

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6148343号  
(P6148343)

(45) 発行日 平成29年6月14日(2017.6.14)

(24) 登録日 平成29年5月26日(2017.5.26)

(51) Int.Cl.	F 1		
B01J 20/20 (2006.01)	B01J 20/20	D	
C01B 21/086 (2006.01)	C01B 21/086		
C02F 1/28 (2006.01)	C02F 1/28	A	
B01J 20/28 (2006.01)	B01J 20/28	Z	

請求項の数 6 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2015-531908 (P2015-531908)
(86) (22) 出願日	平成25年3月14日 (2013.3.14)
(65) 公表番号	特表2015-529560 (P2015-529560A)
(43) 公表日	平成27年10月8日 (2015.10.8)
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/031366
(87) 国際公開番号	W02014/042682
(87) 国際公開日	平成26年3月20日 (2014.3.20)
審査請求日	平成28年1月28日 (2016.1.28)
(31) 優先権主張番号	61/699,324
(32) 優先日	平成24年9月11日 (2012.9.11)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100128495 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒素及び硫黄を含む濾材

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

クロラミン含有液体を処理するための容器を備える液体濾過装置であって、前記容器が活性クロラミン除去材を含み、該活性クロラミン除去材が、炭素と、窒素と、活性クロラミン除去材の総質量基準で1.2質量%超の硫黄と、を含み、前記活性クロラミン除去材中の前記硫黄及び窒素の合計が、活性クロラミン除去材の総質量基準で少なくとも4.0質量%である、液体濾過装置。

## 【請求項 2】

クロラミン含有液体を処理するための容器を備える液体濾過装置であって、前記容器が活性クロラミン除去材を含み、該活性クロラミン除去材が、炭素系担体と、硫黄含有化合物を含む化合物と、の反応生成物であり、前記活性クロラミン除去材が、炭素と、窒素と、活性クロラミン除去材の総質量基準で1.2質量%超の硫黄と、を含み、前記活性クロラミン除去材中の前記硫黄及び窒素の合計が、活性クロラミン除去材の総質量基準で少なくとも4.0質量%である、液体濾過装置。

## 【請求項 3】

流体入口を流体出口に流体連結する液体用流体導管と、該流体導管内に配置された濾材と、を備える液体濾過装置であって、前記濾材が活性クロラミン除去材を含み、該活性クロラミン除去材が、炭素と、窒素と、活性クロラミン除去材の総質量基準で1.2質量%超の硫黄と、を含み、前記活性クロラミン除去材中の前記硫黄及び窒素の合計が、活性クロラミン除去材の総質量基準で少なくとも4.0質量%である、流体濾過装置。

## 【請求項 4】

流体入口を流体出口に流体連結する液体用流体導管と、該流体導管内に配置された濾材と、を備える液体濾過装置であって、前記濾材が担体を含み、該担体が活性クロラミン除去材であり、該活性クロラミン除去材が、(i)炭素系担体の表面と、(ii)式 $[C]^{+y}x[A]^{-x}y$ であって、式中、[C]はカチオン、[A]はアニオン、x及びyは独立して少なくとも1である塩と、の熱反応生成物を含む炭素系担体であり、更に、前記塩が、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む、液体濾過装置。

## 【請求項 5】

クロラミンを含む水溶液を準備することと、前記水溶液を活性クロラミン除去材に接触させることと、を含む、水溶液からクロラミンを除去する方法であって、前記活性クロラミン除去材が、炭素と、窒素と、活性クロラミン除去材の総質量基準で1.2質量%超の硫黄と、を含み、前記活性クロラミン除去材中の前記硫黄及び窒素の合計が、活性クロラミン除去材の総質量基準で少なくとも4.0質量%である、方法。

10

## 【請求項 6】

クロラミンを含む水溶液を準備することと、前記水溶液を活性クロラミン材に接触させることと、を含む、水溶液からクロラミンを除去する方法であって、前記活性クロラミン材が、炭素系担体であり、(i)該炭素系担体の表面と、(ii)式 $[C]^{+y}x[A]^{-x}y$ であって、式中、[C]はカチオン、[A]はアニオン、x及びyは独立して少なくとも1である塩と、の反応生成物を含み、更に、前記塩が、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む、方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

