에 따라 1:1.4 내지 1:2.1의 비율로 첨가하였다. 혼합물을 블렌딩한 후, 압출하였다. VM, WM 및 인산으로 이루어진 압출체를 150℃에서 35분 동안 가열한 후, 탄소화하였다.

[0065] 430℃ 내지 470℃에서 20분 동안 탄소화하는 동안 혼합물이 활성화되었다. 탄소화 이후, 탄소를 세정하여 인산을 회수하였다. VM으로서 올리브 스톤 고운가루(OSF) 또는 코코넛 껍질 고운가루(CSF)를 사용하였다. WM으로서 연질 목재 고운가루(SWF), 경질 목재 고운가루(HWF) 및 폐목재 고운가루(WWF)를 사용하였다. 실용가능하게 되기 위하여는, 압출체의 형상이 압출 이후의 모든 공정 단계 동안 손상되지 않은 채 유지되어야 하고, 함께 들러붙어 큰 덩어리를 형성하지 않아야 한다(큰 덩어리는 활성화되기가 상당히 어렵다). 큰 덩어리는 기체상 공정에 적절하지 않은데, 이는 입자의 작은 외부 표면적 및 넓은 공극 분획(불규칙한 형상의 결과로서 누출 흐름 및 저밀도가 야기됨)에 의해 키네틱의 감소가 야기되기 때문이다. 상이한 유형의 VM 및 WM을 이용했을 때의 활성 탄소를 형상의 안정성 및 가공성 면에서 평가하였다. 표 1에 이의 결과를 제공하였다.

표 1

[0066]

원료 물질	규모	가공성
100% OSF	실험실	실용가능함, 압출체가 서로 들러붙지 않음
25% SWF/75% OSF	실험실	실용가능함, 압출체가 서로 들러붙지 않음
50% SWF/50% OSF	실험실	실용가능함, 압출체가 서로 들러붙지 않음
75% SWF/25% OSF	실험실	실용가능함, 압출체가 서로 들러붙지 않음
20% HWF/80% OSF	실험실	실용가능함, 압출체가 서로 들러붙지 않음
50% HWF/50% OSF	실험실	실용가능함, 압출체가 서로 들러붙지 않음
25% WWF/75% OSF	실험실	실용가능함, 압출체가 서로 들러붙지 않음
100% CF	실험실	실용가능함, 압출체가 서로 들러붙지 않음
20% CF/ 80% HWF	실험실	실용가능함, 압출체가 서로 들러붙지 않음
100% HWF	실험실	실용 불가능함, 압출체가 서로 들러붙어 하나의 큰 덩어리를 형성하며 로브에 들러붙음
100% SWF	실험실	실용 불가능함, 압출체가 서로 들러붙어 하나의 큰 덩어리를 형성하며 로브에 들러붙음

[0067] 실시예 2

[0068] 100% OSF로, 및 OSF를 SWF로 대체하여 3 세트의 실험을 수행하였다. 각 세트의 실험을 동일한 공정 조건 하에서 수행하였다. 여러 배치(batch)의 OSF 및 SWF를 이용하여, 여러 OSF/SWF 비율로, 순수 PA 또는 회수된 PA로, 및 여러 규모로 세트들을 제조하였다. 1개의 배치에서 그램 규모로 소량 시료를 제조하였고, 다수의 소량 시료 배치를 블렌딩하여 Kg 규모로 대량 시료를 제조하였다. 공정 조건은 실시예 1에 언급된 범위 내이었다. 표 2에 이의 결과가 BWC 및 유지력에 대하여 제공되었다.

[0069] 놀랍게도 결과는 100% OSF-탄소와 비교시 OSF/WF 혼합물에서 BWC의 증가를 나타냈다.

[0070] 누설 및 노화는 유지력과 관련이 있다. 누설은 자동차용 LEVII 요건의 충족을 위한 중요한 성질로서 언급된다. 노화는 다수의 주차/운전 주기 동안 차 내 필터에 적용된 탄소의 흡탈착 능력(WC)이 시간에 따라 감소되는 것이다. 높은 유지력은 높은 누설 및 빠른 노화를 예상하게 한다. 놀랍게도 결과는 100% OSF-탄소와 비교시 OSF/SWF 혼합물의 유지력이 크게 감소했음을 보여주었다.

[0071] OSF/SWF 혼합물 중의 SWF의 함량이 높을수록 BWC 증가 및 유지력 감소에 대한 효과가 상승하였다.



