

本 告 公

修正
89.6.30

申請日期	86.9.18
案 號	86113495
類 別	C01B3/08

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 472026 新 型		
一、發明 名稱	中 文	成形木質纖維素系活性碳丸粒及其製法
	英 文	SHAPED LIGNOCELLULOSIC-BASED ACTIVATED CARBON PELLET AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME
二、發明 創作人	姓 名	詹 姆 斯 · R · 米 勒
	國 籍	美 國
	住、居所	美國南卡羅來納州蒙普列仁峰霍利·本德大道 1155號
三、申請人	姓 名 (名稱)	偉斯特瓦科公司 (WESTVACO CORPORATION)
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國紐約州紐約市公園大道299號
	代 表 人 名 姓	小約翰·A·盧克

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 : 1996-9-19 案 號 : 08/716,105 , 有 無 主 張 優 先 權
 1996-9-19 08/716,106

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 : , 寄 存 日 期 : , 寄 存 號 碼 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

1. 發明領域

本發明係關於經由擠塑基於木質纖維素之活性碳與黏結材料製備活性碳丸粒。特別，本發明係關於具有低空隙容積及低磨耗揚塵特徵之改良的活性碳丸粒。

2. 先前技術之說明

粒狀碳及碳丸粒典型用於氣體及蒸氣系統之柱或床，以及處理多種液體。此等碳用於汽車之濾毒罐，油槽及化油器蒸氣釋放至環境之前先導引通過濾毒罐。欲符合此種用途，碳必須處理成具有足夠機械強度來忍受連續使用的磨耗。

通常粒狀活性碳產物機械強度與其前驅物原料之機械強度間有直接關係。如此，基於煤之活性碳通常具有高機械強度及密度；而基於木質纖維素之活性碳係衍生自遠更"柔軟"的前驅物，通常具有低機械強度及密度。

又氣體吸附碳必須儘可能緻密而符合高吸附能力，因而不需要大的吸附劑空間。但熱活化發展高吸附容量過程中，伴隨著機械強度及密度損失；因此，選擇活化程度必須有所折衷。如此，使用木質纖維素前驅物(或基於木質纖維素之活性碳)問題變複雜。

曾經採取數種辦法來解決基於木質纖維素活性碳之低機械強度與密度問題。美國專利3,864,277中，Kovach強調黏結劑添加劑，教示於含碳黏結材料如木質磷酸鹽及聚乙炔醇存在下，以磷酸活化木材、草或低等級褐煤，接著由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

混合物形成固體顆粒形粒子，及於低於650℃加熱處理獲得具有原子筆硬度高於85%之顆粒產物。採用Kovach之教示，並了解前驅物機械強度及密度與活性碳產物特性間之關係，MacDowall(美國專利5,162,286)教示使用幼小含碳植物性產物含量高(>30%)之天然黏結劑，如核果殼、果核、杏仁殼及椰子殼作為以磷酸處理接著碳化之前驅物來提高基於木質纖維素的活性碳密度。

第三種辦法與本發明有關，McCue教示於美國專利4,677,086。於基於木材之活性碳中，欲獲得基於煤產物所達成的機械強度及產物密度，McCue等教示將基於木材之活性碳與皂土共同擠塑，接著煅燒擠塑妥的活性碳/皂土丸粒。此種技術為Westvaco公司上市之NUCHAR BAX-950及NUCHAR BAX-1100商品之基礎。

除了氣體柱(或填塞床)要求高機械強度及高密度外，也希望縮小床空隙容積比加大床之碳含量，結果加大吸附容量。主要係由顆粒或丸粒碳形狀決定。事實上，由於顆粒碳之形狀不規則，形狀不規則的碳丸粒對於獲得良好"填塞"而言為較佳。但由於擠塑產物切割形成丸粒時不規則，丸粒經常具有不規則形狀，及裂縫及凹穴出現於丸粒表面。如此造成兩種問題。形狀不規則無法獲得床(或柱)之最佳填塞，因而無法對特定丸粒容積獲得最大碳含量。此外，表面不規則常因磨耗而由丸粒表面去除。此種材料損失除了經由切割丸粒至適當大小造成的碎屑外，也造成另一種問題：揚塵問題。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

此外，產物容易崩散，於填塞床內如柱或汽車濾毒罐磨耗揚塵可能填滿床空隙，造成高度壓降，妨礙接受處理蒸氣的流過床。汽車用途之特殊問題係揚塵可能干擾連接到濾毒罐來監測性能的多種敏感裝置。

