



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113474287 A

(43) 申请公布日 2021.10.01

(21) 申请号 202080018766.6

(22) 申请日 2020.03.02

(30) 优先权数据

2019-040787 2019.03.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/008740 2020.03.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/179745 JA 2020.09.10

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 西田光德 人见充则 山田隆之

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 陈巍 林毅斌

(51) Int.Cl.

*C01B 32/318* (2006.01)

*B01J 20/20* (2006.01)

*B01J 20/28* (2006.01)

*B01J 20/30* (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

活性炭及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及活性炭,其中由二氧化碳的吸附等温线求出的BET比表面积(A)为 $1250\sim 1800\text{m}^2/\text{g}$ 、通过对二氧化碳的吸附脱附等温线进行巨正则蒙特卡罗模拟而求出的细孔直径 $0.4\sim 0.7\text{nm}$ 下的细孔容积(B) mL/g与细孔直径 $0.7\sim 1.1\text{nm}$ 下的细孔容积(C) mL/g的比率(B)/(C)为0.640以下。

1. 活性炭,其中由二氧化碳的吸附等温线求出的BET比表面积(A)为 $1250\sim 1800\text{m}^2/\text{g}$ ,通过对二氧化碳的吸附脱附等温线进行巨正则蒙特卡罗模拟而求出的细孔直径 $0.4\sim 0.7\text{nm}$ 下的细孔容积(B) mL/g与细孔直径 $0.7\sim 1.1\text{nm}$ 下的细孔容积(C) mL/g的比率(B)/(C)为 $0.640$ 以下。

2. 根据权利要求1所述的活性炭,其中,BET比表面积(A)、细孔容积(B)和细孔容积(C)的关系满足下述式:

$$(A) \times (B) / (C) \leq 1050.$$

3. 根据权利要求1或2所述的活性炭,其细孔容积(B)为 $0.135\text{mL/g}$ 以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的活性炭,其中,通过对二氧化碳的吸附脱附等温线进行巨正则蒙特卡罗模拟而求出的细孔直径 $0.6\sim 0.7\text{nm}$ 下的细孔容积(D)为 $0.050\text{mL/g}$ 以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的活性炭,其为粒料状。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的活性炭,其为磷酸赋活活性炭。

7. 权利要求6所述的活性炭的制造方法,其包括如下工序:

(i) 将锯末与磷酸化合物进行混合的工序;

(ii) 将所得混合物加热,使该混合物中的磷酸和锯末的质量以磷酸和锯末的干燥状态的总质量作为基准减少 $5\sim 20$ 质量%的工序;

(iii) 对质量减少后的混合物进行成形的工序;

(iv) 将所得成形物在氧气的存在下加热,进行氧化的工序;

(v) 将经氧化的成形物在非活性气体或者在烧成温度下与经氧化的成形物不反应的气体的气氛中进行烧成的工序;以及

(vi) 将经烧成的成形物水洗后,进行干燥的工序。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,在工序(ii)中的加热的同时、在工序(ii)与工序(iii)之间的独立工序中或者即将进行工序(iii)中的成形之前,对工序(i)中得到的混合物进行混炼。

9. 根据权利要求1~6中任一项所述的活性炭,其为汽车的碳罐用活性炭。

## 活性炭及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及活性炭及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 例如,为了防止蒸发燃料从车辆燃料罐向外部释放而在汽车中使用能够吸附和脱附蒸发燃料的碳罐(キャニスタ)。碳罐通常使用活性炭作为吸附材料,活性炭在停车时暂时吸附或捕集来自燃料罐的蒸发燃料,并在行车时通过吸入的新鲜空气置换所吸附的蒸发燃料,由此进行脱附。并且,脱附后的蒸发燃料在内燃机中进行燃烧。

[0003] 作为这种碳罐中使用的活性炭,广泛使用具有用于吸附蒸发燃料的微细孔的活性炭。

[0004] 作为这种活性炭,例如,专利文献1公开了下述高活性且高密度的活性炭,其由木质纤维素生成,具有 $15\sim 25\text{g}/100\text{cm}^3$ 的丁烷处理能力,直径为 $1.8\sim 50\text{nm}$ 的孔相对于总孔容积的有孔率为50%以上,直径超过 $50\text{nm}$ 的孔相对于总孔容积的有孔率为20%以下。该文献中记载了:该活性炭可通过调整碳质材料的水分率、加热温度后,利用挤出成型机和销棒式混合器进行粒料化,并加热烧成来制造。但是,专利文献1记载的制造方法难以在将生产率维持在高水平的状态下制造品质稳定的活性炭,因此,为了解决该课题,专利文献2公开了下述活性炭的制造方法以及由该制造方法制造的活性炭,所述制造方法包括如下工序:得到利用单螺杆或双螺杆挤出混炼机将木质材料与磷酸化合物的混合物在混炼/加热条件下增塑化、压密化至 $140^\circ\text{C}$ 、30分钟时的加热减量超过10质量%且小于25质量%的碳质材料的增塑化/压密化工序;得到对历经增塑化/压密化工序的碳质材料进行加热处理直至 $140^\circ\text{C}$ 、30分钟时的加热减量超过3质量%且小于12质量%的碳质材料的调整工序;以及,将历经调整工序的碳质材料在 $400^\circ\text{C}$ 以上且 $600^\circ\text{C}$ 以下的加热条件下进行赋活的赋活处理工序。

