

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5773647号
(P5773647)

(45) 発行日 平成27年9月2日 (2015.9.2)

(24) 登録日 平成27年7月10日 (2015.7.10)

(51) Int. Cl.

F I

CO 1 B 31/12 (2006.01)
 BO 1 J 20/20 (2006.01)
 BO 1 J 20/30 (2006.01)
 FO 2 M 25/08 (2006.01)

CO 1 B 31/12
 BO 1 J 20/20 A
 BO 1 J 20/30
 FO 2 M 25/08 3 1 1 D

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-516946 (P2010-516946)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月18日 (2008.7.18)
 (65) 公表番号 特表2010-533638 (P2010-533638A)
 (43) 公表日 平成22年10月28日 (2010.10.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/NL2008/050497
 (87) 国際公開番号 W02009/011590
 (87) 国際公開日 平成21年1月22日 (2009.1.22)
 審査請求日 平成23年7月1日 (2011.7.1)
 (31) 優先権主張番号 07112806.0
 (32) 優先日 平成19年7月19日 (2007.7.19)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 510017583
 ノリット ネーデルラント ベー. フェー
 .
 オランダ国 3 8 1 2 ペーエム アメル
 スフォールト ネイフェルヘイトスヴェク
 エン 7 2
 (74) 代理人 110000442
 特許業務法人 武和国際特許事務所
 (72) 発明者 デ レーデ, ラルフ リシャルト
 オランダ国 3 8 1 5 ペーエー アメル
 スフォールト ヴェク ファン デ フレ
 デ 1 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学的活性炭およびその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学的活性炭を製造するプロセスであって、木材粒子と、種材料または殻材料から選択された粉碎された炭素系植物材料との混合物の形態で出発物質を供給する工程と、該出発物質を、リン酸および塩化亜鉛から選択される化学的活性化剤と混合して、当該粒子を当該化学的活性化剤で含浸させる工程と、該混合物を成形してペレットを形成する工程と、該ペレットを加熱し含まれる水分および他の揮発性成分を除去する工程を含む加熱処理に、上記ペレットを供する工程と、該処理された粒子を炭化する工程とを含む、プロセス。

【請求項 2】

前記化学的活性化剤がリン酸である、請求項 1 に記載のプロセス。

10

【請求項 3】

前記リン酸は、前記木材粒子および存在する場合には粉碎された炭素系植物材料の重量に対して、それぞれ 1 : 0 : 1 ~ 3 : 1 の間の重量比において前記混合物に加えられる、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記加熱処理が、50 ~ 200 の間の温度で加熱する工程を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 5】

炭化が、350 ~ 700 の間の温度で10 ~ 60 分間加熱する工程を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

20

【請求項 6】

木材粒子と粉碎された炭素系植物材料との組み合わせは、10 : 90 ~ 90 : 10 の間の重量比である、請求項 1 - 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記植物材料は、オリーブ核、アーモンドの殻、及びココナッツの殻から選択された、請求項 1 - 6 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 8】

最高 5 重量 % の粉碎された前記植物材料が、1 μ m 未満の直径を有する粒子によって形成され、少なくとも 95 重量 % の粉碎された前記植物材料が、750 μ m 未満の直径を有する粒子によって形成されている、請求項 1 - 7 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

10

【請求項 9】

最高 5 重量 % の前記木材粒子が、1 μ m 未満の直径を有する粒子によって形成され、少なくとも 95 重量 % の前記木材粒子が、750 μ m 未満の直径を有する粒子によって形成されている、請求項 1 - 8 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記活性炭が、ASTM (American Society of Testing and Materials) D 5228 に従って測定したときに、7.5 g / 活性炭 100 g より低いブタン保持力を有する、請求項 1 - 9 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 11】

20

前記木材粒子と粉碎された植物材料との比率が、15 : 85 ~ 50 : 50 の間である、請求項 1 - 10 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 12】

活性化の前に、木材粒子、粉碎された炭素系植物材料、およびバインダーの総重量に対して 35 重量 % までの濃度に相当する濃度においてバインダーが存在する、請求項 1 - 11 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記混合物は、さらにリグニンおよびリグニン化合物から成る群から選択されたバインダーから構成される、請求項 1 - 12 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は活性炭およびその調製方法に関する。特に、本発明は、蒸気吸着において有用な新規の炭素およびその製造方法に関する。より詳細には、本発明は、高密度、低圧力損失、高硬度、低摩滅、および高活性の炭素を製造するために成形および化学的活性化することによって調製された、炭素系材料に由来する活性炭に関する。

【背景技術】

【0002】

活性炭は、内部の有孔率を増加させるように処理された、微結晶の非グラファイト形態の炭素である。活性炭は、ガスからのガスおよび蒸気の吸着並びに液体からの溶解した物質または分散した物質の吸着による液体およびガスの精製における産業的使用を可能にする、通常 400 ~ 2500 m^2 / g の範囲の大きな比表面積によって特徴付けられる。活性炭の市販グレードは、ガス相吸着剤または液相吸着剤のいずれかとして指定される。液相炭素は、一般的に、粉体、粒状体、または成形体であってもよく、ガス相炭素、すなわち蒸気吸着剤炭素は、硬い顆粒または硬く比較的無塵の成形ペレットである。

