(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 201437141 A
(43)公開日： 中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103105493 (22)申請日： 中華民國 103 (2014) 年 02 月 19 日
(51)Int. Cl.： *C01B31/08 (2006.01)*
(30)優先權：2013/02/20 日本 2013-031210
(71)申請人：日本生活環境化學股份有限公司 (日本) JAPAN ENVIROCHEMICALS, LTD. (JP)
日本
(72)發明人：柳壽一 YANAGI, JUICHI (JP) ；松本典子 MATSUMOTO, NORIKO (JP)
(74)代理人：惲軼群；陳文郎
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 33 頁

(54)名稱

多中孔之粒狀活性碳及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種多中孔之粒狀活性碳及其製造方法，其可用在與經氯化鋅活化之活性碳相同的用途上。亦即，使活性碳與鈣成分接觸後，再施行活化處理及清洗。

(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 201437141 A
(43)公開日： 中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103105493 (22)申請日： 中華民國 103 (2014) 年 02 月 19 日
(51)Int. Cl.： *C01B31/08 (2006.01)*
(30)優先權：2013/02/20 日本 2013-031210
(71)申請人：日本生活環境化學股份有限公司 (日本) JAPAN ENVIROCHEMICALS, LTD. (JP)
日本
(72)發明人：柳壽一 YANAGI, JUICHI (JP) ；松本典子 MATSUMOTO, NORIKO (JP)
(74)代理人：惲軼群；陳文郎
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 33 頁

(54)名稱

多中孔之粒狀活性碳及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種多中孔之粒狀活性碳及其製造方法，其可用在與經氯化鋅活化之活性碳相同的用途上。亦即，使活性碳與鈣成分接觸後，再施行活化處理及清洗。

201437141

發明摘要

※ 申請案號：103105493
※ 申請日：103.2.19　　※IPC 分類：C01B 31/08 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

多中孔之粒狀活性碳及其製造方法

【中文】

本發明提供一種多中孔之粒狀活性碳及其製造方法，其可用在與經氯化鋅活化之活性碳相同的用途上。亦即，使活性碳與鈣成分接觸後，再施行活化處理及清洗。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第( )圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

多中孔之粒狀活性碳及其製造方法

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係關於新穎之粒狀活性碳及其製造方法。

【先前技術】

發明背景

[0002]活性碳在水或水溶液之處理中，係作爲吸附劑使用，以去除不純物或調整溶解成分之濃度等。

[0003]此類活性碳中，特別是多中孔氯化鋅活化活性碳，亦可利用以去除水溶液等液相之著色。

[0004]然而，在氯化鋅活化活性碳方面，可良好去除著色成分者，其原料爲木粉，通常，係以粉末之活性碳提供，因此在管柱處理及使用後活性碳之加熱再生方面並不適合。同時，雖然可經過篩分，得到顆粒狀之製品，但由於硬度低，在輸送及填充上之操作不易，而且，使用中亦會發生粉末化及細粒化的問題。

[0005]同時，以藥品活化之活性碳，由於製造上燒成之溫度低，使活性碳表面上存在的表面氧化物多，而有降低溶液中微量有機物及碘之類低分子量分子的吸附之問題。

[0006]爲解決上述氯化鋅活化活性碳的問題，專利文獻1中，所揭示之製造方法係以藥品活化之活性碳原料與水分

含量25重量%以下而活化成分含量60重量%以上的氯化鋅等活化藥品之混合物，成型爲可以一般方法加熱的反應生成物，其次再經過燒成、清洗、乾燥得到成型活性碳的藥品活化成型活性碳。

[0007]同時，多中孔活性碳之製造方法，曾揭示以碳質原料100重量份、至少1種鈣化合物0.2至1.5重量份(換算鈣之値)的比例混合再予碳化及活化處理，而爲淨水之高度處理用活性碳及其製造方法(專利文獻2)。

【先前技術文獻】

專利文獻

[0008]【專利文獻1】專利特開平7-138010號公報

【專利文獻 2】專利特開平 3-16908 號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0009]然而，專利文獻1中之上述製造步驟複雜，因此期望能以更爲簡便之製造方法，開發高脫色性能的粒狀活性碳。同時，專利文獻2中製得之活性碳，並不具備粒狀活性碳上必需之硬度，僅只爲低硬度者。

[0010]本發明之課題，在於提供適於去除著色成分，而具有高吸附性能之粒狀活性碳及其製造方法。

解決課題之手段

[0011]本發明人等，鑑於上述問題，刻意研究以製造存在中孔多、不純物少的粒狀活性碳。結果發現，以預先活

化之活性碳與鈣成分接觸，之後，再經過活化及清洗，即可製得適於各種液體脫色及精製的粒狀活性碳。以此些發現之基礎，而完成本發明。

[0012]亦即，本發明係關於下述1至5項中所示之活性碳及其製造方法。

[0013]項1.一種粒狀活性碳，具備下述(1)至(3)之條件：

(1)炙灼殘渣爲 2 質量分率%以下；

(2)硬度爲 60 質量分率%以上；及

(3)中孔容積爲 0.5mL/g 以上。

[0014]項2.一種粒狀活性碳之製造方法，包含下述(A)至(C)之步驟：

(A)使活性碳與鈣成分接觸之步驟；

(B)對步驟(A)中所獲之活性碳進行活化處理之步驟；及

(C)將步驟(B)中所獲的活性碳清洗之步驟。

[0015]項3.一種粒狀活性碳之製造方法，包含下述(A)至(D)之步驟：

(A)對活性碳原料施行碳化處理後，再予粉碎之步驟；

(B)使步驟(A)中所獲之活性碳與鈣成分混合，再予成型之步驟；

(C)對步驟(B)中所獲之活性碳進行碳化處理及活化處理之步驟；

(D)將步驟(C)中所獲的活性碳清洗之步驟。

[0016]項4.如項2或3之製造方法，其中活性碳原料爲椰子殼。

[0017]項5.一種粒狀活性碳，係以如項2至4中任一所載之製造方法製得。

[0018]以下，再詳細說明本發明。另，下述任一發明均含括在本發明中：粒狀活性碳之發明、該粒狀活性碳的製造方法之發明、以及該粒狀活性碳用於液體處理(更具體言之，即用於液體純化、脫色等，用於液體吸附處理)之用途的發明。