[0005] 此外,专利文献3公开了下述化学品赋活成型活性炭,其具有 $0.25\sim 0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的填充密度、 $0.5\sim 1.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的细孔容积、 $0.25\sim 0.4\text{cm}^3/\text{cm}^3$ 的填充密度 $\times$ 细孔容积、 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上的表面积、 $400\text{m}^2/\text{cm}^3$ 以上的填充密度 $\times$ 表面积、 $18\sim 35\text{\AA}$ 的平均细孔直径和 $5.0\sim 15\text{g}/100\text{mL}$ 的丁烷有效吸附量,且适合于疏水性有机化合物的吸附脱附。

[0006] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开平6-56416号公报

专利文献2:国际公开第2018/21246号单行本

专利文献3:日本特开平2-167809号公报。

### 发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

对碳罐用活性炭要求能够将产生的蒸发燃料捕获的高吸附性能。但是,专利文献2和3中的活性炭的丁烷饱和吸附性能不充分,要求更高的吸附性能。

[0008] 此外,对碳罐用活性炭还要求脱附后的蒸发燃料的残留量少。尤其是,与在吸附脱附循环的初期不可逆性吸附的残留量相比,在反复吸附脱附循环的过程中残留的残留量更容易因气温变化或吸附置换(蒸发燃料与残留量的置换)等而被释放至大气中,因此,作为优异脱附性能的评价指标,本发明人等着眼于即便在反复吸附脱附循环后也低的丁烷残留量。

[0009] 因此,本发明的课题在于,提供兼具高的丁烷饱和吸附率和即便在反复吸附脱附循环后也低的丁烷残留量的活性炭及其制造方法。

[0010] 用于解决课题的方法

本发明人等经深入研究,结果发现:通过特定BET比表面积(A)和特定细孔容积的比率(B)/(C)为特定值的活性炭能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0011] 本发明包括以下的适合方式。

[0012] [1] 活性炭,其中由二氧化碳的吸附等温线求出的BET比表面积(A)为 $1250\sim 1800\text{m}^2/\text{g}$ ,通过对二氧化碳的吸附脱附等温线进行巨正则蒙特卡罗模拟(Grand Canonical Monte Carlo Simulation)而求出的细孔直径 $0.4\sim 0.7\text{nm}$ 下的细孔容积(B) mL/g与细孔直径 $0.7\sim 1.1\text{nm}$ 下的细孔容积(C) mL/g的比率(B)/(C)为0.640以下。

[0013] [2] 根据上述[1]所述的活性炭,其中,BET比表面积(A)、细孔容积(B)和细孔容积(C)的关系满足下述式: $(A) \times (B) / (C) \leq 1050$ 。

[0014] [3] 根据上述[1]或[2]所述的活性炭,其细孔容积(B)为 $0.135\text{mL/g}$ 以下。

[0015] [4] 根据上述[1]~[3]中任一项所述的活性炭,其中,通过对二氧化碳的吸附脱附等温线进行巨正则蒙特卡罗模拟而求出的细孔直径 $0.6\sim 0.7\text{nm}$ 下的细孔容积(D)为 $0.050\text{mL/g}$ 以下。

[0016] [5] 根据上述[1]~[4]中任一项所述的活性炭,其为粒料状。

[0017] [6] 根据上述[1]~[5]中任一项所述的活性炭,其为磷酸赋活活性炭。

[0018] [7] 上述[6]所述的活性炭的制造方法,其包括如下工序:

(i) 将锯末与磷酸化合物进行混合的工序;

(ii) 将所得混合物加热,使该混合物中的磷酸和锯末的质量以磷酸和锯末的干燥状态的总质量作为基准减少 $5\sim 20$ 质量%的工序;

(iii) 对质量减少后的混合物进行成形的工序;

(iv) 将所得成形物在氧气的存在下加热,进行氧化的工序;

(v) 将经氧化的成形物在非活性气体或者在烧成温度下与经氧化的成形物不反应的气体的气氛中进行烧成的工序;以及

(vi) 将经烧成的成形物水洗后,进行干燥的工序。

[0019] [8] 根据上述[7]所述的方法,其中,在工序(ii)中的加热的同时、在工序(ii)与工序(iii)之间的独立工序中或者在即将进行工序(iii)中的成形之前,对工序(i)中得到的混合物进行混炼。

[0020] [9] 根据上述[1]~[6]中任一项所述的活性炭,其为汽车的碳罐用活性炭。

[0021] 发明效果

根据本发明,可提供兼具高的丁烷饱和吸附率和即便反复吸附脱附循环后也低的丁烷残留量的活性炭及其制造方法。

## 具体实施方式

[0022] 以下,针对本发明的实施方式进行详细说明。需要说明的是,本发明的范围不限定于此处说明的实施方式,可以在不损害本发明主旨的范围内进行各种变更。

[0023] [活性炭]

本发明的活性炭中,由二氧化碳的吸附等温线求出的BET比表面积(A)[本说明书中,有时也简称为“BET比表面积(A)”]为1250~1800m<sup>2</sup>/g,通过对二氧化碳的吸附脱附等温线进行巨正则蒙特卡罗模拟而求出的细孔直径0.4~0.7nm下的细孔容积(B)mL/g与细孔直径0.7~1.1nm下的细孔容积(C)mL/g的比率(B)/(C)为0.640以下。