40

【0003】

活性炭は、液体およびガスの精製において産業的に広く使用されている。例えば、精製すべきガスを粒状活性炭の層を通過させる。ガスが活性炭層を通過する際に、ガス中の不純物の分子が活性炭の表面に吸着される。

【0004】

50

活性炭はさらに、有価成分の貯蔵および回収においても産業的に使用されている。例えば、有価成分を有するガスを粒状活性炭の層を通過させる。当該層が飽和したら、当該活性炭層にキャリアガスを逆向きに流して脱着させるか、または減圧することによって、吸着した成分を回収する。

【0005】

活性炭の有効な表面積は、孔容積に依存している。個々の孔径が大きくなると、単位体積当たりの表面積が減少するので、非常に小さな寸法の孔の数を最大化することによって、および/または非常に大きな寸法の孔の数を最小化することによって、表面積は最大化する。孔径は、国際純正応用化学連合(International Union of Pure and Applied Chemistry)によって、ミクロ孔(孔幅 < 2 nm)、メソ孔(孔幅 2 ~ 50 nm)、マクロ孔(孔幅 > 50 nm)として定義されている。ミクロ孔およびメソ孔は、活性炭の吸着能力に貢献するが、一方で、マクロ孔は密度を減少させ、炭素体積に基づく活性炭の吸着効率に不利であり得る。

【0006】

吸着能力および吸着速度は、内部表面積、および除去する吸着物の寸法との関連における孔径分布に大きく依存する。精製のためには、吸着能力および吸着速度ができるだけ高くなければならない。従来の化学活性化したリグノセルロースベースの炭素は、概して、蒸気活性炭よりも高いメソ有孔率を示す。一方で、蒸気(すなわちガス)活性炭は、概して、より高いミクロ有孔率を示す。

【0007】

活性炭の脱着速度は、内部表面積および孔径分布に大きく依存する。純粋な吸着の場合、最適な吸着能力は、除去すべき吸着物分子を取り込むのにちょうど良い大きさの寸法の孔の数を最大化することによって達成される。吸着物寸法と孔寸法との最適な適合が、吸着能力を高めるだけでなく、物理吸着力も増加させ、脱着を防ぐ。しかしながら、成分の回収では、脱着プロセスを改善するためには、吸着力はできるだけ低い方が望ましい。したがって、成分の回収での最適な孔径分布とは、高い初期吸着能力をもたらす孔と、低い残余吸着能力をもたらす結果として高い脱着能力を有する孔との間での妥協となる。

【0008】

液体およびガスからの成分の回収に関しては、別の用途が商業化されている。当該用途の1つは、自動車において、燃料蒸気の環境への放出を防ぐために蒸発損失抑制装置(ELCD: Evaporative Loss Control Device)で燃料タンクから燃料蒸気を回収することである。この用途では、燃料タンクから放出された燃料蒸気が、低速走行中および駐車中に活性炭に吸着される。吸着されたガソリン蒸気は、高速走行中に逆流脱着(パージ)され、無駄を無くするためにエンジンに戻されて燃焼される。吸着されたガソリンを脱着することによって、次の低速走行サイクルおよび駐車に備えて蒸気吸着能力が再生される。パージ後の有効な吸着能力を、「処理能」と呼ぶ。他の公知の回収用途は、燃料貯蔵タンク、および車の給油中の蒸気の吸着に使用されるフィルターの蒸気の回収である。

【0009】

ELCD用途では、ブタンが、モデル成分として使用され、炭素は、ブタン処理能(BWC: butane working capacity)によって特定される。吸着方向とは逆向きにガソリンを脱着することによって、フィルターの排出口部分は、フィルター全体のうちで最も残留吸着が少なくなり、次の吸着サイクルの間における排出口からの放出が最小となる。この放出は、「ブリーディング」としても知られている。

【0010】

ガス相用途では、さらに、圧力損失、硬度、および触媒摩滅も、最適孔径分布に次いで重要である。圧力損失は、できるだけ低いべきである。圧力損失は、粒径が増大すると減少する。しかしながら、吸着速度および脱着速度は、粒径が増大すると減少する。高い吸着速度および脱着速度が望ましい場合は、妥協が必要である。特に回収用途においては、何年もの間フィルター中にあるカーボン吸着剤の劣化を防ぐために、高硬度および低触媒

10

20

30

40

50

摩滅は必要である。押出物として成形された炭素は、最適な直径、高硬度、および低触媒摩滅を備えるように製造することができる。

【 0 0 1 1 】

市販の活性炭は、一般的に、植物由来の材料、例えば、木（硬木および軟木）、トウモロコシの穂軸、ケルプ、コーヒー豆、もみ殻、果物の種、ココナッツなどのナッツの殻、並びにバガスおよびリグニンなどの廃棄物から製造されている。活性炭は、泥炭、亜炭、軟質炭および硬質炭、タールおよびピッチ、アスファルト、石油残渣、並びにカーボンブラックからも製造されている。原料の活性化は、2つの別個のプロセス、すなわち、1）化学的活性化または（2）ガス活性化のどちらかで実施される。本格的な生産では、通常、ガス活性化のガスとして蒸気を使用される。蒸気活性化によって製造された活性炭の有効有孔率は、（原料の初期炭化の後の）比較的高い温度での炭素の気化の結果であるが、化学的に活性化された製造物の有孔率は、一般的に、かなり低い温度で起こる化学的脱水／濃縮反応によって作り出される。