[0019] 本發明活性碳

本發明之活性碳係粒狀活性碳，具備下述(1)至(3)之條件：

(1)炙灼殘渣爲 2 質量分率%以下；

(2)硬度爲 60 質量分率%以上；及

(3)中孔容積爲 0.5mL/g 以上。

[0020]以下，依序對條件(1)、(2)及(3)加以說明。

[0021] (條件(1))

本發明之活性碳中，炙灼殘渣以 2 質量分率%以下爲佳，1.5 質量分率%以下更佳。炙灼殘渣一般係依照 JIS K1474 測定(JIS：日本工業規格)。具體言之，將本發明之活性碳(試驗品)在電熱爐中以強熱灰化，求出其殘渣。若該炙灼殘渣爲 2 質量分率%以下，由於不純物較少，因此用作液相處理用之活性碳時，不致污染處理液而適於使用。

[0022]在此，再對JIS K1474規格中用以測定炙灼殘渣之具體操作(i)至(iv)加以說明。

(i)先以至 1mg 之精度稱取預先已達恒量之試驗品 1 至

5g 置入磁製坩堝中。該試驗品預先在 115±5°C 之恒溫乾燥機中乾燥 3 小時，再於乾燥器(乾燥劑係使用矽膠)中放冷至室溫。

(ii)在(i)之後，再將試驗品放入電熱爐中，起初微弱加熱，再緩緩提高溫度至完全灰化後，再以 800 至 900°C 強熱加熱 1 小時。

(iii)在(ii)之後，在強熱加熱試驗品之後，再於乾燥器(乾燥劑係使用矽膠)中放冷，之後以至 1mg 之精度稱取質量求出殘餘。

(iv)炙灼殘渣係以次式(2)算出：

$$A=(R/S)\times 100 \qquad (2)$$

其中，A 爲炙灼殘渣(質量分率%)，R 爲殘渣(g)，S 爲試驗品之質量(g)，/爲÷之意。此外：

[1]磁製坩堝係 JIS R1301 中 A 形、B 形或 C 形規格之 30mL 者；

[2]恒溫乾燥機爲可調整至 115±5°C 之溫度範圍者；

[3]電熱爐爲可調整至 800 至 900°C 之溫度範圍者。

[0023]調整本發明之活性碳中炙灼殘渣爲2質量分率%以下的方法，可如以後述本發明活性碳製造方法1之(C)步驟或製造方法2之(D)步驟，適當設定清洗時間、清洗次數、酸濃度等操作。

[0024] (條件(2))

本發明之活性碳中，硬度方面，以 60 質量分率%以上爲佳，70 質量分率%以上更佳。硬度一般係依照 JIS K1474

5

測定。具體言之，係在試驗用盤共同放入本發明活性碳(試驗品)及鋼球之後予以振盪篩分，求出篩網上餘留試驗品之質量，並由與原試驗品質量之比例求出硬度。在該硬度在60質量分率%以上之情形時，作爲粒狀碳使用，可抑制微粉之發生。硬度之上限值方面並無特別之限定，一般爲100質量分率%。

[0025]在此，再對JIS K1474規格中，測定硬度的具體操作(i)至(vii)加以說明。

(i)試驗品先以後述粒度測定之具體操作(i)至(v)，以對應粒度表示範圍之上限、下限網目之二種篩網進行篩分10分鐘。

(ii)再於輕敲下填充篩分之試驗品入200mL之量筒至100mL標線。該試驗品之質量係稱取至0.1g之精度。

(iii)再各以直徑12.7mm及直徑9.5mm之鋼球15個共同置入硬度試驗用盤。

(iv)之後將含試驗品之硬度試驗用盤裝設於振盪機中，並振盪30分鐘。

(v)然後再取對應粒度表示範圍下限2段網目的篩網及承接盤，將鋼球以外全部的試驗品放入，再裝設於振盪機中。

(vi)在經過振盪3分鐘之後，各以至0.1g之精度稱取在篩網上及餘留在承接盤上的試驗品。在試驗品質量之合計，相對於開始時所稱取之質量增減2%以上的情形時則進行再次之試驗。

(vii)硬度係以次式(3)計算：

$$H=(W/S)\times 100 \qquad (3)$$

其中，H 爲硬度(質量分率%)，W 爲餘留在上述(vi)篩網上的試驗品之質量(g)，S 爲在篩網上及餘留在承接盤上的試驗品質量之合計(g)，/爲÷之意。再者，

[1]篩網係 JIS Z8801-1 規格中之篩網，而篩網之框的大小由篩網面上爲內徑 200mm；

[2]硬度試驗用盤係材質爲 JIS H3100 規格之 C2680P 或 C2720P(黃銅板)，第 1 圖所示爲其一例；

[3]篩網振盪機係泰勒型篩分振盪機或依照其型式者，且振盪數可達每分鐘 130 至 165 次、旋轉數每分鐘 240 至 295 次；

[4]鋼球爲直徑 12.7±0.1mm、直徑 9.5±0.1mm 者各 15 個；

[5]量筒爲 JIS R3505 規格中之 200mL 量筒。

[0026]調整本發明活性碳中之硬度爲60質量分率%以上的方法，可適當地設定如後述本發明活性碳製造方法1或製造方法2的(A)步驟中活性碳原料之種類、上述製造方法2的(B)步驟中黏結成分之量及種類等。

[0027] (條件(3))