典型地，由於磨耗造成的揚塵，或稱磨耗揚塵可藉著於丸粒表面噴塗一層塗層而延遲或排除。但此種辦法需要消耗丁烷；因而造成另一種活性碳材料使用壽命的問題。

此種需求之解決之道述於前案美國專利申請案第08/609,632號，申請日1996年3月12日及相關美國專利申請案第08/613,270號，申請日1996年3月8日，教示改良的基於木質纖維素之活性碳丸粒，具有較光滑的表面及較均勻的形狀，可提供最佳床填充且具有較高密度，而對於磨耗揚塵較不敏感，其製法係使用無機黏結材料。該發明呈現美國專利4,677,086揭示辦法之改良，該美國專利案係於擠塑過程使用皂土作為基於木質纖維素之活性碳的黏結劑。母案('632號案)及相關案('270)教示於加熱乾燥/煨燒前滾光擠塑丸粒。

開發改良活性碳丸粒過程中，出乎意外地發現以有機黏結材料取代無機黏土黏結劑可使初揚塵及磨耗揚塵大減。

圖式之簡單說明

圖1顯示本發明方法之方塊流程圖，其中滾光係於生擠塑產物進行，接著進行乾燥及煨燒。

圖2顯示本發明方法之塊流程圖，藉該方法滾光係於生擠塑產物乾燥時進行，接著進行煨燒。

五、發明說明(4)

發明概述

包括大部分活性碳顆粒及小部分有機黏結劑之擠塑丸粒，當丸粒於"生"狀態經由滾光設備加工時可提供改良的性能而達成本發明之目的。生丸粒係剛離開擠塑劑，且含有活性碳、黏結劑及水(50-70%重量比水)未曾接受任何熱處理(乾燥)。滾光作用可使丸粒光滑(藉密封，或以其它方式封閉任何裂縫且大為改善外觀)及提高填塞床密度，例如藉增加顆粒密度及減少顆粒間的空隙而提高密度(令人感興趣地，切割丸粒至適當大小引起的碎屑可藉著滾光丸粒而減少。)經由增加填充入固定容積之碳丸粒重量，因而增加床吸附/解吸附蒸氣之容積工作容量導致性能改良。另一種效果係使碳引起的揚塵程度包括初揚塵及磨耗揚塵大減。

較佳具體例之說明

本發明方法之替代具體例之處理步驟示於附圖。處理步驟細節敘述於下列實例。基本上，混合基於木質纖維素之活性碳、黏結材料及水之攪合物，然後餵送通過擠塑裝置。通常呈連續形式之擠塑產物以固定間隔切斷而生成筒形丸粒，長度及直徑相當均勻。

本發明方法之改良部分包括利用"生"丸粒亦即產生後不久的丸粒(水含量50-70%重量比)，使生丸粒接受滾光製程經歷足夠生產丸粒的時間，隨後乾燥時具有磨耗揚塵率低於0.75mg/100cc/min.。特別，發現滾光步驟若於額外設備乾燥生丸粒之即刻進行可有效提供本發明之改良組成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(5)

特別本發明之製備活性碳丸粒之方法包括下列步驟：

- (a) 研磨粒狀基於木質纖維素之活性碳成細粉；
- (b) 於水存在下，混合基於木質纖維素之活性碳粉末與較少量之選自天然及合成樹脂之有機黏結材料；
- (c) 擠塑混合物生產擠塑產物，擠塑產物切割形成生丸粒，生丸粒之特徵為含50-70%重量比水含量；
- (d) 使生丸粒接受滾光操作經歷約1至約30分鐘；
- (e) 使丸粒接受足夠加熱而由其中去除水；及
- (f) 於惰性氣氛下，於約700°F至約1800°F加熱處理經脫水的丸粒歷約0.1至約1.0小時時間，

其中該最終活性碳丸粒之特徵為於丸粒上未施用塗層時，磨耗揚塵率低於0.75mg/100cc/min.。此種方法示例說明於圖1之流程圖。

本發明方法之替代具體例中，如圖2之流程圖指示，滾光操作可於足夠溫度進行足夠時間而由丸粒去除水分，然後接受加熱處理。如此，步驟(d)與(e)可以單一操作同時進行。

了解生丸粒之水含量對滾光步驟的效果相當重要，存在有某種臨界水含量，低於該含量者無法進行密化及減低揚塵。結果本發明之另一具體例中，若乾燥速率保持夠低，而可於達到臨界水含量前獲得足夠停留時間，則滾光設備也可用來乾燥生丸粒。臨界水含量係於50-70%重量比水之範圍。較佳水含量為55-65%重量比水。生丸粒滾光操作之最佳水含量為58-62%重量比水。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