活性クロラミン除去材を含む濾材であって、この活性クロラミン除去材は、炭素と、窒素と、硫黄と、を含む。かかる濾材は、水溶液からクロラミンを除去するために使用されてよい。

## 【背景技術】

## 【0002】

クロラミンは、遊離塩素による塩素消毒に代わる二次的な消毒剤として、都市用水配水システムにおいて、低濃度で一般的に使用されている。クロラミンにより処理された水の味と臭いに関する懸念に伴い、クロラミン除去能を有する濾水器の需要が増大した。

30

## 【0003】

水溶液流からのクロラミン除去には、活性炭粒子等の炭素粒子が用いられている。クロラミン除去は、炭素の平均粒子径を小さくしたり、カーボンベッドとの接触時間を増やすことにより、改善することができる。接触時間及び平均粒径等のパラメータがクロラミン除去効率に影響することは知られているが、濾材全体の圧力低下を大きく増加させない、より大きな改良が望まれている。

## 【0004】

米国特許第5,338,458号(Carrubbaら)は、ガス又は液体媒体と、触媒活性な炭素質チャーとを接触させることにより、その媒体からクロラミンを除去する、改良されたプロセスを開示している。

40

## 【0005】

米国特許第6,699,393号(Bakerら)は、触媒活性な炭素質チャーに対比して改良された、窒素含有分子の存在下で熱分解をされた活性炭に流動体が接触した場合の、流動体からのクロラミン除去を記載している。

## 【0006】

国際公開第2011/125504号(Hitomiら)は、クロラミンを有効に分解するとされている、1.40~4.30質量%の酸素と、0.90~2.30質量%の窒素と、0.05~1.20質量%の硫黄と、0.40~0.65質量%の水素と、を含有する活性炭を開示している。Hitomiらは、これらの元素の量が高すぎる場合、活性

50

炭の触媒活性が弱まることを開示している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

現在入手可能な濾材よりも費用がかからない、及び／又はより効率的にクロラミンを除去する濾材を提供することが望まれている。場合によっては、高流量及び水溶液流と濾床との短接触時間を必要とする用途で効果的に使用できる濾材を特定することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0008】

一態様では、クロラミン含有液体を処理するための容器を備える液体濾過装置であって、容器は活性クロラミン除去材を含み、活性クロラミン除去材は、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、活性クロラミン除去材中の硫黄及び窒素の合計は、少なくとも4.0質量%である、液体濾過装置が提供される。

10

【0009】

別の態様では、流体入口を流体出口に流体連結する液体用流体導管と、流体導管内に配置された濾材と、を備える液体濾過装置であって、濾材は活性クロラミン除去材を含み、活性クロラミン除去材は、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、活性クロラミン除去材中の硫黄及び窒素の合計は少なくとも4.0質量%である、液体濾過装置が提供される。

【0010】

一態様では、水性液体を処理するための容器を備える液体濾過装置であって、容器は濾材を含み、濾材は担体を含み、担体は炭素系担体であり、(i)炭素系担体の表面と、(ii)式 $[C]^{+y} \times [A]^{-x}y$  (式中、[C]はカチオン、[A]はアニオン、x及びyは独立して少なくとも1である)を有する塩と、の熱反応生成物を含み、更に、塩は、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む、液体濾過装置が開示される。

20

【0011】

別の態様では、流体入口を流体出口に流体連結する液体用流体導管と、流体導管内に配置された濾材と、を備える液体濾過装置であって、濾材は担体を含み、担体は炭素系担体であり、(i)炭素系担体の表面と、(ii)式 $[C]^{+y} \times [A]^{-x}y$  (式中、[C]はカチオン、[A]はアニオン、x及びyは独立して少なくとも1である)を有する塩と、の熱反応生成物を含み、更に、塩は、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む、液体濾過装置が記載される。