[0024] 本发明的活性炭通过具有由二氧化碳的吸附等温线求出的特定的BET比表面积(A)和特定的细孔容积的比率(B)/(C),从而能够兼具高的丁烷饱和吸附率和即便反复吸附脱附循环后也低的丁烷残留量。

[0025] 此处,针对本发明人等着眼于使用二氧化碳的吸附脱附等温线的分析的理由进行说明。

[0026] 为了获得高的丁烷吸附性能(丁烷饱和吸附率),重要的是,在活性炭的细孔之中使微细孔发达。另一方面,非常小的微细孔(被称为超微孔的细孔直径为0.7nm以下的细孔)发达的活性炭在用于碳罐时,蒸发燃料难以从活性炭脱离。因此,为了在期望的丁烷吸附性能的基础上还实现期望的丁烷脱附性能,必要的是抑制超微孔的形成且使微细孔发达。因此,作为微细孔、尤其是1nm以下的细孔的评价方法,着眼于使用二氧化碳的吸附脱附等温线的分析。

[0027] 接着,针对本发明中的吸附脱附循环后的丁烷残留量进行说明。

[0028] 本发明中,如后述实施例记载的那样,将使丁烷吸附至活性炭后再使其脱附的工序作为1个循环,实施至100个循环为止的吸附脱附循环,使用第2个循环~第6个循环的平均值和第96个循环~第100个循环的平均值(参照下述式),求出该活性炭的吸附脱附循环后的丁烷残留量的增加率。该丁烷残留量增加率低是指活性炭具有优异的脱附性能。

[0029] [数学式1]

丁烷残留量增加率(%) = { (“第96个循环~第100个循环的丁烷残留量的平均值” - “第2个循环~第6个循环的丁烷残留量的平均值”) / “第2个循环~第6个循环的丁烷残留量的平均值” } × 100

[0030] 第1个循环中的吸附脱附行为通常与第2个循环以后的循环中的吸附脱附行为明显不同,因此认为其不适合用于碳罐用活性炭的评价。因此,本发明中着眼于:相对于除第1个循环之外的循环初期(第2个循环~第6个循环)的丁烷残留量的平均值,将第96个循环~第100个循环的循环末期进行平均,丁烷残留量增加至何种程度。此外,为了降低测定误差,不使用循环初期和循环末期的各1个循环的丁烷残留量,而是使用循环初期和循环末期的各5个循环的丁烷残留量的平均值。

[0031] 例如,如对比文件2记载那样,利用吸附性能降低率来评价活性炭时,即便该吸附性能降低率相等,丁烷残留量有时也不同。此外,该文献中的评价方法是通过第200个循环后的汽油吸附性能值相对于与第2个循环以后的循环中的汽油吸附性能不同的汽油吸附性能初期值(第1个循环时的值)来进行评价的方法。

[0032] 本发明的评价方法与对比文件2记载的评价方法不同,其能够对活性炭更准确地

评价吸附脱附性能。

[0033] 本发明的活性炭的由二氧化碳的吸附等温线求出的BET比表面积(A)为1250~1800m<sup>2</sup>/g。

[0034] 若BET比表面积(A)明显小于1250m<sup>2</sup>/g,则能够吸附丁烷的细孔少,无法获得充分的吸附性能。若BET比表面积(A)向着接近1250m<sup>2</sup>/g的方向增加,则能够吸附丁烷的细孔也增加,但认为:若BET比表面积(A)小于1250m<sup>2</sup>/g,则所吸附的丁烷容易在细孔内固定化的(即难以脱附的)细孔发达,丁烷残留量会增加。此外认为:若反复吸附脱附循环,则以显著的量存在被残留丁烷堵塞的细孔,其结果为,后续循环中的丁烷吸附量也会减少。

[0035] 另一方面,认为:由二氧化碳的吸附等温线求出的BET比表面积(A)大于1800m<sup>2</sup>/g时,上述那样的吸附丁烷难以脱附的小细孔非常发达,有助于BET比表面积(A)的增加,其结果为,丁烷残留量会增加,反复吸附脱附循环后的丁烷吸附量也减少。此外,因填充密度过度降低而难以确保高的丁烷作业能力(Butane Working Capacity、以下有时也称为“BWC”),因此,不优选作为碳罐用活性炭。

[0036] BET比表面积(A)优选为1275m<sup>2</sup>/g以上、更优选为1300m<sup>2</sup>/g以上、进一步优选为1400m<sup>2</sup>/g以上。此外,BET比表面积(A)优选为1775m<sup>2</sup>/g以下、更优选为1750m<sup>2</sup>/g以下。若BET比表面积(A)在前述范围内,则容易获得期望的吸附性能、脱附性能和填充密度。

[0037] 本发明的活性炭的细孔直径0.4~0.7nm下的细孔容积(B)mL/g与细孔直径0.7~1.1nm下的细孔容积(C)mL/g的比率(B)/(C)为0.640以下。