本發明方法中，使用的本發明組成物之基於木質纖維素之活性碳的木質纖維素前驅材料係選自木屑、木粉、鋸木屑、椰子殼、核果殼、果殼、果粒、果核、橄欖核及杏仁殼等木質纖維素材料。

有機黏結材料包含天然樹脂如基於木松香、樹膠松香或妥爾油松香之化合物，或合成樹脂如基於苯乙烯系、丙烯酸系或酚系化合物(如酚-甲醛樹脂)。

由於有機黏結劑之黏著性，預期可獲得初揚塵及磨耗揚塵之若干改良。但本發明達成之顯著改良乃全然出乎意外未曾預期者。

下文實例中，對本發明產物及方法之效果進行若干測量分析：

標稱密度(AD)-ISO No.960-050：每單位容積碳床之乾碳重量；

丁烷工作容量(BWC)-ISO No.960-080：每單位容積碳床於以丁烷飽和後，乾碳樣品之丁烷滲氣重量；

磨耗揚塵(DA)-ISO No.960-380：每單位時間100ml碳樣品之磨耗揚塵重量；

初揚塵(ID)-同磨耗揚塵：100ml碳樣品於磨耗試驗前最初存在的揚塵重量；

真正丸粒密度(APD)：每單位容積完整碳丸粒之乾碳重量。使用汞孔隙儀測量；

基本丸粒密度(BPD)：每單位容積碳丸粒之乾碳重量，僅包含直徑小於 0.5μ 當量的孔隙空間。使用汞孔隙儀測

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

五、發明說明(7)

量；

床空隙分量(BVF)：每單位容積碳床之碳丸粒間之空間容積。藉方程式 $1-(AD/APD)$ 測定；及

丸粒空隙分量(PVF)(丸粒之顆粒間空隙分量)：每單位容積完整碳丸粒之碳粒內部空間容積，僅包含直徑大於 0.5μ 當量之孔隙空間。藉方程式 $1-(APD/BPD)$ 測定。

本發明方法及組成物又敘述於下列實例：

實例 1

經研磨的基於木質纖維素之活性碳與酚醛樹脂(酚-甲醛樹脂)，羧甲基纖維素(CMC)，及水於慕勒混合機內混合。乾燥基準酚醛樹脂濃度為 10wt%，及乾燥基準 CMC 濃度為 5wt%。混合物經慕勒混合至達到可擠塑稠度。於單螺桿奧格(auger)擠塑機通過含 2mm 孔之模板擠塑，由模板送出時切割成長 2-6mm 之"生"丸粒。生丸粒之水含量約 60wt%(濕基準)。擠塑後，取部分生丸粒載於轉鼓俾滾光丸粒。轉鼓與水平夾角，而可保有丸粒並以 30rpm 旋轉 5 分鐘。隨後 2 份丸粒("經滾光"及"未經滾光")於批次式對流烘箱乾燥。未滾光之部分生丸粒於批次式對流烘箱乾燥。兩批乾燥丸粒分別於批次式間接加熱旋轉爐內分別加熱至 1700°F 歷 15 分鐘。加熱處理亦即煨燒後，排出並於氮滌氣下分別冷卻，隨後分析。

相關性質示於表 I。

表 I

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

批次編號	PD (g/cc)	BVF (%)	AD (g/cc)	ID (mg/100 cc)	DA (mg/100cc/ min)
X-96-0082 -未滾光-	0.639	40.0	0.3833	13.3	0.778
X-96-0083 -滾光-	0.668	36.7	0.4229	3.54	0.256

初揚塵減低73%，而磨耗揚塵減低67%。又顆粒密度改良(增高)，床空隙分量改良(降低)。

實例2

本發明方法之替代具體例中，經研磨的基於木質纖維素之活性碳與酚醛樹脂(酚-甲醛樹脂)，羧甲基纖維素(CMC)，及水於慕勒(Muller)混合機內混合。乾燥基準酚醛樹脂濃度為10wt%，及乾燥基準CMC濃度為5wt%。混合物經慕勒混合至達到可擠塑稠度。於單螺桿奧格(auger)擠塑機通過含2mm孔之模板擠塑，由模板送出時切割成長2-6mm之“生”丸粒。生丸粒之水含量約55wt%(濕基準)。擠塑後，取部分生丸粒載於轉鼓俾滾光丸粒。轉鼓與水平夾角，而可保有丸粒並以30rpm旋轉2小時。於此期間藉吹送熱風至轉鼓乾燥丸粒。未滾光之該部分生丸粒於批次式對流烘箱內乾燥。兩批乾燥丸粒分別於批次式間接加熱旋轉爐內煨燒至1700°F歷15分鐘。煨燒後排放出分別於氮滌氣下冷卻，隨後分析。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