10

【 0 0 1 2 】

化学的活性化は、通常、炭素系物質前駆体に化学的活性化薬剤を含浸させ、当該混合物を350～700の温度に加熱することによって、商業的に実施される。化学的活性化剤は、タールおよび他の副産物の生成を抑え、その結果、収量が増加する。

【 0 0 1 3 】

炭素の化学的活性化は、十分な酸素および水素の含有量、すなわち、少なくとも25%（原子）の酸素および5%の水素、を有する炭素系物質に対してのみ可能である。このことは、通常の石炭材料の場合、有用な程度には、化学的に活性化することができないということの意味する。

20

【 0 0 1 4 】

独国特許発明第4416576号には、球形活性炭を調製するためのプロセスであって、炭素系原料の混合物、石炭、セルロース、リチウム塩を少なくとも含有する塩混合物、および自己硬化性樹脂バインダーを球状に成形し、続いて硬化および炭化するプロセスについて記載されている。このプロセスでは、化学的活性化は全く生じない。その上、有用な特性をもつ本発明の活性炭には加えていない望ましくない成分、例えば、脂肪炭または樹脂バインダーなどが、ここでは使用されている。

【 0 0 1 5 】

30

化学的活性炭は、その原料および製造プロセスにより、高度に発達した大きなミクロ孔構造の場合によっては伴う高度に発達したメソ孔構造をもち低密度となる傾向がある。ガス相回収プロセスのためには、速い脱着速度および高い脱着能力を伴う高い吸着能力が重要であり、そのためには、高度に発達した大きなミクロ孔構造が必要である。原則として、活性炭は、ガス相プロセスのためには粒状形態となる。高度に発達したミクロ孔構造は、望ましい特徴であるが、その一方で、低密度はいずれの粒状形態の化学的活性炭においても欠点である。粒状化学的活性炭を製造するための任意のプロセスの成功は、吸着有効性に貢献しないマクロ有孔率を最小化することによって、高密度の発達とミクロ孔およびメソ孔の性質の維持とを両立させる能力によって決まる。

【 0 0 1 6 】

40

したがって、固有表面積を有する炭素の孔構造は、吸着剤としての活性炭の効率を決める上で非常に重要である。

【 0 0 1 7 】

その一方で、粒状活性炭の用途は、通常、決まった容積の固定層の形態をとるため、粒状活性炭の場合には、密度も、吸着剤の効率の重要な特徴である。

【 0 0 1 8 】

精製の粒状活性炭の効率を特定するために用いられる通常の方法は、活性炭の単位体積当たりの、ブレイクスルーまでに吸着することができる物質の重量を測定することである。回収用の場合には、活性炭の単位体積あたりの、脱着することができる物質の重量を特定することが重要である。

50

【 0 0 1 9 】

この試験は、通常、ある容積の活性炭を標準的なU字管に装填し、蒸気を当該活性炭層に通過させ、必要に応じて、続いて吸着された物質を脱着させることによって実施される。

【 0 0 2 0 】

このプロセスの前後に、当該炭素の重量を測定し、その差が、当該炭素に吸着もしくは脱着された物質の重量を表す。

【 0 0 2 1 】

化学的活性炭の製造において通常使用される原料は、炭素系植物材料、例えば、約 2 ~ 5 mm の粒径に粉碎された木材などである。製造される活性炭は、通常、液体精製における使用のために、粉末状に細砕される。ガス精製における使用のために活性炭を壊砕してもよく（例えば、10 × 35 メッシュ）、または、必要に応じて活性化の前または後に、活性炭を様々なサイズのペレット状に成形してもよく、その際にバインダーを使用してもよい。成形された炭素、特に押出物は、低圧力損失、高硬度、および低触媒摩滅を示す。

【 0 0 2 2 】

米国特許第 4, 677, 086 号には、無機バインダーを使用した押出物における活性炭の結着について記載されている。記載された当該方法では、押出物を製造するために別個の工程が必要である。このように製造された活性炭は、BWC において限界があった。

【 0 0 2 3 】

欧州特許出願公開第 5 5 7 2 0 8 号にも、出発物質として木材を使用する、粒状物質の化学的活性化プロセスについて記載されている。このプロセスでは、木粉をリン酸と混合する。混合後、活性化温度まで加熱する際に可塑化が生じる。温度プロファイルの調節により、さらなる可塑化が生じる。この文献には、可塑化を活用して、製造物の性能（より高い BWC ; プタン処理能力）を向上させる方法について記載されている。可塑化は別個の工程で実施される。可塑化の後に、材料を、例えば球状化または押出によって成形する。押出のために、可塑化された材料を微粉碎する。当該材料は、押出の際に成形するために、十分「柔らかく」なければならない。成形後、当該材料を活性化する。

