



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201311558 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101117694

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 18 日

(51)Int. Cl.：

C01B31/08 (2006.01)

B01J20/04 (2006.01)

B01J20/20 (2006.01)

A24D3/16 (2006.01)

(30)優先權：2011/05/20

中國大陸

201110150926.5

(71)申請人：英美煙草（投資）有限公司（英國）BRITISH AMERICAN TOBACCO

(INVESTMENTS) LIMITED (GB)

英國

(72)發明人：布蘭頓 彼特 BRANTON, PETER (GB)；陸安慧 LU, AN-HUI (CN)；李文翠 LI,

WEN-CUI (CN)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 19 頁

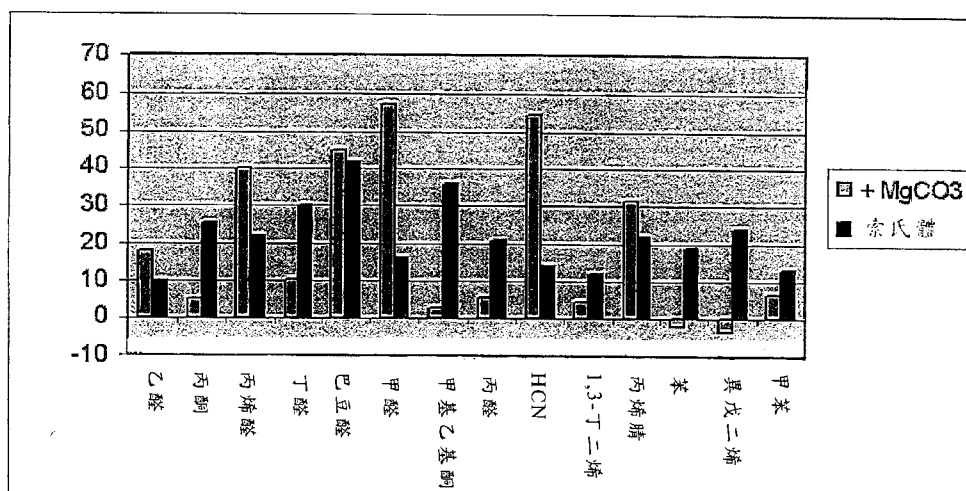
(54)名稱

製備增強的多孔性碳之方法

METHOD OF PREPARING ENHANCED POROUS CARBON

(57)摘要

本發明係關於一種製備多孔性碳之方法。特別地，該碳展現對於低分子量醛、如甲醛，以及對於氫化氰之增強吸附選擇性。該方法包含在聚縮合及/或碳化前施加碳酸鎂至碳，使得該多孔性碳成為經碳酸鎂浸漬。該碳係適用於煙過濾。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201311558 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101117694

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 18 日

(51)Int. Cl.：

C01B31/08 (2006.01)

B01J20/04 (2006.01)

B01J20/20 (2006.01)

A24D3/16 (2006.01)

(30)優先權：2011/05/20

中國大陸

201110150926.5

(71)申請人：英美煙草（投資）有限公司（英國）BRITISH AMERICAN TOBACCO

(INVESTMENTS) LIMITED (GB)