표 2

여러 유형 및 여러 함량의 SWF에 의한 OSF 대체

시료 크기	PA 농도	활성화 온도	VM	WM	VM/WM 비율	BWC	부탄 유지력
	%	K				g/100cm <sup>3</sup>	g/100g
소량	65R	450	OSF1		100/0	10.2	4.8
소량	65R	450	OSF1	SWF1	75/25	10.6	3.3
대량	65R	430-470	OSF1		100/0	11.2	5.0
대량	65R	430-470	OSF1	SWF1	75/25	11.6	3.9
소량	65P	450	OSF2		100/0	11.7	4.9
소량	65P	450	OSF2	SWF2	20/80	13.1	2.5

실시예 3

상이한 유형의 WF를 이용한 4 세트의 실험실 시료를 실시예 1에 제공된 방법에 따라 제조하였다. WF로서 SWF, HWF 및 WWF를 이용하였다. 여러 배치의 OSF 및 SWF로, 여러 OSF/WF 비율로, 및 순수 PA 또는 회수된 PA로 세트들을 제조하였다. 표 3에 이의 결과가 BWC 및 유지력에 대하여 제공되었다. SWF 이후, HWF 및 WWF도 OSF의 대체에 사용할 수 있었다.

표 3

여러 유형 및 여러 함량의 WM에 의한 OSF 대체

PA	식물성 물질(VM)	목재 물질(WM)	VM/WM 비율	BWC	부탄 유지력
				g/100cm <sup>3</sup>	g/100g
65R	OSF1		100/0	10.2	4.8
65R	OSF1	SWF1	75/25	10.6	3.3
65R	OSF1		100/0	10.2	4.8
65R	OSF1	WWF	75/25	12.7	4.3
65P	OSF2		100/0	11.7	4.9
65P	OSF2	SWF2	20/80	13.1	2.5
65P	OSF2		100/0	11.7	4.9
65P	OSF2	HWF	80/20	12.7	3.2
65P	OSF2	HWF	50/50	13.4	2.9

실시예 4

여러 유형의 VM을 이용하고 실시예 1에 제공된 방법에 따라 실험실 시료를 제조하였다. VM 물질로서 OSF 대신 CSF를 선택하였다. 표 4에 이의 결과가 BWC 및 유지력에 대하여 제공되었다. 표 4에 제공된 결과는 동일한 경향을 나타냈다. 일부 CSF를 WF로 대체했을 때, OSF를 이용한 실험에서 보여진 바와 같이, BWC가 증가했고, 유지력이 감소되었다.

표 4

CSF에 의한 OSF 대체

식물성 물질(VM)	목재 물질(WM)	VM/WM 비율	BWC	부탄 유지력
			g/100cm <sup>3</sup>	g/100g
CSF		100/0	11.0	4.9
CSF	HWF	20/80	12.9	3.2

실시에 5

현장 규모로 2 톤 제조 시행을 수행하였다. 100% 올리브 스톤 고운가루(OSF)로 이루어진 활성 탄소를 제조하는 것으로 시도를 시작하였다. 5중량%가 10 $\mu$ m 미만이고 95중량%가 300 $\mu$ m 미만인 입자 크기 범위를 갖는 OSF를 65% 식물 인산 수용액과 1:1.4의 비율로 혼합하였다. 혼합물을 블렌딩한 후, 압출시켰다. 활성 탄소를 제조하기 위하여, 압출체를 150℃에서 35분 이하로 가열한 후, 430℃ 내지 500℃에서 35분 이하로 탄소화시켰다. 탄소화 이후, 탄소를 세정하였다. OSF의 25%를 연질 목재 고운가루(SWF)로 대체하여 시행을 계속하였다. 이에, 5중량%가 10 $\mu$ m 미만이고 95중량%가 300 $\mu$ m 미만인 입자 크기 범위를 갖는 OSF를, 5중량%가 10 $\mu$ m 미만이고 95중량%가 300 $\mu$ m 미만인 입자 크기 범위를 갖는 25% 연질 SWF와 혼합하였다. 65% 식물 인산 수용액을 1:2의 비율로 첨가하고, 혼합물을 블렌딩한 후, 압출시켰다. 활성 탄소를 제조하기 위하여, OSF, SWF 및 인산으로 이루어진 압출체 혼합물을 150℃에서 35분 이하로 가열한 후, 430℃ 내지 500℃에서 35분 이하로 탄소화시켰다. 탄소화 이후, 탄소를 세정하여 인산을 회수하였다. 활성 탄소를 형상의 안정성 및 가공성 면에서 평가하였다. OSF의 25%를 SWF로 대체했을 때 현장 규모에서 매우 우수하게 실용가능했다. 압출체는 서로에 대해 들러붙지 않았다. 100% OSF로 시작하여 75% OSF 및 25% SWF로 끝나는 현장 규모 제조 시행에서의 BWC 및 유지력에 대한 결과가 표 5에 제공되었다. 결과는, 실험실 규모 실험에서 OSF를 SWF로 대체했을 때의 결과에 의해 예상된 바와 같이 BWC의 증가 및 유지력의 감소를 나타냈다.

