

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年7月4日(04.07.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/131208 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 32/30 (2017.01) *C01B 32/336* (2017.01)
B01J 20/20 (2006.01) *C01B 32/342* (2017.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/046066

(22) 国際出願日: 2018年12月14日(14.12.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-252394 2017年12月27日(27.12.2017) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 北 富 裕 昭 (**KITATOMI, Hiroaki**);
〒7050025 岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 株
式会社クラレ内 Okayama (JP). 西田 光 ▲
徳 ▼ (**NISHITA, Mitsunori**); 〒7050025 岡山県
備前市鶴海 4 3 4 2 株式会社クラレ内
Okayama (JP). 人見 充則(**HITOMI, Mitsunori**);
〒7050025 岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 株式会
社クラレ内 Okayama (JP). 山田 隆之(**YAMADA,**
Takayuki); 〒7050025 岡山県備前市鶴海 4 3
4 2 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 山 尾 憲 人, 外 (**YAMAO, Norihito et**
al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町
8 番 1 号 梅田阪急ビルオフィスタワー
青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** ACTIVATED CARBON AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 活性炭およびその製造方法

(57) **Abstract:** Activated carbon is provided which, in a liquid phase, and particularly even in a liquid phase with a relatively high viscosity such as a sugar solution, has excellent decolorization performance, and a production method of said activated carbon is provided. The pore volume of pores with a 10-10,000 nm pore diameter, measured by mercury injection, is 0.8-1.9 mL/g, and the pore volume of pores with a 300-1000 nm pore diameter, measured by mercury injection, is at least 0.19 mL/g.

(57) 要約: 液相において、特に糖液などの比較的粘度の高い液相においても、高い脱色性能を有する活性炭、およびその製造方法を提供すること。水銀圧入法による細孔直径10~10000nmでの細孔容積が0.8~1.9mL/gであり、かつ水銀圧入法による細孔直径300~1000nmでの細孔容積が0.19mL/g以上である、活性炭。



WO 2019/131208 A1

明 細 書

発明の名称：活性炭およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、活性炭およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 活性炭は、優れた吸着能力を有しており、液相中の不純物除去または溶解成分の濃度調整などの液相処理に広く使用されている。

[0003] 液相処理における活性炭の吸着能力は、細孔容積および細孔分布など、使用する活性炭自体の特性が、対象となる吸着物質の特性と適合しているかどうかによって大きく左右される。

[0004] 例えば特許文献1には、200～1000nmおよび600～1000nmのマクロ孔領域の細孔を発達させた脱色用活性炭が開示されており、この活性炭は、2種類の石炭系炭素質材料を混合粉砕し、得られた混合粉体を加圧成型した後破砕し、熱処理した後に賦活することにより製造されることが開示されている。

[0005] また、特許文献2には、0.02～10μmの細孔容積を調整した水処理用または医療用吸着剤が開示されており、この吸着剤は、フェノール樹脂を原料とし、特定の温度条件で炭化し、賦活して製造されることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-104002号公報

特許文献2：特開2006-15334号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1において得られた活性炭については、実使用の観点から更なる高性能（例えば、より高い糖液脱色性能など）が要求される

ことがあった。また、特許文献2において得られた活性炭では、DL- β -アミノイソ酪酸吸着速度に優れていることとメチレンブルーの脱色性能に優れていることのみが開示されるにとどまり、糖液など粘度が比較的高い液相の脱色性能に関する言及はなされていない。

[0008] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、液相において、特に糖液など比較的高い粘度の液相においても、高い脱色性能を有する活性炭、およびその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、活性炭の脱色性能の向上には、メソ孔からマクロ孔領域を含めた、特定の細孔容積を発達させることが重要であることを見出し、本発明に至った。

本発明は、以下の好適な態様を包含する。

[1] 水銀圧入法による細孔直径10～10000nmでの細孔容積が0.8～1.9mL/gであり、かつ水銀圧入法による細孔直径300～1000nmでの細孔容積が0.19mL/g以上である、活性炭。

[2] 前記活性炭はヤシ殻由来の活性炭を原料とする、上記[1]に記載の活性炭。

[3] 前記活性炭は液相処理用活性炭である、上記[1]または[2]に記載の活性炭。

[4] 前記液相処理は液相からの着色成分の除去処理である、上記[3]に記載の活性炭。

[5] 前記液相のBROOKFIELD社製DV-1+VISCOMETER（スピンドルLV-1、回転速度20rpm）を用いて液相処理時の温度で測定した粘度は、1～50mPa・sである、上記[3]または[4]に記載の活性炭。

[6] 前記活性炭のマイクロストレングス硬度は45%以上である、上記[1]～[5]のいずれかに記載の活性炭。

[7] 原料活性炭のカリウム元素含有量を0.5質量%以下に調整する工程

、原料活性炭のカルシウム元素含有量を0.4～4質量％に調整する工程、および調整後の原料活性炭を賦活する工程を含む、上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の活性炭の製造方法。

〔8〕原料活性炭のカリウム元素含有量を0.5質量％以下に調整する工程、原料活性炭のカルシウム元素含有量を0.4～4質量％に調整する工程、および調整後の原料活性炭を賦活する工程を含む、活性炭の製造方法により製造された活性炭。

発明の効果

〔0010〕 本発明によれば、液相において、特に糖液など比較的粘度の高い液相においても、高い脱色性能を有する活性炭、およびその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0011〕 以下、本発明の実施態様について、詳細に説明する。なお、本発明の範囲はここで説明する実施態様に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で種々の変更をすることができる。

〔0012〕 〔活性炭〕

本発明の活性炭は、水銀圧入法による細孔直径10～10000nmでの細孔容積が0.8～1.9mL/gであり、かつ水銀圧入法による細孔直径300～1000nmでの細孔容積が0.19mL/g以上である。

〔0013〕 細孔直径10～10000nmでの細孔は、吸着場としてだけでなく、より小さな孔への物質の移動経路としての役割も果たす。よって、細孔直径10～10000nmでの細孔容積が0.8mL/g未満であると、活性炭内部への吸着物質の移動が妨げられ、所望の吸着性能（例えば、脱色性能、平衡吸着量または脱色平衡到達率）を得ることはできない。一方、細孔直径10～10000nmでの細孔容積が1.9mL/gを超えると、充填密度が低下し、吸着カラムまたは吸着塔などに充填して使用する場合、所望の吸着性能を得ることはできない。また、所望の硬度を得ることもできない。