英國

(72)發明人：布蘭頓 彼特 BRANTON, PETER (GB)；陸安慧 LU, AN-HUI (CN)；李文翠 LI,

WEN-CUI (CN)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 19 頁

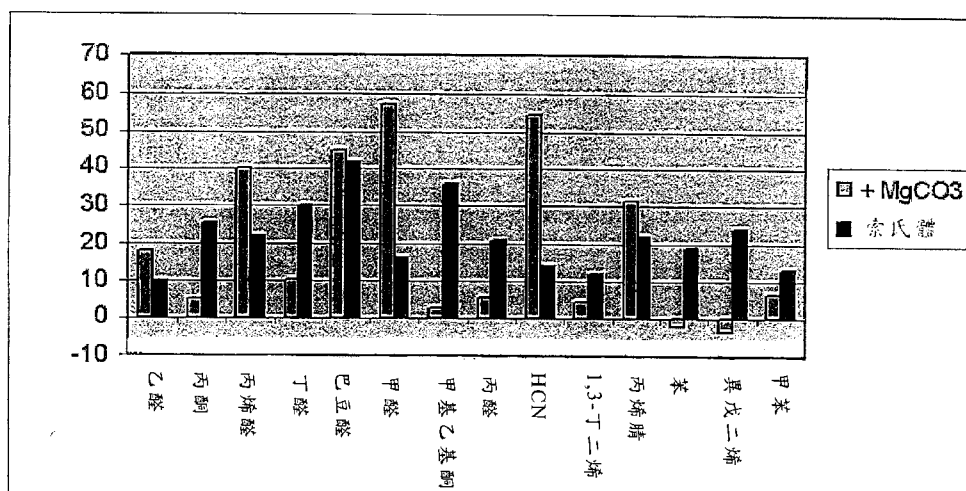
(54)名稱

製備增強的多孔性碳之方法

METHOD OF PREPARING ENHANCED POROUS CARBON

(57)摘要

本發明係關於一種製備多孔性碳之方法。特別地，該碳展現對於低分子量醛、如甲醛，以及對於氫化氰之增強吸附選擇性。該方法包含在聚縮合及/或碳化前施加碳酸鎂至碳，使得該多孔性碳成為經碳酸鎂浸漬。該碳係適用於煙過濾。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101117614

C01B 31/08 (2006.01)

※申請日：2012.05.18

※IPC 分類：B01J 20/04 (2006.01)

20/20 (2006.01)

A24D 3/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備增強的多孔性碳之方法

METHOD OF PREPARING ENHANCED POROUS
CARBON

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備多孔性碳之方法。特別地，該碳展現對於低分子量醛、如甲醛，以及對於氫化氰之增強吸附選擇性。該方法包含在聚縮合及/或碳化前施加碳酸鎂至碳，使得該多孔性碳成為經碳酸鎂浸漬。該碳係適用於煙過濾。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a method of preparing porous carbon. In particular, the carbon exhibits enhanced adsorption selectivity for low molecular weight aldehydes, such as formaldehyde, and for hydrogen cyanide. The method comprises applying magnesium carbonate to carbon prior to polycondensation and/or carbonisation, so that the porous carbon becomes impregnated with magnesium carbonate. The carbon is suitable for use in smoke filtration.

四、指明代表圖：

(一)本案指明代表圖為：圖 1

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備多孔性碳之方法。特別地，該碳展現對於低分子量醛、如甲醛，以及對於氫化氰(HCN)之增強吸附選擇性。該方法包含在聚縮合及/或碳化前施加碳酸鎂至碳，使得該多孔性碳成為經碳酸鎂浸漬。本發明之多孔性碳係特別有用於吸煙物件中之煙過濾，因為當相較於傳統活性碳時，其可提供改良之上述煙汽相組份的吸附。

【先前技術】

過濾係用於降低吸煙過程中吸入之菸草煙(tobacco smoke)的某些顆粒及/或汽相組份。重要的是這無須進而降低產品品質或風味之移除顯著程度的其他成分(如感官(organoleptic)成分)而達到。

吸煙物件過濾器可包含吸附某些煙組份之多孔性碳材料，其典型地係藉由物理吸附。此些多孔性碳材料可製自碳化形式之許多不同有機材料。二擇一地，使用合成碳，如藉由聚縮合反應製備之樹脂。

由於多孔性碳材料之大表面積、微孔結構及高度表面反應性，其已變成廣泛用作為多功能吸附劑。

多孔性碳通常製自包含椰殼、以植物為基質之材料、木粉、泥炭、骨(bone)、煤渣、樹脂及相關聚合物之材料。椰殼作為製造活性碳之原料係特別具吸引力

的，因為其便宜且容易取得，和亦為環境上能承受的。此外，自非常純且具有高表面積之椰殼活性碳材料製得係可能的。

如上所述，微孔性碳的替代來源係合成碳，如藉由聚合反應形成者，像是以樹脂為基質之合成碳。此些碳可(例如)藉由醛與酚之聚合而製備。

此些合成碳係引人注目的，因為在製造過程中可控制某些其物理特性，允許其適合提供所欲過濾特徵。然而，此些材料相較於活性化椰碳及其類似物顯著地非常昂貴。

多孔性碳材料在不同環境下作為吸附劑之性能與合適性係藉由材料的不同物理性質，包含粒子形狀與尺寸、孔徑、材料表面積等而測定。此些不同參數可藉由操縱製造多孔性碳之方法及條件來控制。

一般而言，多孔性材料之表面積越大則材料吸附量越大。然而，由於材料表面積增加，密度及結構完整性被降低。此外，材料表面積可能藉由增加孔隙數以及使孔隙更小而增加，由於孔隙尺寸接近目標分子之尺寸，不太可能目標分子將進入孔隙以及吸附至材料。若過濾材料具有相較於活性碳材料高的流率，這是特別為真的，如在吸煙物件的情況下。