[0038] 细孔容积的比率(B)/(C)大于0.640意味着细孔容积(B)过大或细孔容积(C)过小,此时无法获得期望的脱附性能。细孔容积的比率(B)/(C)优选为0.600以下、更优选为0.570以下。若细孔容积的比率(B)/(C)为前述上限值以下,则可良好地吸附脱附丁烷的细孔发达,另一方面,吸附丁烷难以脱附的细孔的发达受到抑制,因此,丁烷残留量的增加和反复吸附脱附循环后的丁烷吸附量的减少容易受到抑制。

[0039] 细孔容积的比率(B)/(C)优选为0.450以上、更优选为0.470以上。细孔容积的比率(B)/(C)小意味着细孔容积(B)小或细孔容积(C)大。若细孔容积的比率(B)/(C)为前述下限值以上,则容易获得期望的吸附性能。

[0040] BET比表面积(A)、细孔容积的比率(B)/(C)、以及后述细孔容积(B)、(C)和(D)可通过例如调整后述活性炭的制造方法的工序(i)中的磷酸化合物与锯末的质量比、工序(ii)中的质量减少率和/或工序(iv)中的氧化条件而调整至期望的值。尤其是,在后述活性炭的制造方法中,通过满足特定的质量减少率和特定的氧化条件,能够获得本发明中的特定的BET比表面积(A)和特定的细孔容积的比率(B)/(C)。BET比表面积(A)、细孔容积的比率(B)/(C)、以及后述细孔容积(B)、(C)和(D)可通过后述实施例记载的方法来求出。

[0041] 在优选的一个方式中,BET比表面积(A)、细孔容积(B)和细孔容积(C)的关系满足下述式:(A)×(B)/(C)≤1050。(A)×(B)/(C)的值优选为1000以下、更优选为950以下。认为:若该值为前述上限值以下,则残留丁烷的细孔少,即便在吸附脱附循环后也容易获得低的丁烷残留量增加率。(A)×(B)/(C)的值优选为800以上、更优选为825以上。若该值为前述下限值以上,则容易获得期望的吸附量。

[0042] 细孔直径0.4~0.7nm下的细孔容积(B)优选为0.135mL/g以下、更优选为0.125mL/g以下、特别优选为0.120mL/g以下。认为:若细孔容积(B)为前述值以下,则吸附丁烷难以脱

附的细孔的过度发达受到抑制,存在丁烷残留量的增加和反复吸附脱附循环后的丁烷吸附量的减少受到抑制的倾向。

[0043] 细孔容积(B)优选为0.100mL/g以上、更优选为0.110mL/g以上。若细孔容积(B)为前述值以上,则容易获得期望的丁烷吸附量。

[0044] 存在可良好地吸附脱附丁烷的细孔随着细孔直径0.7~1.1nm下的细孔容积(C)的增加而增加的倾向。但是,过大的细孔容积(C)意味着细孔径分布向更大的一侧偏移和细孔容积(B)的减少,细孔容积的比率(B)/(C)降低。其结果为,难以获得期望的吸附性能。此外,若细孔容积(C)过大,则BET比表面积(A)也降低,填充密度也降低。填充密度的过度降低会导致BWC的降低,其作为碳罐用活性炭并不优选。

[0045] 细孔直径0.6~0.7nm下的细孔容积(D)优选为0.050mL/g以下、更优选为0.047mL/g以下、特别优选为0.045mL/g以下。细孔容积(D)例如为0.030mL/g以上、优选为0.035mL/g以上、更优选为0.040mL/g以上。

[0046] 认为:若本发明的活性炭在具有特定的BET比表面积(A)和细孔容积的比率(B)/(C)的基础上还具有前述上限值以下的细孔容积(D),则在反复吸附脱附循环的过程中导致丁烷残留量增加的细孔更少,容易获得低的丁烷残留量增加率。

[0047] 从活性炭的轻量化的观点出发,本发明的活性炭的填充密度优选为0.330g/mL以下、更优选为0.315g/mL以下、进一步优选为0.300g/mL以下。从活性炭的强度的观点出发,填充密度优选为0.220g/mL以上。填充密度可通过调整后述活性炭的制造方法的工序(ii)中的质量减少率、工序(iii)中的成形压力条件和/或工序(iv)中的氧化条件而调整至前述上限值以下和下限值以上的值。填充密度可按照ASTM D2854进行测定。

[0048] 本发明的活性炭的形状没有特别限定,可以为破碎状、颗粒状或粒料状(例如球状、柱状或板状)等任意形状,也可以为不同形状的混合。从容易获得优异的吸附性能、脱附性能、通气性或低微粉性的观点出发,优选为粒料状。因此,本发明的一个优选方式中,活性炭为粒料状。关于活性炭为粒料状时的尺寸,从容易获得优选的通气性和填充密度的观点出发,活性炭为球状时其平均粒径优选为1~9mm、更优选为2~7mm,活性炭为圆柱状时其平均柱外径和平均柱长度分别优选为1~9mm和2~12mm、更优选为2~7mm和4~10mm。平均粒径、平均柱外径和平均柱长度可利用一般的方法(例如利用游标卡尺的测定方法)进行测定。

[0049] 本发明的一个方式中,本发明的活性炭是通过使用磷酸化合物进行赋活而得到的活性炭。因此,在该方式中,活性炭为磷酸赋活活性炭。关于使用了磷酸化合物的赋活,在后述[活性炭的制造方法]一项中进行说明。