30

【0012】

更に別の態様では、クロラミンを含む水溶液を準備することと、水溶液を活性クロラミン除去材に接触させることと、を含む、水溶液からクロラミンを除去する方法であって、活性クロラミン除去材は、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、活性クロラミン除去材中の硫黄及び窒素の合計は、少なくとも4.0質量%である、方法が記載される。

【0013】

更に別の態様では、クロラミンを含む水溶液を準備することと、水溶液を担体に接触させることと、を含む、水溶液からクロラミンを除去する方法であって、担体は炭素系担体であり、(i)担体の表面と、(ii)式 $[C]^{+y} \times [A]^{-x}y$  (式中、[C]はカチオン、[A]はアニオン、x及びyは独立して少なくとも1である)を有する塩と、の熱反応生成物を含み、更に、塩は、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む、方法が記載される。

40

【0014】

上記の概要は、各実施形態を説明することを目的とするものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細を以下の説明文においても記載する。他の特徴、目的、及び利点は、説明文及び「特許請求の範囲」から明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0015】

50

【図1】比較例A～B、及び実施例1～2における、%クロラミン減少量対時間のグラフである。

【図2】比較例B～C、及び実施例2における、%クロラミン減少量対時間のグラフである。

【図3】比較例D及びE、並びに実施例4における流出液対流量のグラフである。

【図4a】様々な流量での比較例D及びE、並びに実施例4における流出液対流量のグラフであり、図4aは0.13ガロン/分(0.49リットル/分)である。

【図4b】様々な流量での比較例D及びE、並びに実施例4における流出液対流量のグラフであり、図4bは0.26ガロン/分(0.98リットル/分)である。

【図4c】様々な流量での比較例D及びE、並びに実施例4における流出液対流量のグラフであり、図4cは0.38ガロン/分(1.4リットル/分)である。

【図5】実施例5～6における、%クロラミン減少量対時間のグラフである。

【図6】比較例G及び実施例7～8における、%クロラミン減少量対時間のグラフである。

【図7】比較例H及び実施例4における流出液対流量のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本明細書で使用するとき、用語

「a」、「an」、及び「the」は互換可能に使用され、1又はそれよりも多くを意味する。

「及び/又は」は、記載される事例の一方又は両方が起こり得ることを示すために使用され、例えば、A及び/又はBは、(A及びB)と(A又はB)とを含む。

【0017】

本明細書においては更に、端点による範囲の記載には、その範囲内に含まれる全ての数値が含まれる(例えば、1～10には、1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等が含まれる)。

【0018】

本明細書においては更に、「少なくとも1」の記載には、1以上の全ての数値が含まれる(例えば、少なくとも2、少なくとも4、少なくとも6、少なくとも8、少なくとも10、少なくとも25、少なくとも50、少なくとも100等)。

【0019】

本開示は、活性クロラミン除去材を含む濾材であって、活性クロラミン除去材は、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、活性クロラミン除去材中の硫黄及び窒素の合計は、少なくとも4.0質量%である、濾材を目的とする。活性クロラミン除去材は、水溶液からのクロラミンの除去に使用され得る。

【0020】

本開示では、相当量の炭素と、窒素と、硫黄と、を含む濾材は、水溶液からのクロラミンの除去において効果的であることが判明した。一実施形態では、かかる濾材は、高容量を有する。

【0021】

一実施形態では、活性クロラミン除去材は、CN<sub>p</sub>S<sub>r</sub>を含み、p及びrは、独立して0よりも大きい。一実施形態では、pは、0.004超、0.008超、0.013超、0.020超、0.025超、0.035超、0.045超、0.065超、又は更には0.10超であってよく、rは、0.004超、0.006超、0.008超、0.015超、0.025超、0.035超、又は更には0.42超であってよい。