用於製造多孔性碳之精確方法對其性質有很強的影響。因此，製造具有廣範圍的形狀、尺寸、尺寸分布、孔徑、孔隙體積、孔徑分布及表面積之碳粒子係可能

的，其各影響該等碳粒子作為吸附劑之有效性。磨損率 (attrition rate) 亦為一重要變數，低磨損率可期望避免在高速過濾器製造過程中產生粉塵(dust)。

如 Adsorption (2008) 14: 335-341 中所解釋，常見椰碳實質上為微孔性，並且增加碳活化時間，導致微孔數及表面積增加但造成孔徑或孔隙分布無真實改變。

根據本發明所屬技術領域中具有通常知識者所使用之命名法，吸附材料中直徑低於 2nm 之孔隙稱為「微孔」，以及具有介於 2nm 及 50nm 之間之直徑之孔隙稱為「中孔」。若孔隙直徑超過 50nm，則其稱為「巨孔 (macropores)」。具有大於 500nm 之直徑之孔隙通常不會顯著提供多孔性材料之吸附性。

在成功地建立多孔性碳材料展現自菸草煙的汽相優異的非所欲物質一般過濾(general filtration)的同時，有某些煙汽組份展現相當低程度的吸附，且此些組份包括低分子量醛(如甲醛)及氫化氰(HCN)。

在多孔性碳表面上存在的不同化合物已發現亦影響碳吸附性質。

【發明內容】

本發明追求提供一種用於製備多孔性碳之方法，該多孔性碳具有增強的低分子量醛與 HCN 之選擇性吸附。

發明摘述

因此，在根據本發明第一觀點中，提供一種製備用於煙過濾之多孔性碳之方法，該方法包含在聚縮合及/或碳化前施加碳酸鎂至碳，使得該碳成為經碳酸鎂浸漬。

根據本發明第二個觀點，提供一種多孔性碳，其藉由或可藉由根據第一觀點之方法獲得。

根據本發明第三個觀點，提供一種用於吸煙物件之過濾元件，其包含根據本發明第二觀點之多孔性碳。

根據本發明第四個觀點，提供一種吸煙物件，其包含根據本發明第二觀點之多孔性碳。

發明詳述

本發明係關於一種方法，其包含施加碳酸鎂至多孔性碳，使得該多孔性碳成為經碳酸鎂浸漬，且因此具有增加的吸附劑性質。

在本發明之一個具體實例中，多孔性碳係碳酸化形式(carbonated form)之有機材料，如椰殼。

在本發明之另一具體實例中，多孔性碳係以樹脂為基質之合成碳，如藉由醛與苯酚之聚縮合而製備之碳。若有的話，可使用可商購之聚縮物。

為了製造聚縮物，起始材料可為酚系化合物，如苯酚、間苯二酚、兒茶素、對苯二酚及間苯三酚，以及醛，如甲醛、乙二醛、戊二醛或糠醛。通常使用且較佳之反

應混合物包含間苯二酚(1,3-二羥苯)及甲醛，其在鹼性條件下彼此反應以形成膠狀聚縮物。聚縮合法通常在水性條件下進行。

聚縮合反應之速率與所得凝膠之交聯度可(例如)受到醇及催化劑之相對量影響。本發明所屬技術領域中具有通常知識者能夠知道如何調整用於達到所欲結果之此些成分的量。

為了製造所欲尺寸之粒子，已顯示在另外加工前降低聚縮物之尺寸係有利的。聚縮物的尺寸降低可使用常見機械尺寸降低技術或研磨進行。較佳地，尺寸降低步驟導致具有所欲尺寸分布之顆粒形成，藉此實質上避免粉末部分的形成。

有機材料或聚縮物(其視情況地已降低粒徑)隨後接受熱裂解。熱裂解亦可描述為碳化。

碳化描述在缺少空氣下熱裂解材料以移除作為揮發性化合物之大部分除碳以外的元素之程序。

碳化可使用任何合適方法達到，且這樣的方法對於本發明所屬技術領域中具有通常知識者是熟悉的。合適的方法包括粉末套管法(pit method)、滾筒法(drum method)及分解蒸餾。利用 H_3PO_4 或 ZnCl_2 之碳化法增加材料中微孔的比例，且亦增加材料中碳的比例。然而，此方法亦可能增加碳材料中非所欲無機化合物的比例。這樣的無機化合物可藉由密集的(intensive)清洗程序移除。