本発明の活性炭の、水銀圧入法による細孔直径10～10000nmでの

細孔容積は、好ましくは $0.9 \sim 1.7 \text{ mL/g}$ であり、より好ましくは $1.0 \sim 1.6 \text{ mL/g}$ であり、特に好ましくは $1.3 \sim 1.5 \text{ mL/g}$ である。前記細孔容積が前記範囲内であると、所望の吸着性能が得られやすく、また所望の硬度も得られやすい。

[0014] 細孔直径 $300 \sim 1000 \text{ nm}$ での細孔は、吸着場としての役割を果たす。また、この細孔直径での細孔容積が大きいと、吸着物質の拡散が容易になる。よって、細孔直径 $300 \sim 1000 \text{ nm}$ での細孔容積が 0.19 mL/g 未満であると、所望の脱色性能（特に、糖液脱色性能および脱色平衡到達率）を得ることはできない。細孔直径 $300 \sim 1000 \text{ nm}$ での細孔容積の上限値は特に制限されないが、充填密度低下による吸着性能の低下および硬度（JIS硬度およびMS硬度、特にMS硬度）の低下が懸念されるため、 0.40 mL/g 以下が好ましく、 0.38 mL/g 以下がより好ましく、 0.37 mL/g 以下がさらに好ましい。

本発明の活性炭の、水銀圧入法による細孔直径 $300 \sim 1000 \text{ nm}$ での細孔容積は、好ましくは 0.20 mL/g 以上であり、より好ましくは 0.23 mL/g 以上であり、更に好ましくは 0.25 mL/g 以上であり、特に好ましくは 0.30 mL/g 以上である。前記細孔容積が前記範囲内であると、所望の吸着性能および硬度を併せ持つ活性炭が得られやすい。

[0015] 上記したような特定の細孔直径における特定の細孔容積は、後述するように、原料活性炭のカリウム元素含有量を 0.5 質量%以下に、かつカルシウム元素含有量を $0.4 \sim 4$ 質量%に調整した後に賦活を施すことにより、調整できる。このような特定の細孔直径における特定の細孔容積が得られるよう、賦活収率は適宜選択しなければならない。

[0016] 本発明の活性炭の、JIS K1474に準拠して測定される硬度（以下、「JIS硬度」ともいう）は、 70% 以上であることが好ましく、 72% 以上であることがより好ましい。活性炭が上記値以上のJIS硬度を有すると、液相処理用として使用する際に、該活性炭から発生する塵埃によって引き起こされるトラブルを防ぎやすい。

[0017] 本発明の活性炭の、マイクロストレングス硬度（以下、「MS硬度」ともいう）は、好ましくは45%以上であり、より好ましくは50%以上である。MS硬度は、重量負荷に対する抵抗の指標であり、後の実施例に記載の方法により測定される。活性炭が上記値以上のMS硬度を有すると、活性炭を吸着カラムまたは吸着塔などに充填して使用する際の、活性炭自重による塵埃の発生が低減されやすい。

[0018] 上記したような特定の硬度は、後述するように、原料活性炭のカリウム元素含有量を0.5質量%以下に、かつカルシウム元素含有量を0.4～4質量%に調整した後に、賦活収率を適宜調節して賦活を施すことにより、調整できる。細孔直径10～10000nmでの細孔容積、また、特に細孔直径300～1000nmでの細孔容積が大きくなりすぎると硬度（JIS硬度およびMS硬度、特にMS硬度）が低下する傾向にあるため、硬度と吸着性能との両立には、特定の細孔直径での細孔容積の調整が重要である。

[0019] 本発明の活性炭は、特定の細孔直径での特定の細孔容積を有するため、液相処理において使用するのに適している。従って、本発明の一態様では、本発明の活性炭は、液相処理用活性炭である。また、高いMS硬度を有する本発明の活性炭は、吸着カラムまたは吸着塔などを用いた液相処理に有用である。本発明において、液相は、通常の処理条件下で液相として存在するものであればよい。液相の例としては、溶液、分散体、エマルション、マイクロエマルション、懸濁液、油およびアルコールなどが挙げられる。

液相処理としては、液相中の不純物の除去処理、溶解成分の濃度を調整するための処理などが挙げられる。本発明の一態様では、前記液相処理は、液相からの着色成分の除去処理（脱色処理）である。

[0020] 本発明の活性炭を用いて、低粘度の液相に加えて、比較的高い粘度を有する液相の処理をすることもできる。従って、本発明の一態様では、液相のBROOKFIELD社製DV-1+VISCOMETER（スピンドルLV-1、回転速度20rpm）を用いて液相処理時の温度で測定した粘度は、1～50mPa・sである。そのような粘度を有する液相としては、例えば

、糖液、醤油およびグリセリンなどが挙げられるが、これらに限定されない。液相処理時の温度は、対象となる液相により異なる。通常は、例えば、液相が糖液の場合は40～60℃程度、醤油の場合は15～35℃程度、グリセリンの場合は70℃程度である。活性炭の色素吸着量の評価で用いる液相〔例えば、後述する、染料Solophenyl RED 3BL（以下、「SPR」ともいう）を用いた評価におけるSPR水溶液〕については、液相処理時の温度は、通常は、常温（25℃）である。

[0021] 本発明の活性炭の脱色性能は、例えば、後の実施例に記載の方法で糖液または醤油を用いて評価できる。糖液脱色性能は、特に好ましくは40%以上であり、より特に好ましくは50%より大きい。醤油脱色性能は、より好ましくは80%以上であり、特に好ましくは90%より大きい。これらの脱色性能は、細孔直径10～10000nmでの細孔容積および細孔直径300～1000nmでの細孔容積を、特定の範囲内または下限値以上に調整することにより得られる。

[0022] 本発明の活性炭の色素吸着量は、例えば、後の実施例に記載の方法で、SPRを用いて、平衡吸着量および脱色平衡到達率を求めることにより評価できる。SPR平衡吸着量は、好ましくは90mg/g以上、より好ましくは94mg/g以上、特に好ましくは98mg/g以上であり、SPR脱色平衡到達率は、好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、特に好ましくは58%以上である。上記した平衡吸着量および脱色平衡到達率は、細孔直径10～10000nmでの細孔容積および細孔直径300～1000nmでの細孔容積を特定の範囲内または下限値以上に調整することにより得られる。本発明の活性炭は、色素などの不純物を迅速かつ効率的に吸着除去できる点から、吸着カラムまたは吸着塔などを用いた液相処理において有用である。