[0050] 本发明的活性炭的丁烷饱和和吸附率是指基于ASTM D5228的丁烷吸附性能(Butane Activity、单位:质量%),可按照ASTM D5228进行测定。丁烷饱和和吸附率优选为63.5%以上、更优选为68.0%以上。将丁烷饱和和吸附率调整至前述值以上可通过例如调整制造方法中的磷酸化合物与锯末的质量比、质量减少率、氧化条件或赋活度等来实现。本发明的活性炭具有高的丁烷饱和和吸附率。由此,即便填充密度低也能够碳罐填充时减轻碳罐的重量并获得充分的吸附容量。

[0051] 本发明的活性炭的丁烷残留量增加率优选为15.0%以下、更优选为10.0%以下。丁烷残留量增加率越低,则意味着脱附性能越优异,在本发明中是优选的。将丁烷残留量增加率调整至前述值以下可通过例如调整制造方法中的磷酸化合物与锯末的质量比、质量减少

率、氧化条件或赋活度等来实现。丁烷残留量增加率可通过后述实施例记载的方法来求出。

[0052] 像这样,本发明的活性炭兼具高的丁烷饱和吸附率和即便在反复吸附脱附循环后也低的丁烷残留量增加率。因而,本发明的活性炭可适合地用作汽车的碳罐用活性炭。因此,一个方式中,本发明的活性炭为汽车的碳罐用活性炭。需要说明的是,本发明的活性炭不仅以各种蒸发燃料、例如作为通用汽车燃料的通常的汽油作为对象,还以含有醇的汽油等作为对象。

[0053] [活性炭的制造方法]

本发明的活性炭可通过包括例如下述工序的制造方法来制造:

(i) 将锯末与磷酸化合物进行混合的工序;

(ii) 将所得混合物加热,使该混合物中的磷酸和锯末的质量以磷酸和锯末的干燥状态的总质量作为基准减少5~20质量%的工序;

(iii) 对质量减少后的混合物进行成形的工序;

(iv) 将所得成形物在氧气的存在下加热,进行氧化的工序;

(v) 将经氧化的成形物在非活性气体或者在烧成温度下与经氧化的成形物不反应的气体的气氛中进行烧成的工序;以及

(vi) 将经烧成的成形物水洗后,进行干燥的工序。

[0054] [工序(i)]

作为锯末,可以使用榉树等阔叶树的锯末、杉或松等针叶树的锯末、或者竹的锯末等。此外,也可以将这些锯末混合使用。关于锯末的含水率,可以广泛使用使水分蒸发后的干燥锯末以及包含水分的锯末、例如含水率为60%左右的锯末。

[0055] 作为磷酸化合物,可以使用磷酸、聚磷酸、焦磷酸、偏磷酸、它们的盐(例如磷酸钠或磷酸钙等)、以及它们的混合物。作为磷酸化合物而使用磷酸时,可以使用磷酸水溶液,其浓度例如可以为50~90质量%。

[0056] 磷酸化合物与锯末以干燥状态的磷酸化合物中包含的磷酸与干燥状态的锯末的质量比(磷酸/锯末)优选达到1.4~2.2、更优选达到1.5~2.0的方式进行混合。混合只要以使用一般的搅拌机达到均匀的方式实施即可。混合时的混合物的温度没有特别限定,可以伴有或不伴有加热。进行加热时,可以边以混合物的温度例如达到30~100℃的方式加热边混合。

[0057] [工序(ii)]

接着,将所得混合物加热,使该混合物中的磷酸和锯末的质量以磷酸和锯末的干燥状态的总质量(即,干燥状态的磷酸与干燥状态的锯末的总质量)作为基准,以距基准为5质量%以上、优选为8质量%以上、更优选为10质量%以上、特别优选为11质量%以上,另外距基准为20质量%以下、优选为19质量%以下、更优选为18质量%以下、特别优选为17质量%以下的质量减少率进行减少。

[0058] 此处,针对磷酸和锯末为干燥状态时的质量进行说明。将磷酸化合物制成水溶液而使用时,测定磷酸化合物水溶液的磷酸浓度,将由该浓度计算的水溶液中包含的磷酸质量作为干燥状态的磷酸质量。使用磷酸化合物制成使用了醇等除水之外的溶剂的磷酸溶液时,也同样地测定磷酸化合物溶液中的磷酸浓度,将由该浓度计算的溶液中包含的磷酸质量作为干燥状态的磷酸质量。以除溶液之外的形式使用磷酸化合物时,例如,(I)以固体形



式使用磷酸化合物时且磷酸化合物为水合物(即,包含水分的磷酸化合物)时,称量一定量的与所使用的磷酸化合物相同的物质,溶解于水而制成水溶液,测定该磷酸化合物水溶液的磷酸浓度,由该浓度计算每一定量的磷酸化合物中的磷酸质量,由其计算值计算所使用的磷酸化合物中的磷酸质量,将该值作为干燥状态的磷酸质量;例如,(II)以固体形式使用磷酸化合物时且磷酸化合物不含水分时,例如,磷酸化合物为磷酸钙之类的磷酸盐时,将从磷酸盐的质量减去盐部分的质量而得到的值作为干燥状态的磷酸质量。干燥状态的锯末质量是指将锯末(单独)在 $115^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下干燥至质量恒定(绝对干燥状态)为止的状态下的质量。需要说明的是,由干燥产生的经时性质量减少的变化只要在2小时之内小于0.5质量%,就可以视为质量恒定。