條件可取決於規模而有所不同。然而，保溫(incubation)溫度及時間可分別介於 300°C 及 1000°C 之間，以及 30 分鐘及 4 小時之間。例如，熱裂解步驟可包括加熱經預處理碳至至少 500°C 的溫度及維持碳在該溫度下數小時。在一個具體實例中，熱裂解步驟包含在以 10-200cm³/min 的速率流動之 N₂ 下，以 5-10°C/分鐘的速率加熱經預處理之碳至 600°C。

在熱裂解後，冷卻碳，並且較佳例如藉由暴露於潮濕的 N₂ 流使碳表面去活化。此去活化係較佳的，因為高風險的導致赤熱之放熱 O₂ 吸附。

接者，活化經熱裂解之碳，以增加表面積。在此方法中，材料中現存孔隙及坑(pits)被打開及擴大，以產生具有大表面積之材料，其富含微孔及中孔。

材料可藉由任何方法活化，且本發明所屬技術領域中具有通常知識者可知物理或化學方法可能是合適的。較佳地，材料係藉由物理方法活化，且最佳地，材料係使用氮和蒸氣，或者 CO₂ 而活化。

在一個本發明之具體實例中，材料係藉由在窯(如旋轉窯)中經控制之氮氛圍下與蒸氣之反應而活化。

在活化方法中，溫度係重要的。若溫度太低，則反應變慢且不經濟。換言之，若溫度太高，則反應變成擴散控制且導致材料損失。

活化方法較佳進行 30 分鐘與 4 小時之間。最佳地，活化材料 1 小時。

在一替代的具體實例中，材料係藉由與二氧化碳之反應而活化。在此情況中，材料之活化可在 700°C 與 1100°C 之間的溫度下進行，且較佳地活化係在 800°C 與 1000°C 之間的溫度下進行。最佳地，材料係在約 900°C 下活化。

可使用化學活化方法。例如： KOH 或 ZnCl_2 可用於活化材料。然而，化學活化方法可能導致化學物質沉積於碳材料中，其可能是非所欲的。這樣的化學物質可能使用密集的清洗程序而移除。

活化後，材料粒徑降低 10%至 40%之間，且較佳材料粒徑降低 20%至 30%之間。

根據本發明方法製得之材料將具有足夠小以提供對於煙過濾之大表面積的粒子。然而，活性碳材料的粒子應足夠大使通過過濾器之煙不受限制。亦重要的是，粒子係足夠大到，使他們不能成為夾帶於煙中且通過過濾器而被吸煙者吸入。碳係非有害的，但吸入碎片仍然對於使用者會是不愉快的。

另一方面，若碎片太大，則碎片的表面積對體積比率會是使得過濾效率降低。

考量此些因素，藉由所請方法製得之活性碳較佳應具有在 $10\ \mu\text{m}$ 及 $1500\ \mu\text{m}$ 之間範圍中之粒徑。較佳地，平均粒徑係介於 $100\ \mu\text{m}$ 及 $1000\ \mu\text{m}$ 之間，及更佳介於 $150\ \mu\text{m}$ 及 $800\ \mu\text{m}$ 之間。最佳地，活性碳材料之粒子具有 $250\ \mu\text{m}$ 及 $750\ \mu\text{m}$ 之間的平均尺寸。

活性碳表面積係藉由測量被材料吸附之氮體積的變化，其關於常溫下氮分壓。藉由源自於 Brunauer'、Emmett 及 Teller 之數學模式的結果分析導致一已知為 BET 表面積之數值。

本發明中所使用之活性碳材料的 BET 表面積理想地係為至少 $800\text{m}^2/\text{g}$ ，較佳至少 $900\text{m}^2/\text{g}$ ，且期望地至少 1000 、 1100 、 1150 、 1200 、 1250 、 1300 或 $1350\text{m}^2/\text{g}$ 。對於藉由本發明方法製得之碳材料的 BET 表面積之典型數值係高至約 1000 、 1050 、 1100 、 1150 、 1200 、 1250 、 1300 、 1400 、 1500 、 1600 、 1700 、 1800 或 $1900\text{m}^2/\text{g}$ 。具有介於 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 及 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 之間之 BET 表面積的多孔性碳材料係較佳的，且具有介於 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 及 $1400\text{m}^2/\text{g}$ 之間之表面積的材料係最佳的。然而， MgCO_3 浸漬甚至對於具有低至 $450\text{m}^2/\text{g}$ 的低表面積之活性碳作用，如以下實例中所示。