[0023] 活性炭を液相処理に使用し、吸着性能（脱色性能）が低下した活性炭は、所定の処理を施して再生され、再使用される。

[0024] [活性炭の製造方法]

本発明の活性炭は、原料活性炭中に含まれるカリウム元素を低減させる工程（以下、「カリウム低減工程」ともいう）、原料活性炭とカルシウム元素供給源とを接触させる工程（以下、「カルシウム接触工程」ともいう）、カリウム元素含有量およびカルシウム元素含有量を調整した原料活性炭を賦活する工程（以下、「二次賦活工程」ともいう）、および賦活後の原料活性炭を酸洗浄する工程（以下、「酸洗浄工程」ともいう）を含む製造方法により得られる。

[0025] 本明細書における「活性炭」とは、上記製造方法に含まれる4つの工程を経て得られた活性炭のことを示し、「原料活性炭」とは、活性炭前駆体を賦活処理（一次賦活処理）することにより得られ、本発明の活性炭の原料となる活性炭であって、4つの上記工程の全てを経ていない段階の活性炭（すなわち、上記製造工程の途中段階にあるものを含む）を示す。

[0026] 本発明の活性炭は、例えば、原料活性炭のカリウム元素含有量を0.5質量%以下に調整する工程、原料活性炭のカルシウム元素含有量を0.4～4質量%に調整する工程、および調整後の原料活性炭を賦活する工程を含む方法により製造される。

従って、本発明の一態様では、原料活性炭のカリウム元素含有量を0.5質量%以下に調整する工程、原料活性炭のカルシウム元素含有量を0.4～4質量%に調整する工程、および調整後の原料活性炭を賦活する工程を含む、活性炭の製造方法により製造された活性炭を対象とする。

[0027] 原料活性炭は、好ましくはヤシ殻由来の活性炭である。従って、本発明の好ましい態様では、本発明の活性炭は、ヤシ殻由来の活性炭を原料とする。

原料活性炭がヤシ殻由来であることにより、原料活性炭粒子1つ1つにヤシ殻特有の組織孔が存在するため、カルシウム元素供給源が粒子内部に拡散しやすく、賦活工程時に細孔発達が促進されやすい。また、大量に入手可能であることから商業的にも有利である。

[0028] ヤシ殻の原料となるヤシは、特に限定されない。例えば、パームヤシ（アブラヤシ）、ココヤシ、サラクおよびオオミヤシなどが挙げられる。これら

のヤシから得られたヤシ殻は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、食品、洗剤原料、およびバイオディーゼル油原料などとして利用され、大量に発生するバイオマス廃棄物であるココヤシ由来またはパームヤシ由来のヤシ殻は、入手が容易であり、低価格であることから特に好ましい。

[0029] ヤシ殻を仮焼成したチャー（ヤシ殻チャー）の形態で入手することも可能であり、これを素原料として使用することが好ましい。また、ヤシ殻からチャーを製造して用いてもよい。チャーを製造する方法は、特に限定されず、当該分野において既知の方法を用いて製造できる。例えば、原料となるヤシ殻を、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン若しくは一酸化炭素などの不活性ガス、これら不活性ガスの混合ガス、またはこれら不活性ガスを主成分とする他のガスとの混合ガスの雰囲気下、400～800℃程度の温度で焼成する（炭化处理）することによって、ヤシ殻チャーを製造できる。

[0030] 本発明において使用する原料活性炭は、例えば、上記活性炭前駆体（ヤシ殻チャー）を賦活処理（一次賦活処理）することにより得ることができる。賦活処理とは、活性炭前駆体の表面に細孔を形成し多孔質の炭素質物質に変える処理であり、これにより大きな比表面積および細孔容積を有する活性炭（原料活性炭）を得ることができる。一次賦活処理を行わず、活性炭前駆体を原料活性炭として用いた場合には、得られる炭素質物質の比表面積や細孔容積が十分でなく、液相処理に用いた場合に、液相中の不純物除去または溶解成分の濃度調整などにおいて十分な効果を得ることは困難であり、従って、本発明の活性炭を得ることはできない。

[0031] 一次賦活処理は、流動層、多段炉または回転炉などを用いて、活性炭前駆体を、800℃以上、好ましくは800～1000℃で、水蒸気、窒素および二酸化炭素の混合ガス雰囲気下で行うことができる。

[0032] その際のガス分圧については特に限定されないが、水蒸気分圧7.5～40%、二酸化炭素分圧10～50%、窒素分圧30～80%であることが好ましい。なお、ガスの全圧は、通常1気圧（約0.1MPa）である。

[0033] 一次賦活時の混合ガスの供給総量は、賦活試料 100 g に対して、1～50 L／分程度である。供給する賦活ガスの総量が上記範囲内であると、賦活反応をより効率よく進行させやすい。

[0034] 本発明における原料活性炭の B E T 法により計算した比表面積（以下、「B E T 比表面積」ともいう）は、 $900\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。原料活性炭の B E T 比表面積が前記範囲内にある場合、液相処理用途として十分な物性を有する活性炭が得られやすい。

[0035] ＜カリウム低減工程＞

本発明の製造方法では、原料活性炭中のカリウム元素を 0.5 質量％以下に低減させる。これは、カリウム元素が豊富に存在すると、カルシウム元素供給源との接触後の二次賦活工程にて、液相処理として好適なメソ～マクロ孔容積の発達よりも、ミクロ孔容積の発達が促進されるためである。よって、原料活性炭中のカリウム元素が 0.5 質量％を超えると、本発明の活性炭における特定の細孔直径における特定の細孔容積を得ることはできない。原料活性炭のカリウム元素の含有量は、好ましくは 0.3 質量％以下である。カリウム元素含有量が上記値以下であると、所望の細孔容積が得られやすい。カリウム元素の含有量は、後述の実施例に記載の方法により測定される。カリウム元素の含有量の下限值は、当該測定方法の検出限界である 0.0 質量％である。

[0036] カリウム元素を低減させる方法は、特に限定されず、例えば、酸を含む洗浄液による洗浄、およびイオン交換作用によるカリウム成分と別種成分（例えばカルシウム成分）との入れ替えなどが挙げられる。