相關性質示於表 II。

表 II

批次編號	AD (g/cc)	ID (mg)	DA (mg/min)
920-A-6 - 未滾光 -	0.432	9.35	0.815
920-A-5 - 滾光 -	0.440	1.10	0.060

初揚塵減少 88%，而磨耗揚塵減少 92%。

業界人士了解未悖離其精髓及要義，本發明可以其它形式具體表現；因此本發明之範圍係如隨附之申請專利範圍界定，而非前文說明界定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

繪

四、中文發明摘要 (發明之名稱：成形木質纖維素系活性碳丸粒及其製法)

包括大半活性碳顆粒及有機黏結劑之擠塑丸粒，當丸粒處於"生"狀態經由滾光設備處理可提供改良的性能，生狀態亦即丸粒剛離開擠塑機，含有活性碳、黏結劑及水，而尚未接受熱處理(乾燥)。滾光作用可使丸粒變光滑(閉合任何裂縫且大為改善外觀)，及提高填塞床密度，例如經由增加粒子密度及減少丸粒間空隙而提高填塞床密度。增加填充入固定容積之碳顆粒重量，因而增加床吸附/解吸附蒸氣的容積工作容量，因而獲得改良的性能。另一種效果係使碳造成的揚塵程度包括初揚塵及磨耗揚塵大減。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：SHAPED LIGNOCELLULOSIC-BASED ACTIVATED CARBON PELLET AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME)

Extruded pellets comprising a majority of activated carbon particles and an organic binder provide improved performance when processed through tumbling equipment while the pellets are in their "green" state, i.e., pellets which are fresh off the extruder and contain activated carbon, binder, and water and have not been subjected to any thermal processing (drying). The tumbling action both smooths the pellets (by closing any cracks and greatly improving appearance) and increases the density of the packed bed, e.g., by increasing particle density and reducing voids between the pellets. Improved performance results from an ability to increase the weight of carbon pellets which can be packed into a fixed volume and thereby increase the volumetric working capacity of the bed for adsorbing/desorbing vapors. Another benefit is to greatly reduce the levels of dust associated with the carbon, both the initial dust and the dust attrition.

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種活性碳丸粒組成物，其係藉由連續擠塑經活化的木質纖維素系碳顆粒與有機黏結材料而製備，並且在到達煨燒溫度前，以機械式滾光處理被擠塑的丸粒，經處理後，經活化的木質纖維素系碳顆粒佔該活性碳丸粒組成物

70-95%之組成比例，而有機黏結材料則佔 5-30%，其中活性碳丸粒之特徵在於：當丸粒表面未施用塗層時，具有低於 0.75mg/100cc/min 磨耗揚塵率。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該有機黏結材料係選自天然及合成樹脂。

3. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中包括有 5%至 30% 重量比黏結材料。

4. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該有機黏結材料係選自天然樹脂，包括基於木松香、樹脂松香及妥爾油松香之化合物。

5. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該有機黏結材料係選自合成樹脂包括基於苯乙烯系、丙烯酸系及酚系化合物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該有機材料為酚-甲醛樹脂。

7. 一種製備活性碳丸粒之方法，包括下列步驟：

(a) 研磨粒狀基於木質纖維素之活性碳成細粉；

(b) 於水存在下，混合基於木質纖維素之活性碳粉末與較小量之選自天然及合成樹脂之有機黏結材料；

(c) 擠塑混合物生產擠塑產物，擠塑產物切割形成生丸粒，生丸粒之特徵為含 50-70%重量比水含量；

(d) 使生丸粒接受滾光操作經歷 1 至 30 分鐘；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

(e)使丸粒接受足夠加熱而由其中去除水；及

(f)於惰性氣氛下，於371℃(700°F)至981℃(1800°F)加熱處理經脫水的丸粒歷0.1至1.0小時時間，其中該最終活性碳丸粒之特徵為於丸粒上未施塗層時，磨耗揚塵率低於0.75mg/100cc/min.。