【 0 0 2 4 】

米国特許第 5, 538, 932 号では、高硬度で物理的に欠陥のない活性炭を製造するために、押出および活性化の前に、活性化可能なバインダーを添加している。

【 0 0 2 5 】

欧州特許出願公開第 4 2 3 9 6 7 号には、高リグニン植物原料を含有する成形された粒状材料を化学的に活性化することにより、直接活性炭を製造するプロセスについて記載されている。このプロセスでは、オリブ核粉末などの微粉碎された植物原料を、リン酸と混合し、押出によって成形し、乾燥して活性化する。

【 0 0 2 6 】

米国特許第 4, 677, 086 号および欧州特許出願公開第 4 2 3 9 6 7 号に記載されている従来技術のガス相炭素は、燃料タンクから放出される限られた容積の蒸気に対して満足できるものであった。差し迫った環境規制では、より多くの量の燃料蒸気放出を捕捉する必要があるため、これらのさらなる容積の蒸気と、キャニスタシステムの大きさを制限する空間的制限および経済的条件から、この従来技術によって開示されている活性炭よりも高い密度、高い活性、および高い容積処理能を有する活性炭が必要とされることが予想される。

【 0 0 2 7 】

差し迫っている環境規制では、ブレークスルーによる燃料蒸気の放出がより少なく、バージ後のフィルターの排出口部分における炭素からの燃料蒸気のブリーディングによる燃料蒸気の放出をより少なくするために、より大量の燃料蒸気の吸着が必要である。ブリーディングが少ない炭素特性であれば、劣化がより少なくなる。劣化が少なければ、結果として、炭素フィルターのより長い寿命が得られ、これは、車が 100,000 マイル以上走行した後でも確実に排気規制を充足するために重要である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

欧州特許出願公開第 5 5 7 2 0 8 号および米国特許第 5 , 5 3 8 , 9 3 2 号に記載されている、製造された従来技術のガス相炭素は、燃料タンクから放出された大量の蒸気に対して満足できるものであった。しかし、大量の捕捉は、ブリーディングという代償を払うことになり、それが原因となって、パージ後のフィルターの排出口部分における炭素からより多くの蒸気が放出されてしまう。

【 0 0 2 9 】

米国特許第 4 , 6 7 7 , 0 8 6 号、欧州特許出願公開第 5 5 7 2 0 8 号、および米国特許第 5 , 5 3 8 , 9 3 2 号に記載されている従来技術のガス相炭素は、多数の複数工程プロセスによって製造されており、そのことが、これらの炭素の製造プロセスを高コストにしている。米国特許第 4 , 6 7 7 , 0 8 6 号では、活性炭は、粉末炭素または粉碎炭素の製造に適用されるプロセスにより製造されている。粉末化された活性炭は、バインダーにより結着され、高温で熱処理される。欧州特許出願公開第 5 5 7 2 0 8 号および米国特許第 5 , 5 3 8 , 9 3 2 号では、原料をリン酸と混合した後に、別個の可塑化段階を、成形、乾燥、および活性化の前に実施しなければならない。

【 0 0 3 0 】

欧州特許出願公開第 4 2 3 9 6 7 号に記載された従来技術のガス相炭素は、限られた段階プロセスによって製造されており、そのことが、これらの炭素の製造プロセスをコスト高にしている。原料をリン酸と混合した後に、混合材料を成形し、続いて直接、乾燥および活性化している。

【 0 0 3 1 】

実用的であるためには、押出物の形状は、押出後の全てのプロセス工程において無傷のままではならず、リン酸がにじみ出さず、活性化が困難な大きな塊を形成する粒子同士の粘着が生じるべきではない。大きい塊は、粒子の外部表面積が減少し、空隙率が大きくなるので、動態が減少し、その結果、不規則な形状により低密度と漏洩流が生じるので、ガス相処理に適さない。この現象は、これらのプロセスにおける木材の使用を困難にしている。植物原料との関連において、活性化剤をあまり使用しないというのは、混合物の押出能力を考えると不可能である。原料 / 活性化剤の比率は、自由に調整することが難しく、このことが、製品の最適化とプロセス能力を制限している。

【 0 0 3 2 】

特に、有機蒸気のブリーディング、処理能力、劣化特性、加工性、可撓性、および性能に関して、さらに改良された活性炭が必要とされている。

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 3 3 】

本発明は、一方の木材粒子と、もう一方の若い植物材料、例えば、殻および種など、とを併用することにより、活性炭の多くの特性が相乗的に改善されるという驚くべき発見に基づいている。

【 0 0 3 4 】

第 1 の実施形態において、本発明は、10 : 90 ~ 90 : 10 の間の重量比、好ましくは 15 : 85 ~ 90 : 10 の間の重量比の木材粒子と種材料または殻材料から選択される粉碎された炭素性植物質との組み合わせに基づく化学的活性炭であって、必要に応じてさらにバインダーを含有していてもよく、当該炭素がリン酸または塩化亜鉛を使用して化学的に活性化されている化学的活性炭を特徴とする。