活性碳材料中，微孔、中孔及巨孔之相對體積可使用熟知氮吸附及水銀孔隙度儀(mercury porosimetry)技術來估計。水銀孔隙度儀可用於估計中孔及巨孔之體積。氮吸附可用於估計微孔及中孔之體積，其使用所謂的 BJH 數學模式。然而，由於對於估計之理論基礎係不同的，藉由該等兩種方法獲得之數值無法直接彼此比較。

本發明之方法可使用具有通常適用於煙過濾的任何孔隙結構之活性碳材料，亦即其可包括微孔、中孔及

可能的巨孔。在本發明某些合適的碳材料中，至少 20% 但期望地不高於 65% 的孔隙體積(如藉由氮吸附之估計)係中孔。如本發明碳材料之經組合的微孔及中孔體積分比，對於中孔體積之典型最小值係 25%、35% 或 45%。對於這樣的體積之典型最大值係 55%、60% 或 65%。較佳地，本發明碳材料之中孔係在 25% and 55% 之間之經組合的中孔及微孔體積範圍中。

本發明中所使用之多孔性碳材料較佳具有至少 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ ，且期望地至少 0.5、0.6、0.7、0.8 或 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$ 之孔隙體積(如藉由氮吸附而估計)。具有至少 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔隙體積之碳材料係特別有用於作為用於菸草煙之吸附劑。具有顯著更高於較佳數值的孔隙體積之碳材料，可能密度低，且因此在香菸製造設備中不容易處理。這樣的碳材料對於為了該原因用於香菸或煙過濾器之用途係較不受歡迎的。

活性碳材料之孔隙結構及密度係緊密有關的。一般而言，材料孔隙體積越大，則密度越低。

本發明中所使用之活性碳材料較佳地具有大於 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ ，且較佳大於 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 之總體密度(bulk densities)。活性碳材料可具有高至 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之總體密度。

飽和碳酸鎂鹼性溶液可用於本發明。使用過量飽和溶液，且加入 1% 碳重量之飽和溶液。然而，亦可使用其他溶劑結合鎂鹽。此溶液可隨後藉由浸泡或噴塗而施加至碳，其中其用作為催化劑。

在施加碳酸鎂後，不洗滌多孔性碳，以移除過量之碳酸鹽。

以上所述被認為是本發明較佳具體實例。然而，本發明所屬技術領域中具有通常知識者將認知到可進行變換及修改而不偏離本發明之範圍。

【實施方式】

實例

製作一樣本，稱為「+ MgO_3 」。此係使用間苯二酚及甲醛(40:60 比率)而合成。使用作為催化劑之碳酸鎂、使用飽和碳酸鎂鹼性溶液、以熱固化(在 40°C 三天或在 90°C 六小時)誘發聚縮合。凝膠形成，其係經乾燥(在室溫 2 天或在 90°C 過夜)。經乾燥之凝膠係在 $600\text{-}900^\circ\text{C}$ 、較佳 800°C 下 2-8 小時、較佳 3 至 4 小時於氮中熱裂解。在此特別實例中，不使用活化但活化可用於達到更高表面積及孔隙度。

使用索氏體(其為無機碳)作為控制組。此材料具有相似於上述段落所提及之樣本之表面積與孔隙度。兩種碳主要為具有 $450\text{m}^2/\text{g}$ 表面積及 $0.24\text{ cm}^3/\text{g}$ 孔隙體積之微孔。

如圖 1 中可見，具有經碳酸鎂浸漬之碳，有顯著降低丙烯醛、甲醛及 HCN 之程度以及降低其他組份。

總而言之，實例指出根據本發明之方法，施加碳酸鎂至多孔性碳提供具有增強煙汽相組份吸附之多孔性碳。

【圖式簡單說明】

為了更充分瞭解本發明，參照圖 1，其說明對於具有施加碳酸鎂之活性碳(+ MgCO_3)與無施加碳酸鎂之活性碳(索氏體(sorbite))的比較，煙的某些成分百分比降低。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種製備用於煙過濾之多孔性碳之方法，該方法包含在聚縮合及/或碳化前施加碳酸鎂至碳，使得該多孔性碳成為經碳酸鎂浸漬。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該碳係有機材料形式。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該有機材料係以植物為基質之材料。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該有機材料係椰殼。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該碳係以樹脂為基質之合成碳。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該以樹脂為基質之合成碳係藉由醛與酚系化合物之聚縮合而製備。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該酚系化合物係間苯二酚。