8.如申請專利範圍第7項之方法，其中該黏結材料係選自天然樹脂包括妥爾油松香、樹膠松香及木松香。

9.如申請專利範圍第7項之方法，其中該黏結材料係選自合成樹脂包括基於苯乙烯系、酚系及丙烯酸系化合物。

10.如申請專利範圍第7項之方法，其包括5%至30%重量比黏結材料。

11.如申請專利範圍第7項之方法，其中該步驟(e)係於至多371℃(700°F)之溫度進行。

12.如申請專利範圍第7項之方法，其中該步驟(f)係於537℃(1000°F)至981℃(1800°F)之溫度進行。

13.如申請專利範圍第7項之方法，其中該滾光操作係呈批次製程進行。

14.如申請專利範圍第13項之方法，其中該滾光操作係於選自旋轉圓盤造粒機及轉鼓之裝置進行。

15.如申請專利範圍第7項之方法，其中該滾光操作係呈連續製程進行。

16.如申請專利範圍第15項之方法，其中該滾光操作係於選自旋轉滾光裝置及振搖/螺形過篩裝置之裝置進行。

17.如申請專利範圍第7項之方法，其中該生丸粒係以

六、申請專利範圍

55-65%重量比水含量為特徵。

18.如申請專利範圍第17項之方法，其中該生丸粒係以58-62%重量比水含量為特徵。

19.如申請專利範圍第7項之方法，其中該滾光操作進行至多15分鐘。

20.一種製備活性碳丸粒之方法，包括下列步驟：

(a) 研磨粒狀基於木質纖維素之活性碳成細粉；

(b) 於水存在下，混合基於木質纖維素之活性碳粉末與較小量之選自天然及合成樹脂之有機黏結材料；

(c) 擠塑混合物生產擠塑產物，擠塑產物切割形成生丸粒，生丸粒之特徵為含50-70%重量比水含量；

(d) 使生丸粒於足夠溫度接受滾光操作經歷足夠時間而由其中去除水份；及

(e) 於惰性氣氛下，於371°C (700°F)至981°C (1800°F)加熱處理經脫水的丸粒歷0.1至1.0小時時間，其中該最終活性碳丸粒之特徵為於丸粒上未施用塗層時，磨耗揚塵率低於0.75mg/100cc/min.。

21.如申請專利範圍第20項之方法，其中該黏結材料係選自天然樹脂包括妥爾油松香、樹膠松香及木松香。

22.如申請專利範圍第20項之方法，其中該黏結材料係選自合成樹脂包括基於苯乙烯系、酚系及丙烯酸系化合物。

23.如申請專利範圍第20項之方法，其包括5%至30%重量比黏結材料。

24.如申請專利範圍第20項之方法，其中該步驟(d)係於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

六、申請專利範圍

15℃ (60°F) 至 371℃ (700°F) 進行 1 至 300 分鐘。

25. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該步驟 (e) 係於 537℃ (1000°F) 至 981℃ (1800°F) 之溫度進行。

26. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該生丸粒係以 55-65% 重量比水含量為特徵。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