【 0 0 3 5 】

好ましくは、当該バインダーが、木材粒子および粉碎された炭素系植物材料の上記組み合わせとバインダーとの総重量に対して、最高 35 重量 % までの濃度において含まれる。バインダーが含まれる場合、その濃度は、好ましくは、木材粒子および粉碎された炭素系植物材料の上記組み合わせとバインダーとの総重量に対して、少なくとも 5 重量 % である。

【 0 0 3 6 】

第2の実施形態において、本発明は、この化学的活性炭を製造するためのプロセスを特徴とする。化学的活性炭を製造するためのこのプロセスは、木材粒子と、種材料に由来する粉碎された炭素系植物材料および殻材料に由来する粉碎された炭素系植物材料と、必要に応じてバインダーとの混合物の形態の出発物質を供給する工程；上記の出発物質を、リン酸および塩化亜鉛から選択される化学的活性化剤と混合して、当該粒子を当該化学的活性化剤で含浸させる工程；化学的活性化剤を含む上記混合物をペレットリング（成形）してペレットを形成する工程；当該粒状性質を強化するために、当該ペレットを加熱して含まれる水分および他の揮発性成分を除去する工程を含む加熱処理に上記ペレットを供する工程；並びに処理された粒子を、好ましくは約350～約700、特に約400～約650の温度で炭化する工程を含む。成形前に、別の予備熱処理の可塑化工程は必要ない。

10

【 0 0 3 7 】

木材粒子と、粉碎された炭素性植物材料との重量比は、通常、10：90～90：10の間である。

【 0 0 3 8 】

バインダーが含まれる場合には、活性化の前のバインダーの濃度は、通常、総重量に対して最大35重量%までであり、好ましくは5～35重量%である。バインダー材料として、好ましくは活性化可能なバインダー、例えば、リグニンまたはリグニン化合物などが使用される。

20

【 0 0 3 9 】

本発明による、活性炭の調製のためのこのような方法は、本発明による活性炭の調製において、特に好適である。

【 0 0 4 0 】

第3の実施形態において、本発明は、上記において定義されたような、本発明によって製造された活性炭の、蒸発損失制御装置での使用を対象としている。

【 0 0 4 1 】

驚いたことに、本発明は、粉碎された炭素系植物材料またはバインダーと組み合わせられた木材を原料として使用して、簡単な方法で化学的活性炭を得る方法であって、その一方で、活性炭を木製材料のみから調製する類似のプロセスと比較して、良好な処理能力を維持し、形状安定性（ペレットが一緒に粘着する傾向が少ない）を改良する方法を提供することを見出した。

30

【 0 0 4 2 】

驚いたことに、木材粒子と粉碎された炭素系植物材料またはバインダーとの併用でも、改良された活性炭、より詳細には、処理能力などの吸着特性および最終的な粒子への加工性に関して、様々なプロセス、より詳細には車両からの蒸気の放出を低減するための装置におけるプロセスのための、改良された活性炭が得られることが見出された。特に、木材粒子と粉碎された炭素系植物材料、並びに必要に応じてバインダーとの併用は、処理能力に関して相乗効果も提供し得る。

【 0 0 4 3 】

より詳細には、粉碎された種材料または核材料との混合物中における木材粒子の量が増加すると、当該特性は大きく改善され、この改善は混合物における比率の全範囲において維持されることが見出された。

40

【 0 0 4 4 】

さらなる利点は、良好な製造品特性を維持しつつ、市場状況に応じて材料の最も安価な組み合わせを選択することを可能にする、出発物質の選択における柔軟性の増加に存する。

【 0 0 4 5 】

本発明の活性炭における重要な特性は、ブリーディングおよび劣化の測定であり、これは、ブタン保持力に基づいて特定される。それらの値は、ASTM D 5228に従っ

50

て測定したときに、好ましくは7.5 g / 100 g未満である。

【0046】

本発明の化学的活性炭の製造において使用される原料の一方は木材である。好ましくは、木材粒子は、木材チップ、おが屑、および木粉から選択される。

【0047】

一方、ナッツの殻、果物の核、および種、特に、オリーブ核、アーモンドの殻、およびココナッツの殻は、当該混合物の第2の成分として特に有用である。これらの材料も、好ましくは、チップまたは粉末などの粉碎された形態で使用される。

【0048】

木材粒子および他の粒子の粒径は、広い範囲において選択することができる。

10

【0049】

特に、粉碎された植物材料の粒径は、1 μm未満の粒径が最高5重量%までであり、かつ750 μm未満の粒径が少なくとも95重量%であることを特徴とし得る。より詳細には、最高5重量%までが1 μm未満の粒径を有し、かつ少なくとも95重量%が500 μm未満の粒径を有し得る。

【0050】

特に、木材粒子材料の粒径は、最高5重量%までが1 μm未満の粒径を有し、かつ少なくとも95重量%が750 μm未満の粒径を有することを特徴とし得る。より詳細には、最高5重量%までが1 μm未満の粒径を有し、かつ少なくとも95重量%が500 μm未満の粒径を有し得る。

20

【0051】

混合物では、粒径は、好ましくは、高密度および良好な加工特性が得られるように、特に可塑化による低収縮に関連して選択される。

【0052】

当該粒子は、好ましくは水溶液としての化学的活性化剤と混合される。この試薬は、リン酸または塩化亜鉛をベースとしており、好ましくはリン酸をベースとする。好ましいリン酸は、50 ~ 86 %のオルトリン酸水溶液であり、例えば、60 ~ 80 %のオルトリン酸水溶液である。当該化学的活性化剤は、リチウム塩を含有しない。