[0059] 作为加热装置,只要是混合物不产生极端的温度不均、质量减少不产生明显的偏差那样的加热装置,就可以使用任意装置。作为这种装置的例子,可列举出循环式干燥机、烘箱或回转炉等。为了均匀的加热,可以对混合物边适当搅拌边加热。通过将磷酸化合物与锯末混合并加热,锯末内的纤维素或木质素会发生脱水缩合,因此,与使其分别单独加热干燥的情况相比,质量会减少。

[0060] 若加热温度过低,则不会促进对于形成规定量的锯末的碳质结构而言必须的利用磷酸化合物的锯末的脱水缩合反应,所得反应物不会形成低密度的适合于成形的物质,故不优选。此外,质量减少需要时间,生产效率低。另一方面,若加热温度过高,则容易产生加热不均,且容易发生过度的质量减少。因此,从容易均匀且有效地推进反应、另外容易将锯末的碳质结构设为适合于后述工序(iii)的成形的量的观点出发,加热温度优选为 $110\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $115\sim 175^{\circ}\text{C}$ 、特别优选为 $140\sim 175^{\circ}\text{C}$ 。

[0061] 本发明的一个方式中,在工序(ii)中的加热的同时、在工序(ii)与工序(iii)之间的独立工序中或者即将进行工序(iii)中的成形之前,对工序(i)中得到的混合物进行混炼。

[0062] 通过混炼而使锯末被粉碎,从而促进混合物的均质化。混炼可使用一般的混炼机。混炼时的混合物的温度没有特别限定。在工序(ii)中的加热的同时进行混炼时,加热温度可以如上所述。在工序(ii)与工序(iii)之间的独立工序中进行混炼时,可以在工序(ii)的加热处理后以温度下降的状态(例如比加热温度更低的温度或常温下)进行混炼,也可以在加热处理后在温度下降后再次加热而比常温更高的温度下进行混炼。作为即将进行工序(iii)中的成形之前的混炼,可列举出例如使用混炼挤出造粒机等的混炼。

[0063] [工序(iii)]

接着,对混合物进行成形。成形可以使用一般的挤出造粒机或压片成型机。为了不使成形物的内部产生空隙而均匀地成形,可以进行多步骤的成形。从容易获得优异的吸附性能、脱附性能、通气性或低微粉性的观点出发,优选成形物为大小均匀的粒状、特别优选为粒料状。活性炭为粒料状时的尺寸如之前的[活性炭]一项所述那样。

[0064] [工序(iv)]

将所得成形物在氧气的存在下加热,进行氧化。氧化可以使用回转炉或热处理炉等一般的加热器具。作为在加热器具内流通的含氧气体,可以使用空气。使流通气体相对于成形物1g以例如为 $5\sim 75\text{mL}/\text{分钟}$ 、优选为 $10\sim 50\text{mL}/\text{分钟}$ 的比例进行流通。氧化温度例如为 $180\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $225\sim 350^{\circ}\text{C}$ ,氧化时间取决于氧化温度等,通常为 $0.5\sim 4$ 小时、优选为 $1\sim$

3.5小时。

[0065] 本发明中,工序(ii)中的质量减少率距上述基准为5质量%以上、优选为8质量%以上、更优选为10质量%以上、特别优选为11质量%以上,此外,距上述基准为20质量%以下、优选为19质量%以下、更优选为18质量%以下、特别优选为17质量%以下,比专利文献2和3中的加热质量减少率更大。这些专利文献中,对具有若加热则挥发一定程度的水分或挥发成分的物质进行成型,或者,在增大加热质量减少率时为了提高成型性而添加水,但本发明中,即便不添加水,通过历经在某种程度的高温下与氧气接触的氧化工序,也能够保持最终的形状。此外,通过将质量减少率大的加热工序(ii)与上述那样的氧化工序(iv)进行组合,也可获得具有能够兼顾高的丁烷吸附性能和低的丁烷残留量增加率的细孔特性的活性炭。

[0066] [工序(v)]

将经氧化的成形物在非活性气体或者在烧成温度下与经氧化的成形物不反应的气体的气氛中进行烧成。烧成工序(v)可通过在实施氧化工序(iv)后的回转炉等加热器具中将流通的气体由含氧气体切换成非活性气体(例如氮气、氩气和它们的混合物等)或者在烧成温度下与经氧化的成形物不反应的气体(例如二氧化碳、一氧化碳和它们的混合物等),接续氧化工序(iv)来实施,从生产率的观点出发,优选为该方法。烧成自不用说也可以使用与氧化工序(iv)中使用的加热器具不同的一般加热器具来实施。烧成优选在450~550℃的温度下实施1~2.5小时。在同一加热器具中进行氧化工序和烧成工序时,烧成温度比氧化温度高时,例如,只要以1~10℃/分钟(例如4℃/分钟)的升温速度使加热器具内的温度升温,实施烧成即可。在烧成结束后,在非活性气体或者在烧成温度下与经氧化的成形物不反应的气体的气氛中放热,在加热器具内的温度达到100℃以下后,取出成形物。

[0067] [工序(vi)]