[0037] ＜カルシウム接触工程＞

上記カリウム低減工程により、カリウム元素含有量が低減された原料活性炭にカルシウム元素供給源を接触させる。この工程により、カルシウム元素供給源が、原料活性炭の表面および細孔中に付着する。接触後の原料活性炭に含まれるカルシウム元素の含有量は、0.4～4 質量％である。カルシウム元素の含有量が前記範囲内でないと、後続の二次賦活工程および酸処理工

程を経ても、本発明の活性炭における特定の細孔直径における特定の細孔容積を得ることはできない。接触後の原料活性炭に含まれるカルシウム元素の含有量は、好ましくは0.5～3質量%である。カルシウム元素含有量が上記範囲内であると、所望の細孔容積が得られやすい。カルシウム元素の含有量は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

[0038] カルシウム元素供給源は、特に限定されず、例えば、非水溶性カルシウム化合物または水溶性カルシウム化合物などを用いることができる。カルシウム化合物は、単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

非水溶性カルシウム化合物の例としては、炭酸カルシウムおよび水酸化カルシウムなどが挙げられる。取り扱いの安全性の観点からは、炭酸カルシウムを使用することが好ましい。

水溶液の形態で接触できるようにカルシウム元素供給源を均一に付着させやすい観点からは、水溶性カルシウム化合物を使用することが好ましい。水溶性カルシウム化合物の具体的な例としては、塩化カルシウム、硝酸カルシウムおよび酢酸カルシウムなどが挙げられる。中でも、硝酸カルシウムは溶解性が高く、入手が容易であり、低価格であることから好ましい。また、廃液処理などを鑑みて低環境負荷の観点からは、塩化カルシウムまたは酢酸カルシウムを使用することが好ましい。

[0039] カルシウム元素供給源を接触させる方法としては、原料活性炭にカルシウム元素供給源を付着させることができれば何れの方法でもよい。そのような方法としては、例えば、カルシウム元素供給源の水溶液を原料活性炭にスプレーする方法、カルシウム元素供給源の溶液に原料活性炭を浸漬する方法、および原料活性炭と粉末状カルシウム元素供給源とを混合する方法などが挙げられる。中でも、スプレーまたは浸漬など、原料活性炭にカルシウム元素供給源を水溶液として接触させる方法は、原料活性炭の表面および細孔中にカルシウム元素供給源を均一に付着させやすいことから好ましい。

[0040] 上記カルシウム接触方法の1つである浸漬方法では、原料活性炭中のカリ

ウム成分をカルシウム成分にイオン交換することによりカリウム成分を水溶液中に排出できるため、カリウム低減工程およびカルシウム接触工程の2工程を同時に行うことができる。

[0041] カルシウム接触工程においてカルシウム元素供給源を水溶液として使用する場合、カルシウム元素供給源との接触後の原料活性炭は、通常、二次賦活工程前に乾燥を行うが、水分を十分きった後で、そのまま二次賦活処理に付してもよい。

[0042] <二次賦活工程>

カリウム低減工程およびカルシウム接触工程に付した後の原料活性炭に、二次賦活処理を行う。この二次賦活処理は、賦活対象がカルシウム付着活性炭であること以外は、上述の「一次賦活処理」と同一である。

[0043] <酸洗浄工程>

二次賦活工程後の原料活性炭を、酸含有洗浄液で洗浄することにより、原料活性炭中に含まれる金属成分などの不純物を除去する。酸洗浄は、例えば、酸含有洗浄液に、二次賦活後の原料活性炭を浸漬することにより行うことができる。酸洗浄工程では、原料活性炭を酸洗浄した後、水洗してもよく、酸洗と水洗を繰り返すなど、酸洗と水洗を適宜組合せてもよい。また加熱により、酸成分を飛ばしてもよい。

[0044] 洗浄液に含まれる酸としては、塩酸、硫酸および硝酸などの無機酸、またはギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、酒石酸およびクエン酸などの飽和カルボン酸、若しくは安息香酸およびテレフタル酸などの芳香族カルボン酸などの有機酸を用いることが好ましい。中でも、原料活性炭を酸化することのない塩酸を用いることがより好ましい。酸含有洗浄液として塩酸を用いる場合、塩酸の濃度は0.1～10質量%であることが好ましく、0.3～6質量%であることがより好ましい。塩酸濃度が低過ぎると、不純物を除去するために酸洗回数を増やす必要があり、逆に高過ぎると、残留する塩酸が多くなることから、上記範囲の濃度とすることにより、効率よく酸洗浄工程を行うことができ、生産性の面から好ましい。

[0045] 酸洗や水洗をする際の液温度は特に限定されるものではないが、好ましくは $0\sim100^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $10\sim100^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $15\sim95^{\circ}\text{C}$ である。原料活性炭を浸漬する際の洗浄液の温度が上記範囲内であれば、実用的な時間かつ装置への負荷を抑制した洗浄の実施が可能となるため好ましい。

[0046] 酸洗浄後の活性炭を乾燥させることにより、本発明の活性炭が得られる。乾燥方法は特に限定されず、公知の乾燥手段であれば、何れの方法でもよい。例えば、自然対流定温乾燥機、強制対流定温乾燥機または振動流動乾燥機などを用いて乾燥すればよい。乾燥温度は、 $80\sim150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。乾燥後の活性炭の乾燥減量は、 5 質量%以下であることが好ましい。

[0047] このようにして製造された本発明の活性炭は、メソ孔からマクロ孔領域を含めた特定の細孔容積が発達していることにより、液相処理において高い性能（不純物の除去性能、溶解成分の濃度を調整する性能など）を示し、特に脱色においては低粘度の液相に加えて糖液などの比較的粘度の高い液相においても、向上し、バランスのとれた脱色性能を発現できる。

実施例

[0048] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により何ら限定されるものではない。

[0049] 原料活性炭のBET比表面積および金属元素含有量、並びに活性炭の細孔容積、JIS硬度およびMS硬度は、下記方法に従い求めた。

[0050] <原料活性炭のBET比表面積>

原料活性炭のBET比表面積の測定には、高精度表面積／細孔分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製「BELSORP28SA」）を使用した。測定試料を 300°C で5時間真空脱気した後、 77K での窒素吸着等温線を測定した。得られた吸着等温線を用いて、BET式により多点法解析を行い、得られた曲線の相対圧 $P/P_0=0.01\sim0.1$ の領域での直線から比表面積を算出した。

[0051] <平均粒子径>

原料活性炭の金属元素含有量および活性炭の脱色性能を評価するにあたり、原料活性炭または活性炭を所定の平均粒子径を有するよう粉砕する必要がある。従って、粉砕後の原料活性炭または活性炭について、所定の平均粒子径が得られているか否かを、レーザー回折測定法により測定した。