【0053】

当該化学的活性化剤は、木材粒子および粉碎された炭素系植物材料の組み合わせに対して、それぞれ1 : 1 ~ 3 : 1の間の重量比において、好ましくは1.5 : 1 ~ 2.2 : 1の間の重量比において添加される。

30

【0054】

当該混合物は、好ましくは、10 : 90 ~ 90 : 10の間の重量比の木材粒子および種材料もしくは殻材料から選択される粉碎された炭素系植物材料、バインダー、化学的活性化剤、水、並びに必要に応じて追加のバインダーのみから成ることに注目すべきである。

【0055】

当該混合物を、特に押出によって成形し、1.5 ~ 5 mmの間の直径を有する硬く加工可能な押出物を得る。

40

【0056】

次いで、当該混合物は、好ましくは加熱されて押出物内の木材材料が可塑化され、一方で、植物材料は、発汗を防ぐテンプレートとして機能する。この加熱は、好ましくは、最終温度が100 ~ 200 の間であり、特に加熱時間は10 ~ 50分の間である。この処理の際に、材料は可塑化し乾燥する。それに続いて、好適な温度、例えば350 ~ 700 の間の温度で炭素化する。

【0057】

活性化後は、本発明による活性炭は、非常に硬く、触媒摩滅は低く、圧力損失も少ない。

【0058】

本発明による活性炭は、特に吸着プロセスでの使用、より詳細には、比較的小さい容積

50

で高い吸着能力が得られなければならないプロセスでの使用に適している。当該材料は、体積当たりの吸着能力が高いため、吸着プロセスを改良するために使用することができる。

【0059】

特に重要な実施形態は、例えば、米国特許第6,866,699号および同第6,540,815号に記載されているように、蒸発損失制御装置での使用である。なお、これらは、参照により本明細書に組み込まれるものとする。本発明の非常に興味深い実施形態は、炭素が、最初の特許による装置の第1の段階において押出物として使用される一方で、その第2の段階ではモノリスの形態で使用される使用に存する。

【0060】

本発明を、以下の非限定的な実施例に基づいて説明する。

【実施例1】

【0061】

実験室スケールでは、5重量% < 10 μm かつ 95重量% < 500 μm の範囲の粒径を有する植物原料 (VM: vegetable raw material) を、様々な比率で、5重量% < 10 μm かつ 95重量% < 500 μm の範囲の粒径を有する木材原料 (WM: wood raw material) と混合した。純粋な65%のリン酸 (PA: phosphoric acid) 水溶液溶液を、原料の使用に応じて1:1.4 ~ 1:2.1の比率で加えた。当該混合物を混合し、続いて押出処理した。VM、WM、およびリン酸から成る当該押出物を、150 で30分間加熱し、その後炭化させた。

【0062】

430 ~ 470 で20分間炭化させ、その際に、混合物が活性化される。炭化後、リン酸を回収するために当該炭素を洗浄する。VMとして、オリーブ核粉末 (OSF: olive stone flour) またはヤシ殻粉末 (CSF: coconut shell flour) を使用した。WMとして、軟木粉 (SWF: soft wood flour)、硬木粉 (HWF: hard wood flour)、および廃棄木材粉末 (WWF: waste wood flour) を使用した。実用的であるためには、押出物の形状は、押出後のプロセスの全て段階において損傷を受けてはならず、活性化が困難な大きな塊を形成する押出物同士の粘着が生じてはならない。大きい塊は、不規則な形状が低密度と漏洩流の原因となり、粒子の外部表面積が減少し、空隙率が増加するので、その結果、動態が減少するために、ガス相処理に適さない。異なる種類のVMおよびWMを使用して、加工性および形状の安定性について活性炭を評価した。表1に、それらの結果を示す。

【0063】

10

20

30

【表 1】

表 1

原料	スケール	加工性
100%OSF	実験室スケール	実用的であり、押出物はお互いに粘着しなかった
25%SWF/75%OSF	実験室スケール	実用的であり、押出物はお互いに粘着しなかった
50%SWF/50%OSF	実験室スケール	実用的であり、押出物はお互いに粘着しなかった
75%SWF/25%OSF	実験室スケール	実用的であり、押出物はお互いに粘着しなかった
20%HWF/80%OSF	実験室スケール	実用的であり、押出物はお互いに粘着しなかった
50%HWF/50%OSF	実験室スケール	実用的であり、押出物はお互いに粘着しなかった
25%WWF/75%OSF	実験室スケール	実用的であり、押出物はお互いに粘着しなかった
100%CF	実験室スケール	実用的であり、押出物はお互いに粘着しなかった
20%CF/80%HWF	実験室スケール	実用的であり、押出物はお互いに粘着しなかった
100%HWF	実験室スケール	実用的でなく、押出物はお互いに粘着し、窯の壁に結着して1つの大きな塊を形成した
100%SWF	実験室スケール	実用的でなく、押出物はお互いに粘着し、窯の壁に結着して1つの大きな塊を形成した