通过对烧成后的成形物进行水洗而去除磷酸化合物。如若需要,则通过进行煮沸水洗可以促进磷酸化合物的去除。最终,以水洗后的水的pH达到6以上的方式反复进行水洗。

[0068] 通过将水洗后的成形物进行干燥而能够得到本发明的活性炭。干燥方法没有特别限定,可以在空气、非活性气体(例如氮气)或它们的混合物的气氛下使用一般的干燥机进行干燥。从生产效率和安全性观点出发,干燥温度通常为60~150℃、优选为70~140℃。干燥时间取决于干燥温度等,通常为0.1~36小时、优选为0.5~24小时。

[0069] 如此操作而得到的本发明的活性炭具有特定的BET比表面积(A)和特定的细孔容积的比率(B)/(C),因此,能够兼具高的丁烷饱和吸附率和即便反复吸附脱附循环后也低的丁烷残留量。

## 实施例

[0070] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明完全不限于该实施例。需要说明的是,各个实施例和比较例中得到的活性炭的特性或性能如下操作来求出。

[0071] [由二氧化碳的吸附等温线求出的BET比表面积(A)]

针对各活性炭,使用气体吸附测定装置(Quantachrome公司制、AUTOSORB-iQ MP-XR),以0.00075~0.030的相对压力( $p/p_0$ )测定273K下的二氧化碳的吸附脱附,由此得到吸附脱附等温线。针对所得吸附等温线,使用( $p/p_0$ )为0.0247~0.0285之间的数据,利用BET法

进行分析,算出BET比表面积(A)。

[0072] [细孔直径0.4~0.7nm下的细孔容积(B)、细孔直径0.7~1.1nm下的细孔容积(C)和细孔直径0.6~0.7nm下的细孔容积(D)]

针对如上那样得到的吸附脱附等温线,作为Calculation model而应用“CO<sub>2</sub> at 273K on carbon”,进行巨正则蒙特卡罗(Grand Canonical Monte Carlo)法的分析,求出细孔直径分布,算出各细孔直径范围下的细孔容积(B)~(D)。

[0073] [由氮气的吸附等温线求出的BET比表面积(E)]

针对各活性炭,使用气体吸附测定装置(日本ベル公司制、BELSORP 28SA),以0.001~0.95的相对压力( $p/p_0$ )测定77K下的氮气吸附,由此得到吸附等温线。针对所得吸附等温线,使用( $p/p_0$ )为0.05~0.15之间的数据,利用BET法进行分析,算出BET比表面积(E)。

[0074] [填充密度]

填充密度按照ASTM D2854进行测定。

[0075] [丁烷饱和吸附率]

丁烷饱和吸附率按照ASTM D5228进行测定。

[0076] [丁烷残留量增加率和丁烷吸附量减少率]

使用通过ASTM D2854而测得的活性炭的填充密度,称取250mL量的活性炭。将称取的活性炭填充至长度L相对于直径D的比率L/D为3.5的碳罐容器中,测定活性炭与碳罐容器的总质量 $W_1$ 。其后,在25℃的温度下,从碳罐容器的孔P<sub>1</sub>以300mL/分钟流通吸附气体(正丁烷的体积比例为50%的正丁烷与空气的混合气体),使吸附气体吸附于活性炭。在从孔P<sub>1</sub>的相反侧的孔P<sub>2</sub>排放的丁烷浓度达到5000ppm的时刻停止吸附气体,测定吸附操作后的活性炭与碳罐容器的总质量 $W_2$ 。总质量之差( $W_2-W_1$ )相当于第一循环的丁烷吸附量。

[0077] 接着,将气体流路从吸附切换成脱附,在25℃的温度下,从碳罐容器的孔P<sub>2</sub>以2.6L/分钟流通脱附气体(空气),进行所吸附的丁烷的脱附。在结束流通300柱床体积分量的脱附气体的时刻,测定碳罐容器与活性炭的总质量 $W_3$ 。总质量之差( $W_3-W_1$ )相当于第一循环的丁烷残留量。

[0078] 将包括上述的总质量测定在内的从吸附开始到脱附为止的工序作为1个循环,进行吸附脱附循环直至100个循环。通过由下述式求出的丁烷残留量增加率来评价活性炭的脱附性能。

[0079] [数学式2]

丁烷残留量增加率(%)

= { (“第96个循环~第100个循环的丁烷残留量的平均值” - “第2个循环~第6个循环的丁烷残留量的平均值”) / “第2个循环~第6个循环的丁烷残留量的平均值” } × 100

[0080] 此外,还求出由下述式求出的丁烷吸附量减少率。

[0081] [数学式3]

丁烷吸附量减少率(%)

= { (“第2个循环~第6个循环的丁烷吸附量的平均值” - “第96个循环~第100个循环的丁烷吸附量的平均值”) / “第2个循环~第6个循环的丁烷吸附量的平均值” } × 100

[0082] 实施例1

将576.9g(以干燥固体成分质量计为100质量份)的松树的锯末(水分率为48质

量%)与564.7g[以干燥固体成分质量(浓度100质量%)计为160质量份]的磷酸水溶液(浓度为85质量%)进行混合[磷酸与锯末的质量比(磷酸/锯末)=1.6]。将混合物用设定在175℃的循环式干燥机以距成为基准的固体成分质量(100质量份+160质量份=260质量份)的质量减少率达到16.0质量%的方式进行加热。加热时每隔1小时进行搅拌,实施约5小时。