本發明之活性碳中，中孔容積以 0.5mL/g 以上爲佳，0.55mL/g 以上更佳，0.7mL/g 以上又更佳。當中所謂之中孔容積係指：以氮吸收法測定並以 Crauston-Inkley 法計算所得之直徑 2 至 30nm 的細孔之容積，即係與著色物質的吸

附性能相關之細孔。在中孔過多時，將使活性碳之硬度減低，因此中孔容積之上限爲 1.5mL/g 程度。

[0028]調整本發明活性碳中中孔容積爲0.5mL/g以上的方法，可適當地設定如後述本發明之活性碳製造方法1的(B)步驟及製造方法2的(C)步驟中活化處理之條件(如：活化溫度、水蒸氣分壓等)等。

[0029]同時，所謂粒狀活性碳係指JIS K1474規格中粒徑爲0.150mm以上者。其中，在JIS K1474規格中粒徑爲0.150mm以上者係與後述JIS K1474規格中所測定的粒度爲0.150mm以上者同義。再者，在上述JIS K1474規格中粒徑小於0.150mm之活性碳爲粉末活性碳，本發明中並未包含該粉末活性碳。

[0030]本發明之活性碳，以該JIS K1474規格中所測定的粒度，爲0.150至8.00mm爲佳，0.300至4.70mm程度更佳，特別以0.500至2.36mm程度又更佳。

[0031]在此，再對JIS K1474規格中，測定粒度之具體操作(i)至(v)加以說明。

(i)先將本發明之活性碳(試驗品)在 115±5°C 之恒溫乾燥機中乾燥 3 小時，再於乾燥器(乾燥劑係使用矽膠)中放冷至室溫後，以至 0.1g 之精度稱取約 100g。

(ii)然後以自較該試驗品所示粒度範圍下限的網目所對應之網目小一段的網目之篩網，至較上限網目所對應之網目大一段的網目之篩網，以 6 至 7 段之篩網，由網目小之篩網依序重疊在承接盤上。當中，在試驗品粒度顯示範圍

狹小時，可適當減少篩網之數目，在粒度顯示範圍寬大時，亦可適當增加篩網之數目。

(iii)之後將試驗品加入最上部之篩網中，再加蓋後設置在振盪機中，並進行篩分 10 分鐘。

(iv)再以至 0.1g 之精度稱取在各篩網上及餘留在承接盤上之試驗品。在各篩網上及餘留在承接盤上的試驗品質量之合計，相對於開始時試驗品之質量增減 2%以上的情形時，則進行再次之試驗。

(v)粒度，係以如次之式(4)計算：

$$G_i=(W_i/S)\times 100 \qquad (4)$$

其中，G_i 爲粒度(質量分率%)，W_i 爲在各篩網上及餘留在承接盤上的試驗品之質量(g)，S 爲在各篩網上及餘留在承接盤上的試驗品質量之合計(g)，/爲÷之意。粒度 G_i，係表示在各篩網(第 i 個)及其上一段篩網(第 i+1 個)上的網目範圍之粒度，即表示該試驗品相對全質量的特定粒徑範圍之質量分率%。舉例如，本說明書中，以 JIS K1474 規格測定爲 0.150mm 以上，係表示粒度範圍 0.150mm 以上之試驗品爲 95 質量分率%以上。同時，[1]恒溫乾燥器，爲可調整至 115±5°C 之溫度範圍者，

[2]篩網及篩網振盪機，係各與上述硬度之測定時所使用的篩網及篩網振盪機相同。

[0032]本發明活性碳的比表面積，並無特別之限定。舉例如，一般，以700至2500m^2/g爲佳，1000至2200m^2/g更佳。

[0033] 製造方法1

本發明活性碳之製造方法(製造方法 1)，在製造方法中係包含下述(A)至(C)步驟：

(A)以活性碳與鈣成分接觸之步驟；

(B)以步驟(A)中所獲之活性碳，進行活化處理之步驟；及

(C)將步驟(B)中所獲的活性碳清洗之步驟。

含該(A)至(C)步驟的本發明活性碳之製造方法，可適當地製造具備下述(1)至(3)條件的粒狀活性碳：

(1)炙灼殘渣爲 2 質量分率%以下；

(2)硬度爲 60 質量分率%以上；及

(3)中孔容積爲 0.5mL/g 以上。

特別，上述製造方法，係以一般經過碳化及活化處理之原料活性碳與鈣成分接觸之後，再經過活化處理及清洗。

[0034]以下，即依序說明製造方法1中之條件(A)、(B)及(C)。

[0035] <步驟(A)：活性碳與鈣成分之接觸>

(活性碳)

本發明中，步驟(A)中所使用之活性碳，係預先經過活化之粒狀活性碳。該活性碳之粒徑，並無特別之限定。以如在 0.150 至 11.2mm 之範圍爲佳，0.500 至 5.60mm 更佳，在 1.00 至 2.80mm 之範圍又更佳。在粒徑過細時，會有後面活化時，受氣流而由反應裝置逸散之虞慮。

[0036]同時，該活性碳之比表面積，以800至2000m^2/g爲佳，1000至1800m^2/g更佳，在1200至1700m^2/g之範圍又

更佳。在比表面積在該範圍時，可使鈣化合物，充分分散、吸附在活性碳之表面及細孔中。同時，亦可藉由選擇該活性碳之比表面積，在製得之多中孔活性碳中，調整微孔容積。

[0037]步驟(A)中所使用之粒狀活性碳的製造方法方面，並無特別之限定。可爲活性碳原料經過碳化及活化處理所製得之粉碎狀活性碳，亦可爲活性碳原料經過碳化後，再粉碎及成型，之後並經過碳化及活化處理所製得之人造粒狀活性碳。