10

20

【実施例 2】

【0064】

100%のOSFにおいて、OSFをSWFに替えて3セットの実験を実施した。それぞれのセットの実験を同じ処理条件下で実施した。当該セットは、異なるバッチのOSFおよびSWFを使用し、異なるOSF/SWF比、純粋なPAまたは回収したPA、並びに異なる規模で実施した。小さな試料は、グラム規模の1バッチにおいて作製し、大きな試料は、複数の小さい試料バッチを混合してkg規模において作製した。当該処理条件は、実施例1において言及したような範囲内であった。BWCおよび保持力に対するこれらの結果を、表2に示す。

30

【0065】

驚いたことに、当該結果は、100%OSF - 炭素と比較して、OSF/WF混合物ではBWCの増加を示している。

【0066】

ブリーディングおよび劣化は、保持力と関係がある。ブリーディングは、自動車のLEVII要件を満たすための重要な特性として言及されている。劣化は、駐車/走行のサイクルを何度も繰り返すうちにやがて生じる、車のフィルターに適用された炭素の処理能(WC: working capacity)の低下である。高い保持力からは、高いブリーディングおよび早い劣化が予想される。驚いたことに、当該結果は、OSF/SWF混合物においては、100%OSF - 炭素と比較して、保持力の大幅な減少を示している。

40

【0067】

OSF/SWF混合物中におけるSWF含有率が高い方が、BWC増加および保持力減少の効果が大きい。

【0068】

【表 2】

表 2

異なる種類および異なる含有率でのSWFによるOSFの置換

試料サイズ	PA濃度	活性化温度	VM	WM	VM/WM比	BWC	ブタン保持力
	%	K				g/100cm ³	g/100g
小さい	65R	450	OSF1		100/0	10.2	4.8
小さい	65R	450	OSF1	SWF1	75/25	10.6	3.3
大きい	65R	430~470	OSF1		100/0	11.2	5.0
大きい	65R	430~470	OSF1	SWF1	75/25	11.6	3.9
小さい	65P	450	OSF2		100/0	11.7	4.9
小さい	65P	450	OSF2	SWF2	20/80	13.1	2.5

10

【実施例 3】

【0069】

実施例 1 の手法に従って、異なる種類のWF による 4 セットの実験室試料を作製した。WF として、SWF、HWF、およびWWF を使用した。当該セットは、異なるバッチのOSF およびSWF、異なるOSF / WF 率、および純粋なPA または回収したPA により

20

作製した。BWC および保持力に対するこれらの結果を、表 3 に示す。OSF と置き換えるために、SWF に次いでHWF およびWWF も使用することができる。

【0070】

【表 3】

表 3

異なる種類および異なる含有量でのWMによるOSFの置換

PA	植物材料 (VM)	木材材料 (WM)	VM/WM比	BWC	ブタン保持力
				g/100cm ³	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

30

40

【実施例 4】

【0071】

実施例 1 の手法に従って、異なる種類のVM による実験室試料を作製した。VM 材料として、OSF の代わりにCSF を選択した。BWC および保持力に対するそれらの結果を

50

、表 4 に示す。表 4 に示される結果は、同じ傾向を示している。W F による C S F の部分的置き換えは、O S F による実験に見られるように、B W C を増加させ、保持力を低下させる。

【 0 0 7 2 】

【表 4】

表 4

C S F による O S F の置換

植物材料 (VM)	木材材料 (WM)	VM/WM比	BWC	ブタン保持力
			g / 1 0 0 c m ³	g / 1 0 0 g
C S F		1 0 0 / 0	1 1 . 0	4 . 9
C S F	H W F	2 0 / 8 0	1 2 . 9	3 . 2

10

【実施例 5】

【 0 0 7 3 】

フルスケールにおいて、2 トンの生産工程を実施した。当該試験は、1 0 0 % のオリブ核粉末 (O S F) から成る活性炭の生産から開始した。5 重量 % < 1 0 μ m かつ 9 5 重量 % < 3 0 0 μ m の範囲の粒径を有する O S F を、6 5 % のプラントリン酸水溶液と 1 : 1 . 4 の比率で混合した。当該混合物を混合し、その後、押出処理した。活性炭を製造するために、当該押出物を 1 5 0 で最長 3 5 分間加熱し、その後、4 3 0 ~ 5 0 0 で最長 3 5 分間炭化させた。炭化後、当該炭素を洗浄した。O S F の 2 5 % を軟木材粉 (S W F) で置き換えて、当該生産工程を継続した。5 重量 % < 1 0 μ m かつ 9 5 重量 % < 3 0 0 μ m の範囲の粒径を有する O S F を、5 重量 % < 1 0 μ m かつ 9 5 重量 % < 3 0 0 μ m の範囲の粒径を有する 2 5 % の軟質 S W F と混合した。6 5 % のプラントリン酸水溶液を 1 : 2 の比率で加え、当該混合物を混合し、その後、押出処理した。活性炭を製造するために、O S F 、S W F 、およびリン酸から成る当該押出混合物を 1 5 0 で最長 3 5 分間加熱し、その後、4 3 0 ~ 5 0 0 で最長 3 5 分間炭化させた。炭化後、当該炭素を洗浄してリン酸を回収した。当該活性炭は、加工性および形状の安定性について評価を行った。O S F の 2 5 % を S W F に置き換えることは、実用的規模において、非常に良好な実用可能性を示している。押出物はお互いに粘着しなかった。表 5 に、1 0 0 % の O S F で開始し、7 5 % の O S F および 2 5 % の S W F で終了したフルスケールの生産工程において得られた、B W C および保持力に対する結果を示す。当該結果は、実験室スケールの実験から予想されるように、S W F による O S F の置き換えの結果として、B W C における増加および保持力における減少を示している。