具体的には、測定する粉末状の原料活性炭または活性炭と、界面活性剤と、イオン交換水とを混合して得た分散液を、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製「MT3300II」）を用いて透過法にて測定した。なお、分散液中の粉末状活性炭濃度は、同装置で表示される測定濃度範囲に収まるように調整した。また、分散液調製時の界面活性剤としては、和光純薬工業株式会社製「ポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテル」を用い、測定に影響する気泡などが発生しない適当量添加した。分析条件を以下に示す。

測定回数：1回

測定時間：30秒

分布表示：体積

粒径区分：標準

計算モード：MT3000II

溶媒名：WATER

測定上限：2000 μm

測定下限：0.021 μm

残分比：0.00

通過分比：0.00

残分比設定：無効

粒子透過性：透過

粒子屈折率：1.81

粒子形状：非球形

溶媒屈折率：1.333

DV値：0.0150～0.0700

透過率（TR）：0.700～0.950

測定結果において、D50の値を平均粒子径とした。

[0052] ＜原料活性炭の金属元素含有量＞

まず、既知濃度の標準液からカリウム元素およびカルシウム元素の含有量についての検量線を作成した。

次に、20 μm以下の平均粒子径を有するよう粉碎した原料活性炭を115 ± 5℃で3時間乾燥した後、所定の容器に0.1 g入れた。この容器に、さらに硝酸（60.0～62.0質量%）10 mLを加えて混合した後、マイクロウェーブ試料前処理装置（CEM Japan株式会社製「MARS 6」）を用いて温度210℃で1時間前処理し、原料活性炭を分解した。

得られた溶液を取り出し、200 mLとなるようイオン交換水を加えて測定溶液を調製した後、マルチ形ICP発光分析装置（島津製作所株式会社製「ICPE-9820」）を用いて分析した。得られた値と作成した検量線より各金属元素濃度を求め、下記式により、カリウム元素およびカルシウム元素の含有量をそれぞれ求めた。

[数1]

$$\text{金属元素含有量 [質量\%]} = \frac{\text{金属元素濃度 [mg/L]} \times 10^{-3} \times 0.2 \text{ [L]}}{\text{原料活性炭の質量 [g]}} \times 100$$

[0053] ＜活性炭の細孔容積＞

活性炭質量あたりの細孔容積は、水銀圧入法細孔容積測定装置（マイクロメリティックス社製「MicroActive AutoPore V 9600」）を用い、測定した。水銀圧は0.10 psia（約0.69 kPa）から61000.00 psia（約420580.19 kPa）とした。

[0054] ＜活性炭のJIS硬度＞

活性炭のJIS硬度は、JIS K1474に準拠して測定した。

[0055] ＜活性炭のMS硬度＞

内径25.4mm、長さ304.8mmの鋼製ポットに、8mmの鋼球を10個入れ、さらに、乾燥した活性炭約5.0g（0.1gの桁まで秤量）を入れ、密閉した。この鋼製ポットを測定器に取り付け、1分間に25回転の速度で40分間回転させた。その後試料を取り出し、鋼球を取り除いた後、50mesh篩（JIS規格）で篩過した。下記式に従い、篩上に残った試料の、最初に鋼製ポットに入れた試料に対する割合（単位：%）を算出し、MS硬度とした。

[数2]

$$\text{MS硬度} [\%] = \frac{\text{篩上に残った試料の質量} [\text{g}]}{\text{試験前の秤取試料の質量} [\text{g}]} \times 100$$

[0056] 実施例1

（1）原料活性炭の調製

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370m²/g）を、ロータリーキルンで、プロパン燃焼ガス+水蒸気（合計水蒸気分圧：35%）を用いて850℃で賦活し、10～30mesh篩（JIS規格）に整粒した、比表面積が1141m²/gの原料活性炭を得た。

[0057] （2）活性炭の調製

得られた原料活性炭600gを塩酸（0.3N）2120mLに加え、20分間煮沸洗浄した後、イオン交換水でpH5～7になるまで十分水洗し、115±5℃の自然対流定温乾燥機で4時間乾燥した。得られた酸洗浄後の原料活性炭のカリウム元素含有量は0.0質量%であった。次に、この得られた活性炭500gに対して硝酸カルシウム水溶液（硝酸カルシウム四水和物23g、イオン交換水117g）をスプレーした後、115±5℃の自然対流定温乾燥機で5～7時間乾燥した。得られたカルシウム元素含有活性炭のカリウム元素含有量は0.8質量%であった。続いて、得られたカルシウム元素含有活性炭450gを流動炉に入れ、水蒸気分圧16%、二酸化炭素分圧12%、および窒素分圧72%の混合ガスを、ガスの全圧1気圧かつ流量108.4L/分で炉内に供給し、賦活温度920℃の条件で、賦活収

率 18.5%となるように賦活を実施した。得られた賦活品について J I S K 1474 に準拠して充填密度を測定し、容積換算で 410 mL 分に塩酸 (1 N) 1800 mL を加え、1 時間加熱洗浄した後、イオン交換水で pH 5~7 になるまで十分水洗し、 $115 \pm 5^{\circ}\text{C}$ で 4 時間乾燥し、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0058] 実施例 2

賦活収率を 33.0%としたこと以外は実施例 1 と同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0059] 実施例 3

賦活収率を 39.5%としたこと以外は実施例 1 と同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0060] 実施例 4

実施例 1 と同様にして得た原料活性炭 500 g を硝酸カルシウム水溶液 (硝酸カルシウム四水和物 55.1 g、イオン交換水 1125 g) に浸漬し、室温で 6 時間攪拌し、ろ過後、 $115 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の自然対流定温乾燥機で 5~7 時間乾燥した。得られたカルシウム元素含有活性炭のカリウム元素含有量は 0.4 質量%、カルシウム元素含有量は 0.9 質量%であった。このカルシウム元素含有活性炭に対し、賦活収率が 26.0%となるようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0061] 実施例 5

実施例 1 と同様にして得た原料活性炭 500 g を塩化カルシウム水溶液 (塩化カルシウム 26.9 g、イオン交換水 1125 g) に浸漬し、室温で 6 時間攪拌し、ろ過後、 $115 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の自然対流定温乾燥機で 5~7 時間乾燥した。得られたカルシウム元素含有活性炭のカリウム元素含有量は 0.3 質量%、カルシウム元素含有量は 1.1 質量%であった。このカルシウム元素含有活性炭に対し、賦活収率が 33.2%となるようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0062] 実施例 6