[0083] 对质量减少后的混合物进行混炼。通过混炼而使锯末被粉碎并达到均匀,在出现粘结性的阶段使用挤出造粒机而成形为粒料状。

[0084] 将所得粒料投入至回转炉中,边相对于1g粒料流通25mL/分钟的空气边将温度以4℃/分钟升温至300℃,并保持3小时,由此进行氧化。

[0085] 接着,将流通气体从空气切换成氮气,边相对于1g粒料流通25mL/分钟的氮气边以4℃/分钟升温至500℃,并保持2小时,由此进行烧成。

[0086] 将烧成后的粒料用水清洗并干燥,由此得到活性炭。

[0087] 实施例2~7和比较例1~2

除了将质量减少时的加热温度、质量减少率和/或氧化温度变更为表1记载的值之外,与实施例1同样操作而得到活性炭。

[0088] 比较例3

除了将磷酸与锯末的质量比、质量减少时的加热温度和质量减少率变更为表1记载的值之外,与实施例1同样操作而得到活性炭。与成为基准的质量相比,质量并未因加热而减少,因此,距基准的质量减少率标记为负值。

[0089] 比较例4

作为活性炭,使用ウエストヴァコ・コーポレーション公司制的经磷酸赋活的木质系粒状活性炭“BAX-1500”。

[表1]

表1	制造条件				细孔结构特性						吸附脱附性能									
	磷酸/锯末	加热温度 °C	距基 准的 质量 减少率 %	氧化 温度 °C	BET	细孔	细孔	细孔	(A) × (B)/(C)	细孔 容积 (D)	BET 比表 面积 (E)	填充 密度 g/mL	丁烷 饱和 吸附率 质量%	2-6循环	96-100循环	丁烷 残留量 增加率 %	2-6循环	96-100循环	丁烷 的 吸附量 减少率 %	
					比表 面积 (A) m <sup>2</sup> /g	容积 (B) mL/g	容积 (C) mL/g	容积 的比率 (B)/(C)						容积 (D) mL/g	比表 面积 (E) m <sup>2</sup> /g		2-6循环 的 残留量 平均值 g	96-100循环 的 残留量 平均值 g		2-6循环 的 吸附量 平均值 g
实施	1	1.6	175	16.0	300	1733	0.118	0.228	0.518	897	0.046	2639	0.262	72.0	12.93	13.23	2.3	16.35	16.32	0.2
	2	1.6	150	13.0	300	1547	0.121	0.222	0.545	843	0.046	2371	0.283	63.9	13.66	14.36	5.1	16.36	15.69	4.1
	3	1.6	140	5.7	350	1744	0.131	0.220	0.595	1038	0.050	2657	0.234	72.8	13.00	14.24	9.5	14.79	14.68	0.7
	4	1.6	115	8.3	250	1499	0.118	0.214	0.551	827	0.047	2353	0.270	66.5	14.52	16.01	10.3	16.40	16.20	1.2
例	5	1.6	150	19.6	300	1756	0.135	0.226	0.597	1049	0.057	2460	0.267	69.7	15.26	17.08	11.9	16.90	16.37	3.1
	6	1.6	175	5.1	300	1674	0.132	0.220	0.600	1004	0.053	2642	0.264	71.0	15.20	17.17	13.0	16.66	16.43	1.4
	7	1.6	140	5.7	225	1454	0.128	0.205	0.624	908	0.052	2280	0.241	73.1	13.26	14.99	13.0	14.52	13.82	4.8
比	1	1.6	100	11.5	300	1934	0.145	0.264	0.549	1062	0.058	2656	0.249	63.1	13.97	16.36	17.1	14.58	13.88	4.8
较	2	1.6	200	21.3	300	1830	0.136	0.228	0.596	1092	0.053	2225	0.297	63.0	15.44	18.32	18.7	15.84	14.44	8.8
例	3	1.2	115	-3.9	300	1634	0.151	0.234	0.645	1054	0.060	2432	0.363	57.4	14.52	17.51	20.6	14.57	12.69	12.9
	4	-	-	-	-	1228	0.108	0.164	0.659	809	0.043	2123	0.316	59.5	14.70	16.26	10.6	16.55	16.52	0.2

[0090] 如表1所示那样,具有特定BET比表面积(A)和特定细孔容积的比率(B)/(C)的活性炭(实施例1~7)兼具高的丁烷饱和吸附率和即便反复吸附脱附循环后也低的丁烷残留量

(丁烷残留量增加率)。

[0091] 另一方面,不具有特定BET比表面积(A)或特定细孔容积的比率(B)/(C)的活性炭(比较例1~4)具有比实施例的活性炭更低的丁烷饱和吸附率和更高的丁烷残留量增加率。

[0092] 产业上的可利用性

本发明的活性炭具有高的丁烷饱和吸附率和低的丁烷残留量增加率,因此,在吸附性能优异的基础上脱附性能优异。因此,作为气体吸附用吸附材料是有用的。此外,本发明的活性炭尤其在反复吸附脱附循环后,脱附性能也优异,因此,作为例如汽车的碳罐用等吸附材料是有用的。