20

30

【 0 0 7 4 】

フルスケールでの実験で使用したのと同様に、同一のプラント酸および原料によって製造した実験室試料の結果も表 5 に示してある。フルスケールで製造した活性炭は、実験室スケールで製造された活性炭より高い B W C および保持力を示している。1 5 を超える B W C の実験室スケール試料とフルスケール試料の間に見られる B W C の違いは、実験室スケールでの結果のようにフルスケールで実現可能でなければならない。

40

【 0 0 7 5 】

【表 5】

表 5

OSF-SWF 混合物によるフルスケール実験

	植物材料 (VM)	木材材料 (WM)	VM/WM比	BWC	ブタン保持力
				$\text{g}/100\text{cm}^3$	$\text{g}/100\text{g}$
フルスケールの実験 2007	OSF1		100/0	11.9	7.4
フルスケールの実験 2007	OSF1	SWF1	75/25	13.7	5.4
実験室スケールの実験	OSF1	SWF1	75/25	11.6	4.1

10

【0076】

フルスケールでの製造試料は、NSTM4.04によるボールペン硬度で試験し、この試験方法は、ASTM D 3802-79に基づいている。結果を表6に示す。SWFによるOSFの置き換えによっても、結果においてBPHの違いは見られなかった。

【0077】

【表 6】

20

表 6

表 6：BPHのフルスケール試料

	植物材料 (VM)	木材材料 (WM)	VM/WM比	BPH
				%
フルスケールの実験 2007	OSF		100/0	83
フルスケールの実験 2007	OSF	SWF	75/25	83

30

【実施例 6】

【0078】

異なる比率のWMおよびVMによる実験室試料を、押出の前に混合した。他の処理条件は、実施例1に記載されてある。結果を表7に記載する。WM ($5\% < 25\mu\text{m}$; $95\% < 600\mu\text{m}$) による実験は実用的であったが、より細かい粒径分布では、押出が困難であった。

【0079】

【表 7】

表 7

異なる粒径分布の

植物材料 (VM)	木材材料 (WM)	VM/W M比	BWC	ボタン保 持力
OSF	WF		$\text{g}/100\text{cm}^3$	$\text{g}/100\text{g}$
5% < 8.3 μm : 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% < 160 μm	80/20	押出が困難	
5% < 250 μm ; 95% < 560 μm	5% < 8.1 μm ; 95% < 336 μm	80/20	押出が困難	

10

【0080】

当該結果は、VMおよびWMの粒径分布 (PSD: particle size distribution) における制限が、加工性に関連して重要であることを示している。特に粗過ぎるVM材料では、押出において問題が生じた。

20

【実施例 7】

【0081】

押出混合物にバインダーを添加した実験室試料を、実施例 1 の手法に従って製造した。バインダーとして、リグノスルホネートを選択した。リグノスルホネートの濃度は 20% であった。実験室スケールの製造試料を、NSTM 4.04 によるボールペン硬度で試験し、この試験方法は、ASTM D 3802 - 79 に基づいている。結果を表 9 に示す。当該結果は、BPH の増加を示している。しかしながら、LS の含有量が多い場合は、BWC が減少している。

【0082】

30

【表 8】

表 8

バインダーとしてのリグノスルホネートの添加

植物材料 (VM)	木材材料 (WM)	VM/WM 比	LS / (VM+WF) 比	BPH	BWC	ボタン保持 力
				%	$\text{g}/100\text{cm}^3$	$\text{g}/100\text{g}$
OSF1	HWF3	50/50	0	69	13.4	2.9
OSF1	HWF3	50/50	20	90	9.6	4.0

40

フロントページの続き

- (72)発明者 スタール, エデュアルドゥス ヘルルドゥス ヨハンネス
オランダ国 3 8 2 2 テーアー アメルスフォールト ベルラヘストラート 1 5
- (72)発明者 ロジャース, マイケル
イギリス国 ネザリー, グラスゴー ジー44 3キューワイ オーモンド アベニュー 3 7
- (72)発明者 レイメリンク - スハトス, ヴィルヘルミナ マルハレータ テレシア マリア
オランダ国 3 8 1 3 アールデー アメルスフォールト エルセンブルク 3 4

審査官 山口 俊樹

- (56)参考文献 特開平04 - 144908 (JP, A)
特開平03 - 146412 (JP, A)
特開平06 - 009208 (JP, A)
特開2000 - 313611 (JP, A)
独国特許発明第04416576 (DE, C1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B31 / 00 - 31 / 36