賦活収率を 9.1%としたこと以外は実施例 1 と同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0063] 実施例 7

賦活収率を 45.2%としたこと以外は実施例 1 と同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0064] 比較例 1

J I S M 8801 6 の る つ ば 膨 張 試 験 方 法 に 準 拠 し て 測 定 し た ボ タ ン 指 数 1 の 弱 粘 結 性 を 有 す る 瀝 青 炭、 お よ び ボ タ ン 指 数 0.5 の 微 粘 結 性 の 瀝 青 炭 を 質 量 比 3 : 7 で 混 合 し た。 次 に、 こ の 混 合 物 100 質 量 部 に 対 し て、 ボ タ ン 指 数 9 の 強 粘 結 炭 20 質 量 部 を 添 加 し、 ボ ー ル ミ ル を 用 い て 混 合 粉 砕 し た。 得 ら れ た 粉 砕 品 を、 加 圧 成 形 機 を 用 い て 直 径 4 c m、 長 さ 15 c m の 容 器 に 充 填 し、 100℃、 280 k g / c m² の 圧 力 で 加 圧 成 形 し た。 得 ら れ た 加 圧 成 形 品 を ジ ョ ー ク ラ ッ シ ャ ー で 破 砕 し、 粒 径 0.1 ~ 2.0 m m に 整 粒 し た。 こ の 整 粒 品 を 外 熱 式 ロ ー タ リ ー キ ル ン に 入 れ、 酸 化 ガ ス 雰 囲 気 下 で 300℃ に 昇 温 し、 2 時 間 保 持 し た 後 に、 還 元 ガ ス 雰 囲 気 下 で 650℃ に 昇 温 し、 そ の 後 冷 却 す る こ と で 炭 化 品 を 得 た。 こ の 炭 化 品 75 g を 流 動 炉 に 入 れ、 水 蒸 気 分 圧 16%、 二 酸 化 炭 素 分 圧 12%、 お よ び 窒 素 分 圧 72% の 混 合 ガ ス を、 ガ ス の 全 圧 1 気 圧 か つ 流 量 21.7 L / 分 で 炉 内 に 供 給 し、 賦 活 温 度 950℃ の 条 件 で、 賦 活 収 率 50.0% と な る よ う に 賦 活 を 実 施 し た。 得 ら れ た 賦 活 品 に つ い て、 実 施 例 1 と 同 様 に、 充 填 密 度 の 測 定、 酸 洗 浄、 水 洗 お よ び 乾 燥 を 実 施 し、 活 性 炭 を 得 た。 得 ら れ た 活 性 炭 の 物 性 を 表 1 に 示 す。

[0065] 比較例 2

賦活収率が 81.9%となるようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0066] 比較例 3

賦活収率が 59.5%となるようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして

、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0067] 比較例 4

実施例 1 における原料活性炭に対するカリウム元素含有量の調整工程を実施せずに、原料活性炭に硝酸カルシウム水溶液（硝酸カルシウム四水和物 23 g、イオン交換水 117 g）をスプレーし、 $115 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の自然対流定温乾燥機で 5 ～ 7 時間乾燥した。得られたカルシウム元素含有活性炭のカリウム元素含有量は 0.7 質量%、カルシウム元素含有量は 0.7 質量%であった。賦活収率が 80.4 % となるようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0068] 比較例 5

賦活収率が 57.0 % となるようにしたこと以外は比較例 4 と同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0069] 比較例 6

賦活収率が 36.8 % となるようにしたこと以外は比較例 4 と同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0070] 比較例 7

賦活収率が 30.4 % となるようにしたこと以外は比較例 4 と同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0071] 比較例 8

賦活収率が 18.2 % となるようにしたこと以外は比較例 4 と同様にして、活性炭を得た。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0072] 比較例 9

フェノール樹脂 700 g を外熱式ロータリーキルンにて 300°C で 2 時間保持した後に、 650°C に昇温し、その後冷却することで炭化品を得た。この炭化品 180 g を温度 900°C に調整したロータリーキルンに入れ、窒素 5 L / 分、水蒸気 180 g / 時間で 6 時間賦活した。得られた活性炭の物性を表 1 に示す。

[0073] 実施例および比較例の活性炭の脱色性能を評価するにあたり、まず、活性

炭を平均粒子径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ となるまで、粉碎した。次いで、後述の手順により、実施例および比較例の活性炭について、糖液脱色性能および醤油脱色性能を測定した。

また、色素脱色性能を評価するために、後述の手順により、実施例および比較例の活性炭について、色素吸着量を測定した。この評価においては、未粉碎の活性炭を用いた。

これらの結果を表 1 に示す。

[0074] <糖液脱色性能>

原糖（三井製糖株式会社製「三温糖」） 350g と、イオン交換水 300mL とを常温で攪拌し、原糖を溶解した。次いで、この原糖水溶液が $\text{pH} 6.5 \sim 7.5$ になるように 0.1mol/L の塩酸または水酸化ナトリウム水溶液で調整し、糖度計（アタゴ株式会社製「ポケット糖度計PAL-2」）を用いて糖度 50.0% であるかを確認し、原糖液とした。糖度が 50.0% でなかった場合は、原糖またはイオン交換水を添加して糖度を 50.0% に調整し、これを原糖液とした。続いて、グラニュー糖（三井製糖株式会社製「グラニュー糖」） 300g と、イオン交換水 300mL とを常温で攪拌し、グラニュー糖を溶解した。原糖液と同様の pH 調整および糖度確認を行い、精製糖液とした。

原糖液について、石英セル（光路長 10mm ）を使用し、紫外可視分光光度計（島津製作所株式会社製「UV-1800」）を用いて、波長 420nm での吸光度が $0.75 \sim 0.78$ であるかを確認し、糖試験液とした。吸光度測定時の0点補正には、イオン交換水を用いた。測定した吸光度の値が上記規定範囲よりも高かった場合（ 0.78 より高かった場合）は精製糖液を加えて上記規定範囲となるよう調整し、糖試験液とした。一方、測定した吸光度の値が上記規定範囲よりも低かった場合（ 0.75 より低かった場合）は原糖の製造ロットを変更して再度調製を行い、吸光度が所定範囲に入った液を糖試験液とした。糖試験液の液相処理時の温度（ 50°C ）での粘度は $7\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