[0038]該粒狀活性碳的原料，只要一般使用之活性碳的原料，且不純物少之原料即可，並無特別之限定。可例舉如：椰子殼(具體地如：棕櫚仁殼、椰子粕殼等)、天然纖維(具體地如：麻、棉等)、合成纖維(具體地如：嫘縈、聚酯等)、合成樹脂(具體地如：聚丙烯腈、酚樹脂、聚氯化乙烯、聚碳酸酯、聚乙烯醇)等。其中，以椰子殼較佳。

[0039]該粒狀活性碳原料的碳化處理，可以如600°C至800°C下進行，碳化時間，可視使用之原料、進行碳化之設備適當設定，而一般，以0.5至10小時程度爲佳，0.5至5小時更佳，0.5至2小時程度又更佳。該碳化處理，可以如旋窯等一般已知之製造設備進行。

[0040]製得的碳化物之活化處理，可適當使用如「活性碳工業」重化學工業通信社出版(1974)p.23至37中所載之活化方法，以如水蒸氣、氧氣、二氧化碳等活性氣體活化之方法。其中，由製得適於使用之硬度的活性碳之觀點而言，

以使用水蒸氣活化較佳。該活化處理，可使用旋窯、流體化反應器等一般已知之製造設備，在750至1050°C程度之溫度範圍下進行。

[0041]活化時間，視使用之原料、活化溫度、製造設備等而異，概略言之，一般，以0.5至48小時程度爲佳，1至24小時程度更佳。

[0042]之後，再將經活化處理之活性碳篩分並調整粒度，即可製得粒狀活性碳。其粒度如上述「本發明活性碳(條件(3))」中所載。

[0043]再者，活化處理之活性碳，亦可清洗，但以不清洗下與鈣成分接觸較佳。

[0044] (與鈣成分之接觸)

之後上述預先活化之粒狀活性碳，再與鈣成分接觸。經由該接觸，可使鈣成分，附著在活化之粒狀活性碳表面及細孔中。

[0045]鈣成分方面，並無特別之限定，可使用如(1)水溶性鈣化合物、(2)非水溶性鈣化合物等。鈣成分，可以1種單獨或組合2種以上使用。

[0046]水溶性鈣化合物之例，可舉如：氯化鈣、硝酸鈣、乙酸鈣等。其中，由加熱時不會發生分解氣體之點而言，以使用氯化鈣較佳。

[0047]非水溶性鈣化合物之例，可舉如：碳酸鈣、氫氧化鈣等。其中，由操作安全性之點而言，以使用碳酸鈣較佳。

[0048]經由接觸，附著在上述活化粒狀活性碳表面及細孔中之鈣成分，在活性碳中所占之含量，以鈣(換算爲鈣時)之比例爲0.5至2wt%爲佳，0.8至2wt%更佳，1至1.8wt%又更佳。上述鈣之含量，係依照JIS K1474中所載之鐵的測定方法，計算在鈣附著後活化粒狀活性碳中鈣之質量分率%。再者，在提高分散性上，係以以水溶液添加較佳。

[0049]上述活化粒狀活性碳與鈣成分接觸之方法方面，只要可使活性碳含鈣成分之方法，任何方法均可。舉例如：在與活性碳混合之中以鈣成分的水溶液噴霧之方法、將活性碳浸潤於鈣成分的水溶液中之方法、單以活性碳與粉末狀鈣成分混合之方法等。

[0050]在上述與鈣成分接觸之方法中使用鈣成分的水溶液時，與鈣成分接觸後之活性碳，可以一般之方法乾燥後再提供予活化步驟，亦可在滴乾後，直接活化。

[0051] <步驟(B)：活化處理>

其次，與上述鈣成分接觸後之活性碳，再經過活化處理。

[0052]活化處理之例，可舉如「活性碳工業」重化學工業通信社出版(1974)p.23至37中所載之活化方法，以如水蒸氣、氧氣、二氧化碳等活性氣體活化之方法。其中，由製得適於使用之硬度的活性碳之觀點而言，以使用水蒸氣活化較佳。該活化處理，可使用旋窯、流體化反應器等一般已知之製造設備進行。

[0053]活化之溫度，視使用之原料、活化溫度、製造設

備等而異，概略言之，一般，以800至1000°C爲佳，850至950°C更佳。水蒸氣分壓以10至100%之範圍爲佳，30至100%之範圍更佳。

[0054]同時，在活化生產率在20至50%之範圍時，可得到目的性能之製品。在活化生產率過低時將使硬度降低、使不純物濃縮，因此在清洗步驟中難以去除不純物。再者，上述活化生產率之基準，係步驟(A)中所使用，預先經過活化之粒狀活性碳。

[0055]活化時間，視使用之原料、活化溫度、製造設備等而異，概略言之，可在滿足上述活化生產率之範圍下適當地設定。

[0056]之後，再篩分經過活化處理之活性碳並調整粒度。粒度，係依如「本發明活性碳(條件(3))」中所載操作。

[0057] <步驟(C)：活化後活性碳之清洗處理>

製得之活性碳，再使用一般已知之方法以鹽酸、硝酸等無機酸清洗。無機酸清洗，可如以活性碳與鹽酸接觸進行。該接觸，可以活性碳浸漬在適當濃度及量之鹽酸、或者以該鹽酸通過活性碳等操作。

[0058]鹽酸等無機酸之濃度，只要爲可爲活性碳中所含之鹼成分所中和，而該所含之不純物的金屬鹽(灰分)爲可溶之濃度即可，例如氯化氫以0.1至15質量分率%爲佳，0.5至5質量分率%更佳。

[0059]供無機酸清洗之活性碳，可直接以活化處理後之活性碳的狀態，亦可預先經過水洗活化處理後之活性碳，

將水溶性無機成分去除。

[0060]無機酸清洗，可進行至活性碳之pH爲中性的程度。清洗之方法，可以批次式亦可以連續式，清洗之時間，並無特別之限定，而以0.5至10小時程度爲佳。清洗之溫度，一般以5至80°C爲佳，在10至80°C之範圍更佳。以高溫清洗時，可再縮短清洗之時間。