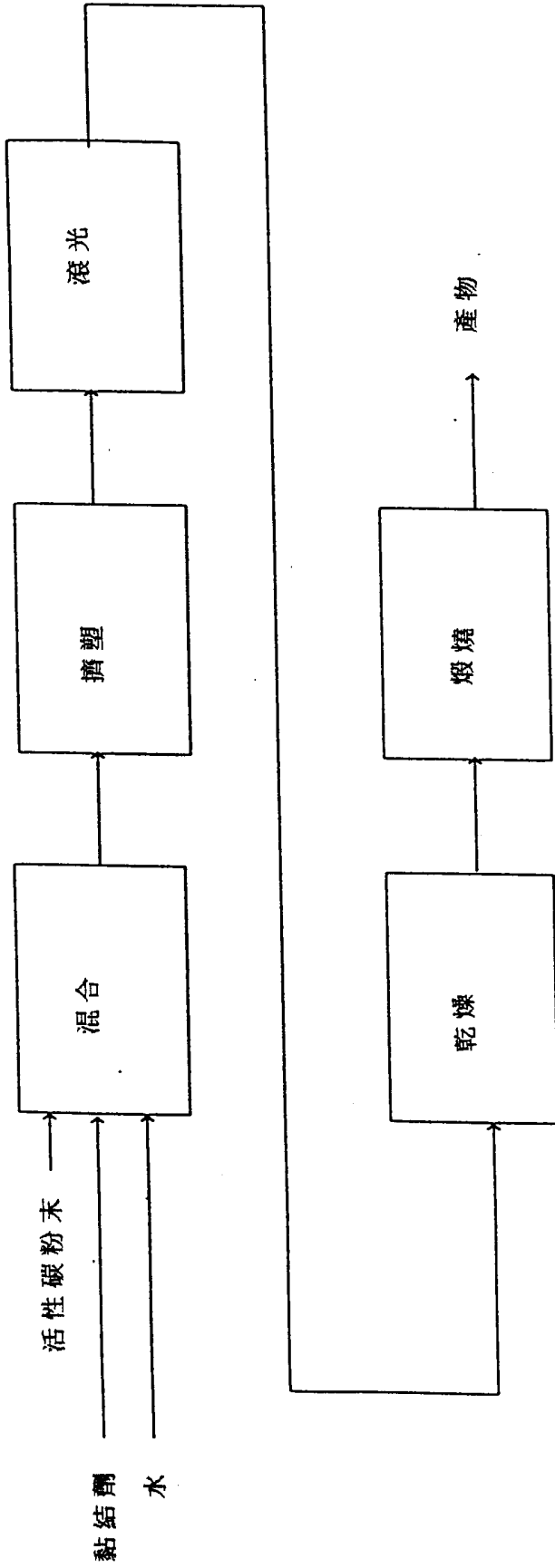


圖 1

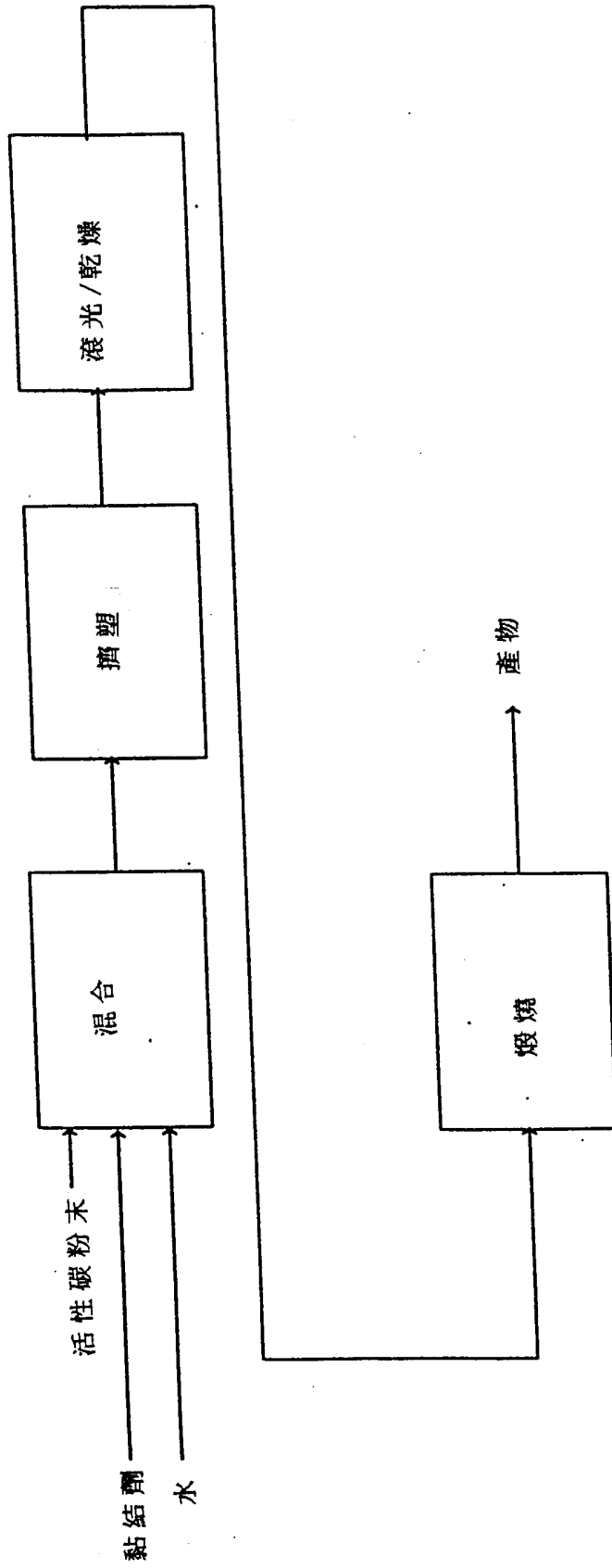


圖 2