測定する粉末状活性炭を $115 \pm 5^\circ\text{C}$ で 3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷した。放冷後の粉末状活性炭を 0.092 g 秤量し、共栓付三角フラスコ 100 mL に入れた。このフラスコに糖試験液 50 mL を加え、 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ に調節した水浴中で 140 回／分の振幅で 1 時間振とう後、5 C のろ紙を用いてろ過し、初めのろ液 15 mL を捨て、その後のろ液をサンプル液とした。また、粉末状活性炭なしで上記操作を行い、得られたろ液をブランク液とした。各液について、波長 420 nm および 750 nm の吸光度を測定し、下記式により、糖液脱色性能を算出した。なお、吸光度測定時の 0 点補正には、精製糖液を用いた。

[数3]

$$\text{糖液脱色性能 [\%]} = \left[1 - \frac{(\text{420nmでのサンプル液の吸光度}) - (\text{750nmでのサンプル液の吸光度})}{(\text{420nmでのブランク液の吸光度}) - (\text{750nmでのブランク液の吸光度})} \right] \times 100$$

[0075] 糖液脱色性能について、下記基準で評価した。

- A : 50%より大きい
- B : 40～50%
- C : 30～40%未満
- D : 20～30%未満
- E : 20%未満

[0076] <醤油脱色性能測定>

醤油（キッコーマン食品株式会社製「特選丸大豆しょうゆ」）をイオン交換水で約 10 倍に希釈し、波長 550 nm の吸光度が 0.47～0.55 になるように調整し、醤油試験液とした。醤油試験液の液相処理時の温度（ 25°C ）での粘度は $2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。吸光度測定には石英セル（光路長 10 mm）を使用し、紫外可視分光光度計（島津製作所株式会社製「UV-1800」）を用いた。なお、吸光度測定時の 0 点補正には、イオン交換水を用いた。

測定する粉末状活性炭を $115 \pm 5^\circ\text{C}$ で 3 時間乾燥し、デシケーター中で放冷した。放冷後の粉末状活性炭を 0.20 g 秤量し、共栓付三角フラスコ

100 mLに入れた。このフラスコに醤油試験液40 mLを加え、 25 ± 1 °Cに調節した水浴中で160回／分の振幅で15分間振とう後、5 Cのろ紙を用いてろ過し、初めのろ液5 mLを捨て、その後のろ液を再度ろ過し、サンプル液とした。また、粉末状活性炭なしで上記操作を行い、得られたろ液をブランク液とした。各液について、波長550 nmの吸光度を測定し、下記式により、醤油脱色性能を算出した。なお、吸光度測定時の0点補正には、イオン交換水を用いた。

[数4]

$$\text{醤油脱色性能 [\%]} = \left[1 - \frac{(\text{550nmでのサンプル液の吸光度})}{(\text{550nmでのブランク液の吸光度})} \right] \times 100$$

[0077] 醤油脱色性能について、下記基準で評価した。

A : 90%より大きい

B : 80～90%

C : 65～80%未満

D : 55～65%未満

E : 55%未満

[0078] <色素吸着量>

S P Rおよびイオン交換水を用いて、0.1質量%のS P R水溶液を調製した。S P R水溶液の液相処理時の温度（25 °C）での粘度は2 m P a · sであった。

10～30 mesh篩（J I S規格）で整粒し、乾燥した活性炭0.2 gに上記S P R水溶液20 mLを加えた試料を2つ調製し、 25 ± 1 °Cに調節した水浴中で160回／分の振幅で振とうした。一方の試料は90分間振とうした後に、他方の試料は24時間振とうした後に、ミニザルト（孔径：0.45 μm）でろ過し、ろ液をそれぞれ測定試料とした。また、活性炭なしで上記操作を行い、得られたろ液をブランク液とした。各測定試料およびブランク液について、イオン交換水で100倍希釈した後、波長520 nmの吸光度を測定した。吸光度測定には石英セル（光路長10 mm）を使用し、

紫外可視分光光度計（島津製作所株式会社製「UV-1800」）を用いた。下記式により、色素吸着量（SPR吸着量）を求めた。24時間時点でのSPR吸着量をSPR平衡吸着量とした。

[数5]

$$\text{SPR吸着量}[\text{mg/g}] = \left\{ 20 \times \frac{0.1}{100} \times \left[1 - \frac{520\text{nmでのサンプル液の吸光度}}{520\text{nmでのブランク液の吸光度}} \right] \times 1000 \right\} / 0.2$$

[0079] また、振とう時間90分でのSPR吸着量、および24時間でのSPR吸着量（平衡吸着量）から、振とう時間90分でのSPR脱色平衡到達率を下記式により算出した。脱色平衡到達率が高いほど、吸着速度が速い。

[数6]

$$\text{SPR脱色平衡到達率} [\%] = \frac{\text{SPR吸着量 (90分間)} [\text{mg/g}]}{\text{SPR平衡吸着量 (24時間)} [\text{mg/g}]} \times 100$$

[0080]

[表1]

表 1

	賦活 収率 [%]	10-10000nm 細孔容積 [mL/g]	300-1000nm 細孔容積 [mL/g]	JIS 硬度 [%]	MS 硬度 [%]	糖液 脱色性能	醤油 脱色性能	SPR 平衡 吸着量 (24時間) [mg/g]	SPR 脱色平衡 到達率 (90分) [%]
実施例1	18.5	1.45	0.35	74.4	51.4	A	A	98.6	90.2
実施例2	33.0	1.13	0.26	78.7	58.2	A	A	99.6	60.0
実施例3	39.5	0.94	0.23	89.4	64.5	B	B	98.7	59.8
実施例4	26.0	1.19	0.25	80.1	60.5	B	A	99.6	57.8
実施例5	33.2	1.12	0.25	74.8	49.7	B	A	99.6	58.2
実施例6	9.1	1.64	0.41	70.7	49.3	A	A	99.6	92.4
実施例7	45.2	0.80	0.20	91.3	65.5	B	B	99.6	43.4
比較例1	50.0	0.36	0.12	96.0	32.0	D	E	25.3	40.2
比較例2	81.9	0.38	0.08	99.5	74.8	D	E	32.5	41.6
比較例3	59.5	0.73	0.19	94.6	68.9	C	C	91.5	37.6
比較例4	80.4	0.27	0.05	99.3	71.0	E	E	21.7	43.7
比較例5	57.0	0.45	0.08	95.5	67.4	D	E	63.9	29.4
比較例6	36.8	0.65	0.12	89.7	65.0	D	E	91.7	39.3
比較例7	30.4	0.72	0.13	82.8	64.2	C	D	97.1	51.4
比較例8	18.2	0.83	0.17	77.0	61.7	C	C	99.3	52.9
比較例9	13.3	0.27	0.01	97.0	76.4	E	E	48.4	50.9