[0061]在以上述無機酸清洗後，係再以水清洗。該以水清洗之步驟，可使活性碳經過無機酸清洗所溶出之成分，完全去除。以水清洗之方法，可以批次式亦可以連續式，清洗之時間，並無特別之限定，而以1至20小時程度爲佳。清洗之溫度一般以5至80°C爲佳，在10至80°C之範圍更佳。以高溫清洗，可再縮短清洗之時間。

[0062]爲防止溶出的不純物之不良影響，經過無機酸清洗、或無機酸清洗後再以水清洗的活性碳以炙灼殘渣爲2質量分率%以下爲佳，1.5質量分率%以下更佳。

[0063]清洗後，係再乾燥所獲之活性碳。乾燥的操作方法並無特別之限定，可使用一般已知之乾燥方法操作。如可使用：定溫乾燥機、流動式乾燥機、振動流動式乾燥機、旋窯等之裝置，以50至200°C程度，更好以80至150°C程度加熱活性碳。乾燥後活性碳經乾燥之減少量，以5質量分率%以下爲佳，3質量分率%以下更佳。

[0064]同時，乾燥後之活性碳，亦可再經過粉碎後使用。粉碎後之粒度，並無特別之限定。如0.500至2.36mm、0.500至1.70mm、0.300至0.850mm、0.250至0.500mm、0.180

至0.355mm等均可，係以一般粒狀活性碳所使用之粒度使用。而以0.150至8.00mm程度爲佳，0.300至4.70mm程度更佳，特別以0.500至2.36mm程度又更佳。

[0065] 製造方法2

本發明活性碳之製造方法(製造方法 2)，亦爲包含下述(A)至(D)步驟的製造方法：

(A)以活性碳爲原料，經過碳化處理之後，再進行粉碎之步驟；

(B)以步驟(A)中所獲之活性碳與鈣成分混合、成型之步驟；

(C)以步驟(B)中所獲的活性碳，進行碳化處理及活化處理之步驟；及

(D)將步驟(C)中所獲的活性碳清洗之步驟。

以含該(A)至(D)步驟的本發明活性碳之製造方法，可製造具備下述下述(1)至(3)條件之粒狀活性碳：

(1)炙灼殘渣爲 2 質量分率%以下；

(2)硬度爲 60 質量分率%以上；及

(3)中孔容積爲 0.5mL/g 以上。

特別，上述製造方法，係以活性碳與鈣成分混合成型後，再進行碳化及活化處理，並在該活化處理後再經過清洗。

[0066]以下，即依序說明製造方法2中之條件(A)、(B)、(C)及(D)。

[0067]<步驟(A)：活性碳原料之碳化處理及粉碎>

(活性碳)

本發明活性碳的原料，係一般活性碳使用之原料，只要原料之不純物少即可，並無特別之限定，可例舉如上述製造方法1步驟(A)中粒狀活性碳的原料中所具體例舉之原料之相同者。活性碳之原料，以椰子殼較佳。

[0068]活性碳之碳化條件，並無特別之限定，一般，可在不含氧之條件下以加熱至300至900°C爲佳，至300至600°C更佳，進行碳化。

[0069]碳化之時間，可視使用之原料、進行碳化之設備適當設定，而以30分至20小時程度爲佳，1小時至10小時程度更佳。該碳化處理，可以如旋窯等一般已知之製造設備進行。

[0070]碳化物之揮發分，以5至40質量分率%爲佳，10至30質量分率%更佳，10至20質量分率%又更佳。

[0071]其次，再將上述活性碳原料經過碳化處理製得之碳化物粉碎。粉碎之條件，並無特別之限定，並可以一般使用之粉碎裝置粉碎。碳化物之平均粒徑(中位直徑)，一般以2至100μm爲佳，10至70μm更佳。

[0072] <步驟(B)：與鈣成分之混合及成型>

經過上述處理製得之粉碎物與鈣成分混合之後，再進行成型。

[0073]鈣成分方面，並無特別之限定，可例舉如上述製造方法1步驟(B)中鈣成分所具體例舉之成分之相同者。在使用水溶性鈣化合物時以氯化鈣較佳，在非水溶性鈣化合

物方面，以碳酸鈣較佳。

[0074]鈣成分之配合量並無特別之限定，相對於上述碳化後之粉碎物(上述步驟(A)中所獲之活性碳)100重量份，以鈣(換算爲鈣時)爲0.5至1.5重量份之比例配合爲佳，0.6至1.2重量份更佳。再者，在提高分散性上，以在上述碳化後之粉碎物中添加含鈣成分之水溶液較佳，但亦可單以粉末狀之鈣成分與上述碳化後之粉碎物混合。

[0075]在使上述碳化後之粉碎物與鈣成分接觸時，在提高其後之成型性上，以再配合黏結成分等較佳。黏結成分方面，並無特別之限定，可利用一般活性碳製造上所使用之黏結成分。可例舉如：紙漿廢液、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、石油瀝青(固體瀝青等)、煤焦等。此類黏結成分，可以1種單獨或混合2種以上使用。其中，以石油瀝青等較佳。煤焦等，更佳。

[0076]上述黏結成分之配合比例，可視成型物之成型狀況，適當設定。舉例如，對上述碳化後之粉碎物100重量份，黏結成分以40至45重量份程度爲佳。

[0077]同時，在提高上述碳化後之粉碎物與鈣成分的混合性上，亦可與黏結成分共同，配合黏結補助成分，作爲一次黏結劑。

[0078]黏結補助成分方面，並無特別之限定，只要爲可軟化或溶解黏結成分而發揮提高混合性之效果者即可。可例舉如：重油、雜酚油、高沸點液狀有機化合物(蓖麻油、潤滑油等)等。此類黏結補助成分，可以1種單獨或混合2種