8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之方法，其中該醛係甲醛。
9. 如上述申請專利範圍中任一項之方法，其中該碳酸鎂係藉由浸泡或噴塗而施加至該多孔性碳。
10. 一種多孔性碳，其係藉由或可藉由如上述申請專利範圍中任一項之方法獲得。
11. 一種用於吸煙物件之過濾元件，其包含如申請專利範圍第 10 項之多孔性碳。
12. 一種吸煙物件，其包含如申請專利範圍第 10 項之多孔性碳。

八、圖示：

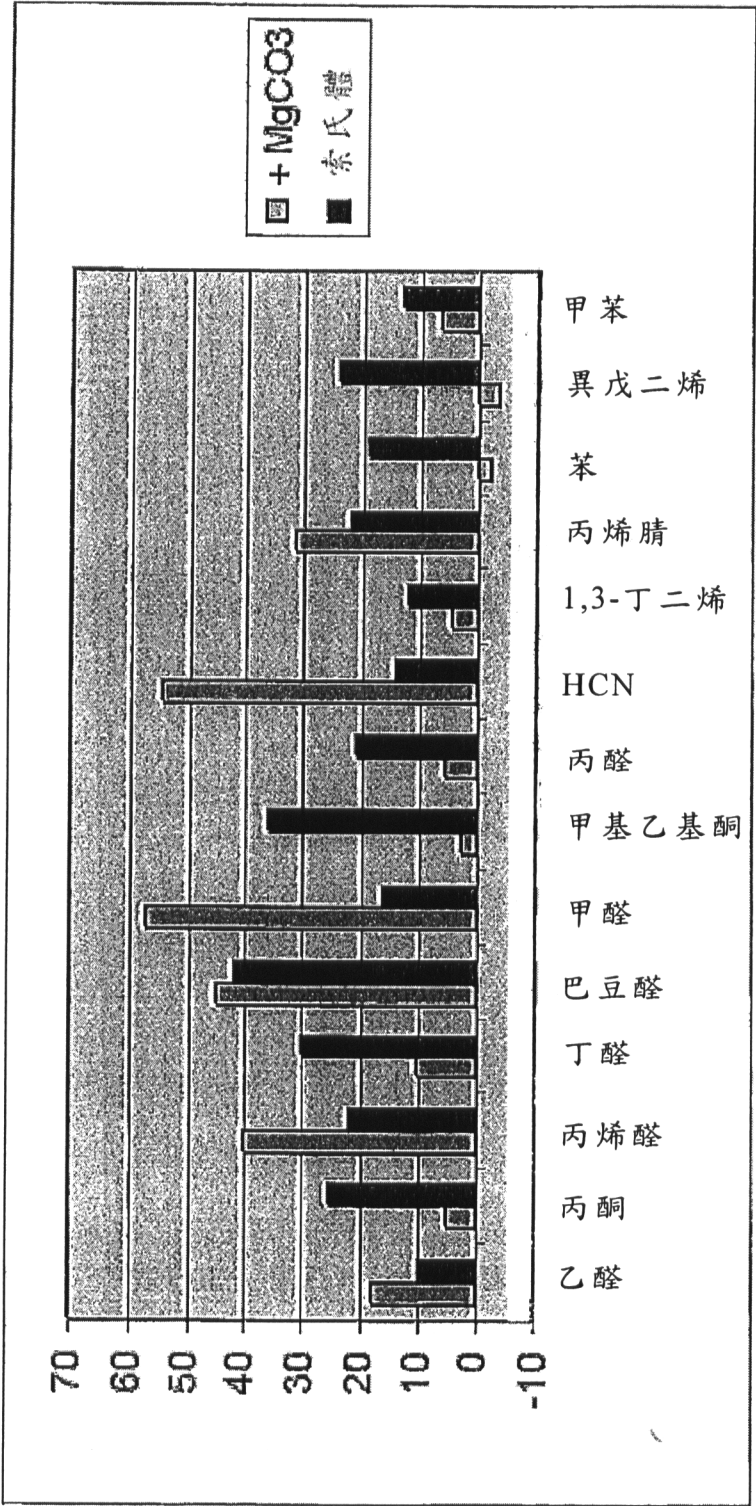


圖 1