[0081] 表1に示されている通り、実施例1～7で得られた活性炭を用いた場合には、糖液および醤油について、いずれも高い脱色性能が示された。一方、細孔直径10～10000nmおよび／または300～1000nmでの細孔容積が少ない比較例1～9で得られた活性炭を用いた場合には、糖液脱色性能および醤油脱色性能は、実施例より顕著に低かった。

[0082] また、実施例1～7で得られた本発明の活性炭を用いた場合には、SPR平衡吸着量も高く、90分と短時間でのSPR脱色平衡到達率も高いことから、本発明の活性炭は、SPRの吸着量および吸着速度が優れていることが示された。一方、比較例1、2、4、5および9の活性炭については、SPR平衡吸着量が実施例より著しく低く、SPR脱色平衡到達率も著しく低か

った。また、比較例 3 および 6 の活性炭については、S P R 平衡吸着量は十分であるものの、S P R 脱色平衡到達率は実施例に及ばず、吸着速度は遅いことが示された。

[0083] さらに、実施例 1 ～ 7 で得られた活性炭は、優れた糖液脱色性能および醤油脱色性能、並びに優れた S P R 平衡吸着量および S P R 脱色平衡到達率に加えて、70%以上の高い J I S 硬度および 45%以上の高い M S 硬度を有した。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明の活性炭は、優れた脱色性能および脱色平衡到達率を有するため、液相処理用途として有用である。また、醤油のような低粘度の液相に加えて、特に糖液などの比較的粘度の高い液相においても、高い脱色性能を示すことから、多様な液相を処理するための活性炭として好適に使用できる。また、高い硬度を有する本発明の活性炭は、そのような特性が必要とされる吸着カラムまたは吸着塔などにおける液相処理への使用にも、好適に使用できる。さらに、本発明の活性炭は、製造プロセスにおいて 2 種の金属元素量のバランスを変え、賦活するという簡単な方法で製造することができ、この点についても産業上有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 水銀圧入法による細孔直径10～10000nmでの細孔容積が0.8～1.9mL/gであり、かつ水銀圧入法による細孔直径300～1000nmでの細孔容積が0.19mL/g以上である、活性炭。
- [請求項2] 前記活性炭はヤシ殻由来の活性炭を原料とする、請求項1に記載の活性炭。
- [請求項3] 前記活性炭は液相処理用活性炭である、請求項1または2に記載の活性炭。
- [請求項4] 前記液相処理は液相からの着色成分の除去処理である、請求項3に記載の活性炭。
- [請求項5] 前記液相のBROOKFIELD社製DV-I+VISCOMETER（スピンドルLV-1、回転速度20rpm）を用いて液相処理時の温度で測定した粘度は、1～50mPa・sである、請求項3または4に記載の活性炭。
- [請求項6] 前記活性炭のマイクロストレングス硬度は45%以上である、請求項1～5のいずれかに記載の活性炭。
- [請求項7] 原料活性炭のカリウム元素含有量を0.5質量%以下に調整する工程、
原料活性炭のカルシウム元素含有量を0.4～4質量%に調整する工程、および
調整後の原料活性炭を賦活する工程
を含む、請求項1～6のいずれかに記載の活性炭の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/046066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B32/30 (2017.01) i, B01J20/20 (2006.01) i, C01B32/336 (2017.01) i,
C01B32/342 (2017.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C01B32/30, B01J20/20, C01B32/336, C01B32/342

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/146044A1 (SONY CORP.) 31 August 2017,	1-3
Y	paragraphs [0009], [0022]-[0027], [0049], [0073], fig. 1, 2 & CN 108698833 A	4-7
Y	JP 2010-520806 A (BLÜCHER GMBH) 17 June 2010, paragraph [0046] & US 2012/0172216 A1, paragraph [0056] & WO 2008/110233 A1 & DE 102007050971 A1 & KR 10-2009-0118063 A & CN 101668587 A	4-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 February 2019 (19.02.2019)

Date of mailing of the international search report
05 March 2019 (05.03.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/046066

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-226110 A (HIRAI, Yoji) 21 August 2001, paragraph [0018] (Family: none)	4-7
Y	JP 2017-171538 A (KANSAI COKE AND CHEMICALS COMPANY, LIMITED) 28 September 2017, claims, paragraphs [0038], [0040], table 1 (Family: none)	6, 7
Y	JP 2016-030697 A (KANSAI COKE AND CHEMICALS COMPANY, LIMITED) 07 March 2016, claims, paragraphs [0031], [0038], [0047] & US 2017/0209848 A1, claims, paragraphs [0043], [0050], [0059], table 1 & WO 2016/013619 A1 & CN 106573781 A & KR 10-2017-0035907 A	6, 7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B32/30(2017.01)i, B01J20/20(2006.01)i, C01B32/336(2017.01)i, C01B32/342(2017.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B32/30, B01J20/20, C01B32/336, C01B32/342

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2017/146044 A1 (ソニー株式会社) 2017.08.31, [0009]、[0022] - [0027]、[0049]、[0073] 図1, 2 & CN 108698833 A	1-3 4-7
Y	JP 2010-520806 A (ブリュッヒャー ゲーエムベーハー) 2010.06.17, [0046] & US 2012/0172216 A1, [0056] & WO 2008/110233 A1 & DE 102007050971 A1 & KR 10-2009-0118063 A & CN 101668587 A	4-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 2 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 3 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 久子

4 G

4 0 3 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-226110 A (平井 洋司) 2001.08.21, [0018] (ファミリーなし)	4-7
Y	JP 2017-171538 A (関西熱化学株式会社) 2017.09.28, 特許請求の範囲、[0038]、[0040]、表1 (ファミリーなし)	6, 7
Y	JP 2016-030697 A (関西熱化学株式会社) 2016.03.07, 特許請求の範囲、[0031]、[0038]、[0047] & US 2017/0209848 A1, Claims, [0043], [0050], [0059], TABLE 1 & WO 2016/013619 A1 & CN 106573781 A & KR 10-2017-0035907 A	6, 7