以上使用。其中，以雜酚油等較佳。

[0079]上述黏結補助成分之配合比例，可視黏結成分之種類及量，適當地設定。舉例如，相對於黏結成分25重量份，黏結補助成分以5至10重量份程度爲佳。

[0080]一次黏結劑方面，並無特別之限定，只要爲可在黏結成分發揮效果前暫時固定粉碎物者即可。其例可舉如：木質素、羥甲基纖維素、明膠等。此類一次黏結劑，可以1種單獨或混合2種以上使用。其中，以木質素等較佳。

[0081]一次黏結劑之配合比例，可視黏結成分之種類及量，適當設定。舉例如，相對於黏結成分25重量份，黏結補助成分以1至2重量份程度爲佳。

[0082]同時，在上述碳化後之粉碎物與鈣成分接觸時，在調節所獲成型物之硬度上，亦可再配合水。水之配合比例，可視成型物之狀況，適當設定。舉例如，相對於上述碳化後之粉碎物100重量份，水以10至15重量份程度爲佳。

[0083]同時，上述碳化後之粉碎物與鈣成分及黏結成分之混合條件，並無特別之限定，可以一般已知之方法混合。舉例如，混合機方面，可使用槳式混合機、批式混拌機、連續式混拌機等混合機，予以混合。

[0084]混合順序方面，可如將上述碳化後之粉碎物與黏結成分投入混拌機中，經過混合後，再將鈣成分((1)水溶性鈣化合物、(2)非水溶性鈣化合物、(3)上述水溶性鈣化合物之水溶液等)投入、混合之方法。或者，將黏結成分與上述鈣成分，預先予以混合，再與上述碳化後之粉碎物同時投

入。混合時間，只要長至可使上述成分充分混合即可，並無特別之限定，一般，以10至60分鐘程度爲佳。

[0085]將上述混合所獲之混合物成型的方法，並無特別之限定，可以一般已知之方法成型。舉例如，可使用壓出成型、旋轉造粒法成型爲球形；以打錠機壓縮成型；以滾輪壓延等之方法。其中以壓出成型較佳。成型物之粒度，只要爲適於其次進行之碳化及活化處理的粒度即可。成型物之粒度，以如在0.2至11mm之範圍爲佳，0.5至4mm更佳，1至2.8mm又更佳。

[0086] <步驟(C)：成型物之碳化處理及活化處理>

上述成型物之碳化條件，並無特別之限定，舉例如，可在不含氧之惰性氣體中加熱，以至 500 至 900°C 爲佳，至 500 至 800°C 更佳，即可得到碳化物。

[0087]碳化時間，可視使用之原料、碳化設備而適當地設定，一般，以1至10小時程度爲佳，2至8小時程度更佳。該碳化處理，可以如旋窯等一般已知之製造設備進行。

[0088]上述成型物經過碳化處理之碳化物方面，係再經過活化處理。活化處理方面，可舉與上述製造方法1步驟(B)中所具體例舉的活化方法相同之方法。其中，以水蒸氣活化較佳。該活化處理中之製造設備、活化溫度、水蒸氣分壓等，亦與上述製造方法1步驟(B)中所載相同。例如，活化溫度，一般以800至1000°C爲佳，850至950°C更佳。同時，水蒸氣分壓以在10至100%之範圍爲佳，30至100%之範圍更佳。

[0089]再者，活化生產率，以步驟(C)中碳化處理之終了品爲基準，在10至25%(15至20%較佳)之範圍時，即可得到目的性能之製品。活化生產率過低時會使硬度降低，且濃縮不純物，因此在清洗步驟中不易去除不純物。

[0090]活化時間視使用之原料、活化溫度、製造設備等而不同，概略言之，可在滿足上述活化生產率之範圍適當地設定。

[0091]步驟(C)中活化處理之次數，包含1次及2次以上。亦即，步驟(C)中，可進行2次以上之活化處理。在進行2次以上之活化處理時，可以(活化處理後之)最終活化生產率爲上述之10至25%，適當設定各次活化之時間、活化溫度等條件。步驟(C)中，活化處理以進行2次較佳。

[0092]舉例如，在步驟(C)中活化處理之次數爲2次以上時，可以第1次之活化處理以活化生產率在40至55%之範圍適當設定活化時間、活化溫度等條件，第2次之活化處理再以活化生產率在30至45%之範圍適當設定上述各條件較佳。如此操作，由上述第1次之活化生產率與第2次之活化生產率即可算出計算值，在適當之情形下，最終之活化生產率以上述碳化處理終了品爲基準可在上述之10至25%之範圍。

[0093]其後，再將經過活化處理之活性碳篩分調整粒度。粒度，可依照上述「活性碳條件(3)」中所載。

[0094] <步驟(D)：清洗>

所獲之活性碳，再以一般已知之方法清洗。清洗之方

法，可舉如上述製造方法 1 之步驟(C)中所載之清洗方法的同樣之方法(如：無機酸清洗)。無機酸清洗中接觸方法、無機酸之濃度、供應無機酸清洗之活性碳的狀態、清洗方法、清洗時間、清洗溫度、無機酸清洗後以水清洗之方法以及其時間及溫度、無機酸清洗後活性碳之炙灼殘渣、清洗後之乾燥操作方法及其溫度、乾燥後活性碳之乾燥減量等，係與上述製造方法 1 之步驟(C)中所載相同(較佳態樣及更佳態樣方面，係與上述製造方法 1 之步驟(C)中所載相同)。

[0095]乾燥後之活性碳，再經過粉碎即可使用。粉碎後之粒度並無特別之限定，而與上述製造方法1之步驟(C)中所載具體之粉碎後的粒度相同。粉碎後之粒度，以0.150至8.00mm程度爲佳，0.300至4.70mm程度更佳，特別以0.500至2.36mm程度又更佳。