현장 규모 실험에 사용한 것과 같은 동일한 원료 물질 및 식물 산을 이용해 제조한 실험실 시료의 결과가 표 5에 포함되었다. 현장 규모로 제조된 활성 탄소는 실험실 규모로 제조된 것보다 더 높은 BWC 및 더 높은 유지력을 보였다. 실험실 규모 시료 및 현장 규모 시료 사이의 BWC의 차이를 봤을 때, 실험실 결과에서 보여지는 현장 규모에서 15 초과의 BWC가 가능해야 한다.

표 5

OSF-SWF 혼합물을 이용한 현장 규모 실험

	식물성 물질(VM)	목재 물질(WM)	VM/WM 비율	BWC	부탄 유지력
				g/100cm <sup>3</sup>	g/100g
현장 규모 시도 2007	OSF1		100/0	11.9	7.4
현장 규모 시도 2007	OSF1	SWF1	75/25	13.7	5.4
실험실 규모 시도	OSF1	SWF1	75/25	11.6	4.1

ASTM D 3802-79를 기초로 하는 시험 방법인 NSTM4.04에 따라 볼 펜 경도(ball pen hardness)에 대하여 현장 규모 제조 시료를 시험하였다. 결과가 표 6에 제공되었다. OSF를 SWF로 대체해도 결과는 BPH의 차이를 보이지 않았다.

표 6

BPH 현장 규모 시료

	식물성 물질(VM)	목재 물질(WM)	VM/WM 비율	BPH
				%
현장 규모 시도 2007	OSF		100/0	83
현장 규모 시도 2007	OSF	SWF	75/25	83

실시에 6

상이한 분획의 WM 및 VM을 갖는 실험실 시료를 압출 전에 혼합하였다. 기타 공정 조건은 실시에 1에 기재되었다. 결과가 표 7에 제공되었다. WM(5%가 25 $\mu$ m 미만; 95%가 600 $\mu$ m 미만)을 이용한 실험은 실용가능했지만, 더 미세한 분획을 이용한 것보다 압출이 더 어려웠다.

표 7

상이한 입자 분획

식물성 물질(VM)	목재 물질(WM)	VM/WM 비율	BWC	부탄 유지력
OSF	WF		g/100cm <sup>3</sup>	g/100g
5%<8.3μm ; 95%<150 μm	5%<25 μm; 95%<600 μm	80/20	13.0	3.9
5%<8.3 μm ; 95%<150 μm	5%<8,1 μm ; 95%<336 μm	80/20	12.7	3.2
5%<8.3 μm ; 95%<150 μm	5%<5,1 μm ; 95%<182 μm	50/50	13.4	2.9
5%<250 μm ; 95%<560 μm	5%<7.2 μm ; 95%<160μm	80/20	압출이 어려움	
5%<250 μm ; 95%<560 μm	5%<8,1 μm ; 95%<336 μm	80/20	압출이 어려움	

[0087]

[0088]

결과는 VM 및 WM의 입자 크기 분포(PSD)의 제약이 가공성과 관련하여 중요함을 보여준다. 특히 지나치게 조악한 VM 물질은 압출 중 문제를 나타냈다.

[0089]

실시예 7

[0090]

압출 혼합물에 결합제를 첨가한 실험실 시료를 실시예 1에 제공된 방법에 따라 제조하였다. 결합제로서 리그노술포네이트를 선택하였다. 리그노술포네이트의 농도는 20%였다. ASTM D 3802-79를 기초로 하는 시험 방법인 NSTM4.04에 따라 볼 팬 정도에 대하여 실험실 규모 제조 시료를 시험하였다.

[0091]

결과가 표 9에 제공되었다. 결과는 BPH의 증가를 나타냈다. 그러나, 상기 고함량의 LS에 의해 BWC가 감소하였다.

표 8

결합제로서의 리그노술포네이트의 첨가

식물성 물질(VM)	목재 물질(WM)	VM/WM 비율	LS/(VM+WF) 비율	BPH	BWC	부탄 유지력
				%	g/100cm <sup>3</sup>	g/100g
OSF1	HWF3	50/50	0	69	13.4	2.9
OSF1	HWF3	50/50	20	90	9.6	4.0

[0092]