發明之效果

[0096]本發明之活性碳，係如氯化鋅活化碳之多中孔、少不純物之活性碳。同時，本發明之活性碳與氯化鋅活化碳不同，係高硬度之粒狀活性碳。因此，本發明之活性碳，適合液體處理之用途，特別，適於在食品工業及醫藥品工業精製步驟中使用。

[0097]同時，由於在去除著色成分方面優異，因此適於各種液體之脫色及精製。

【圖式簡單說明】

[0098]圖1所示係JIS K1474規格中之硬度測定用硬度試驗用盤之一例。

【實施方式】

發明之實施形態

[0099]以下再舉實施例及參考例，具體說明本發明，惟本發明並不限定於此。

實施例

[0100]實施例1

取菲律賓共和國明達那喀島生產之椰子粕殼，以最終溫度 650°C 碳化 8 小時，其次以相對於 900°C 下以水蒸氣活化所獲之椰子殼活性碳(比表面積 1282m^2/g)500g，以氯化鈣量爲 2wt%之量的氯化鈣水溶液(氯化鈣 10g 及水 350g)噴霧後，再於調整爲 115±5°C 之電乾燥機中乾燥。當中活性碳之鈣含有率爲 0.8wt%。

[0101]之後再對該經過乾燥而已接觸鈣之活性碳200g，以如表1所示之條件進行水蒸氣活化。所獲之活化物經過冷卻後，於濃度3wt%鹽酸水溶液中煮沸清洗10分鐘之後，再重複3次於水中煮沸處理10分鐘，滴乾水之後，在調整爲115±5°C之電乾燥機中乾燥，並以滾輪粉碎機粉碎爲粒度0.6至0.212mm，經過調整粒度即可得到活性碳。

[0102]實施例2

除變更氯化鈣水溶液，係使用氯化鈣 15g 及水 350g，活性碳之鈣含有率爲 1.1wt%，活化時間如表 1 所示以外，如實施例 1 同樣操作，製得活性碳。

[0103] 比較例1及2

取菲律賓共和國明達那喀島生產之椰子粕殼以 550°C

碳化 8 小時後，將粉碎爲平均粒徑 20 至 80μm 之粉碎品 1000g、以氯化鈣(試藥特級：和光純藥公司製造)25g 溶於水 57g 之氯化鈣水溶液、融化點 110°C 之固體瀝青 250g、雜酚油 80g、木質素(日本製紙化學公司製造，SANX M)15g 及水 73g，加入混拌機中混合後，再以孔徑 4mm 之壓出造粒機壓出，並以 5°C/分鐘之比例昇溫至 650°C，之後再保持 30 分鐘即可得到椰子殼碳化物。該碳化物，再以如表 1 所示之條件進行水蒸氣活化。所獲之活化物並不經過清洗，而得到活性碳。

[0104]實施例3

取菲律賓共和國明達那喀島生產之椰子粕殼以 550°C 碳化 8 小時後，將粉碎爲平均粒徑 20 至 80μm 之粉碎品 1000g、碳酸鈣(試藥特級：和光純藥公司製造)27.5g、融化點 110°C 之固體瀝青 250g、雜酚油 80g、木質素(日本製紙化學公司製造，SANX M)15g 及水 130g，加入混拌機中混合 25 分鐘後，再以孔徑 4mm 之壓出造粒機壓出，並進行碳化及水蒸氣活化。其碳化條件以：最終溫度：650°C、昇溫速度：5°C/分鐘、保持時間：30 分鐘操作；其水蒸氣活化條件以：活化溫度：900°C、活化時間：135 分鐘、活化生產率：45.5%操作。如此操作，可製得活性碳 A(比表面積 1208m^2/g、細孔容積 0.685mL/g、中孔比例(中孔容積/全細孔容積)＝0.42)。其次，對該活性碳 A，再次以活化溫度 900°C 至活化生產率爲 35%爲止，進行水蒸氣活化 150 分鐘。所獲之活化物(最終活化生產率：以上述保持時間 30

分鐘之碳化處理終了品爲基準爲 15.9%(=45.5%×35%))，在濃度 3wt%之鹽酸水溶液中煮沸清洗 10 分鐘之後，再重複 3 次以水煮沸處理 10 分鐘，滴乾水之後，在調整爲 115±5°C 之電乾燥機中乾燥，並以滾輪粉碎機粉碎爲粒度 0.6 至 0.212mm，經過調整粒度，即可得到活性碳。

[0105]【表1】

	實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2
活化溫度(°C)	900	900	900	900
活化時間(min)	165	180	180	210
活化生產率(%)	32.9	23.2	34.4	22.8

[0106] 活性碳之性能測定

之後再對上述中所獲之實施例 1 至 3、比較例 1 及 2、以及下述所示之比較例 3 之活性碳，求出液態氮沸點溫度下之氮吸收等溫曲線，並以 BET 法計算比表面積、CI 法計算細孔分布。其中，以至直徑 2nm 之細孔爲微孔，至直徑 2 至 30nm 之細孔爲中孔。同時，依照 JIS K1474，測定炙灼殘渣、碘吸附性能及硬度。

[0107] 比較例3

使用商品化之氯化鋅活化顆粒狀活性碳(日本 EnviroChemicals 公司製造：粒狀白鷺 KL)。

[0108]性能測定之結果如表2所示。

[0109]【表2】

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
炙灼殘渣 (質量分率%)	0.3	0.2	1.6	1.6	2.2	0.6
硬度 (質量分率%)	78	66	62	77	18	55
碘吸附性能 (mg/g)	1680	1810	1570	1280	1630	980
比表面積 (m^2/g)	2027	2058	1754	1362	1859	1413
細孔容積 (mL/g)	1.233	1.62	1.166	0.828	1.159	1.182
中孔容積 (mL/g)	0.63	1.11	0.71	0.45	0.72	0.96

[0110]活性碳之脫色性能測定

先準備實施例 1 至 3 及比較例 3 之活性碳，並將各活性碳粉碎。再者，上述各活性碳之粉碎，係以適量試驗品粉碎至 90%以上通過 JIS Z 8801-1 中 45μm 規格之網篩(篩網框尺寸：自篩網面上之內徑爲 75mm)爲止。其次，再於商品之淡醬油(註冊商標：東丸，東丸醬油公司製造)50mL 中，各加入上述實施例 1 至 3 及比較例 3 中經過粉碎之各種活性碳，並於 25°C 下振盪 3 小時之後，經過過濾，得到各濾液。其次，測定各濾液在波長 460nm 下的吸光度，計算後求出脫色至原吸光度(3.8)之 1/10 爲止的每單位質量活性碳之吸光度吸附量。

[0111]結果如表3所示。

[0112]【表3】

	醬油吸光度吸附量 (E•L/g)
實施例 1	0.21
實施例 2	0.25
實施例 3	0.25
比較例 3	0.18

[0113]本發明之活性碳，中孔容積可提高至與商品化的氯化鋅活化顆粒活性碳同等之等級。同時，其脫色性能，亦爲氯化鋅活化顆粒活性碳之同等以上(實施例1至3)。

[0114]另一方面，比較例1之活性碳，中孔容積並不足。同時，在降低生產率以增大中孔容積時，硬度變爲極低，到達無法作爲粒狀活性碳使用之水準(比較例2)。

[0115]本發明之活性碳與氯化鋅活化活性碳比較，硬度高、碘吸附性能極爲優異(實施例1至3、比較例3)。因此，本發明之活性碳可形成具有充分硬度、操作性優良、高吸附性能之粒狀活性碳。

產業上利用之可能性

[0116]本發明之活性碳可作爲液體處理用，特別在有脫色性能之問題的用途方面，與已往之木質系氯化鋅活化活性碳不同，可以粒狀活性碳並以管柱通過方式使用。同時，對低分子量之化合物亦有高吸附性能，因此適於作爲溶液吸附處理用活性碳(特別，爲溶液精製用活性碳)使用。

【元件符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種粒狀活性碳，具備下述(1)至(3)之條件：

(1)炙灼殘渣爲 2 質量分率%以下；

(2)硬度爲 60 質量分率%以上；及

(3)中孔容積爲 0.5mL/g 以上。

2. 一種粒狀活性碳之製造方法，包含下述(A)至(C)之步驟：

(A)使活性碳與鈣成分接觸之步驟；

(B)對步驟(A)中所獲之活性碳進行活化處理之步驟；及

(C)將步驟(B)中所獲的活性碳清洗之步驟。

3. 一種粒狀活性碳之製造方法，包含下述(A)至(D)之步驟：

(A)對活性碳原料施行碳化處理後再予粉碎之步驟；

(B)使步驟(A)中所獲之活性碳與鈣成分混合，再予成型之步驟；

(C)對步驟(B)中所獲之活性碳進行碳化處理及活化處理之步驟；

(D)將步驟(C)中所獲的活性碳清洗之步驟。

4. 如請求項 2 或 3 之製造方法，其中活性碳原料爲椰子殼。

5. 一種粒狀活性碳，係以如請求項 2 或 3 之製造方法製得。

圖式

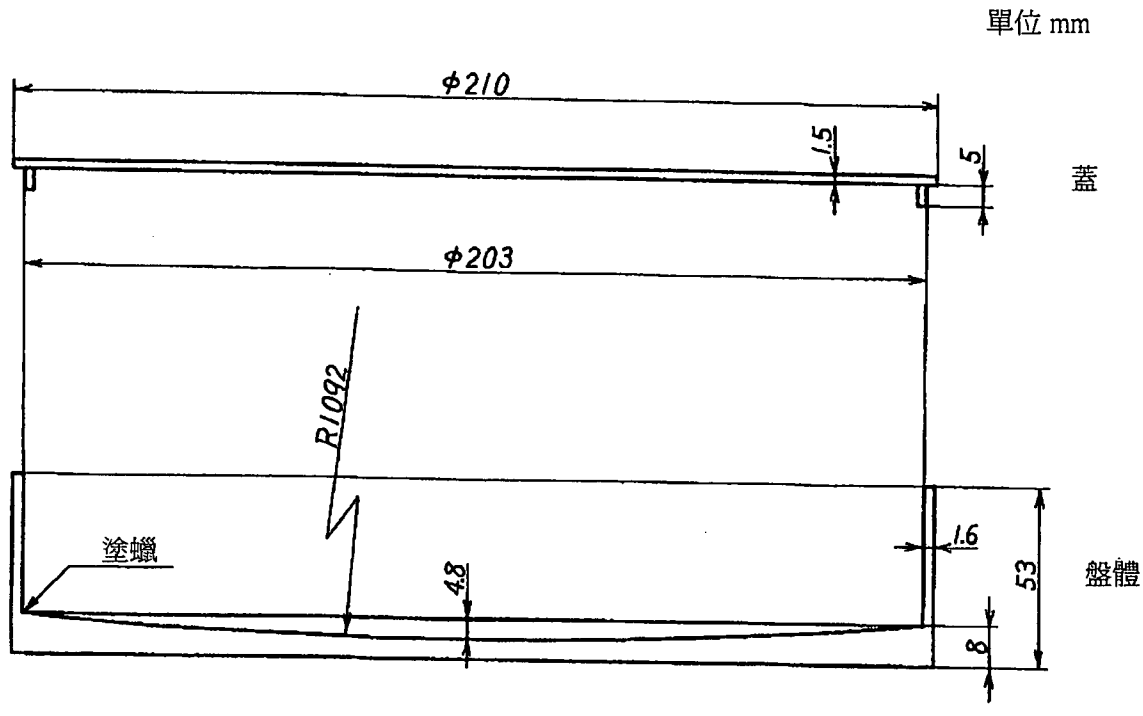

圖1