【0022】

一実施形態では、硫黄は、活性クロラミン除去材の総質量に基づいて、1.2質量%超、1.3質量%超、1.5質量%超、1.8質量%超、2.0質量%超、4.0質量%超、6.0質量%超、8.0質量%超、10.0質量%超、又は更には12.0質量%超の量で存在してよい。

10

20

30

40

50

## 【0023】

一実施形態では、窒素は、活性クロラミン除去材の総質量に基づいて、0.5質量%超、1.0質量%超、1.5質量%超、2.0質量%超、2.4質量%超、2.5質量%超、2.7質量%超、3.0質量%超、4.0質量%超、5.0質量%超、7.0質量%超、又は更には10.0質量%超の窒素の量で存在してよい。

## 【0024】

別の実施形態では、活性クロラミン除去材は、活性クロラミン除去材の総質量に基づいて、4.0質量%超、4.5質量%超、5.0質量%超、7.0質量%超、9.0質量%超、10.0質量%超、12.0質量%超、15.0質量%超、又は更には22.0質量%の窒素及び硫黄の合計を含む。

10

## 【0025】

一実施形態では、活性クロラミン除去材が硫黄を含む場合、活性クロラミン除去材中の少なくとも15%、20%、25%、30%、又は更には50%の硫黄は、0よりも高い酸化状態である。例えば、+1、+2、+4、又は更には+6の酸化状態である。本開示の活性クロラミン除去材は、1.2質量%超の硫黄を含むため、一実施形態では、少なくとも0.2質量%、0.5質量%、又は更には1質量%の濾材は、XPS表面分析に基づいて、0よりも高い酸化状態である硫黄を含む。

## 【0026】

一実施形態では、活性クロラミン除去材は、実質的に水素を含まず、活性クロラミン除去材の総質量に基づいて、0.40質量%未満、0.30質量%未満、0.20質量%未満、0.10質量%未満、0.05質量%未満、又は更には0.01質量%未満の水素を含む。

20

## 【0027】

一実施形態では、活性クロラミン除去材は、実質的に金属を含まない。換言すれば、活性クロラミン除去材の総質量に基づいて、1質量%未満、0.5質量%未満、0.1質量%未満、又は更には0.05質量%未満の金属を含む。

## 【0028】

一実施形態では、堅果の殻又は石炭から生成された炭素等植物由来の物質に内在する低濃度の金属のために、金属（カルシウム、マグネシウム、鉄等）が活性クロラミン除去材中に低濃度で存在してよい。

30

## 【0029】

一実施形態では、本開示の活性クロラミン除去材は、炭素質固体（例えば、炭素系担体）の表面と、窒素含有化学種及び硫黄含有化学種との熱反応生成物である。

## 【0030】

一実施形態では、窒素含有化学種及び/又は硫黄含有化学種を含む化合物は、800、600、500、400、又は更には200グラム/モル未満の分子量を有する。化合物の分子量は、使用される炭素系担体の性質に適している必要がある。

## 【0031】

一実施形態では、窒素含有化学種及び硫黄含有化学種は同一化合物である。

## 【0032】

40

一実施形態では、窒素含有化学種及び硫黄含有化学種は塩である。

## 【0033】

一実施形態では、塩は、式  $[C]^{+y} \times [A]^{-x}$  で表され、式中、[C]はカチオンであり、[A]はアニオンであり、x及びyは独立して少なくとも1である。これらの塩は、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む。

## 【0034】

一実施形態では、カチオンは、窒素含有塩基の共役酸であり、少なくとも1個の窒素原子を含む。例示のカチオンとしては、アンモニウム及びそのアルキル化又はアリール化誘導体（例えば、 $(NH_4)^+$ 、 $(NH_3CH_3)^+$ 等）、グアニジニウム、イミダゾリウム、モルホリニウム、アニリニウム、チオモルホリニウム、ピリジニウム、及びこれらの

50

組み合わせが挙げられる。

【0035】

別の実施形態では、カチオンは、少なくとも1個の硫黄原子を含む。例示のカチオンとしては、トリメチルスルホニウム、トリメチルスルホキソニウム、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0036】

更に別の実施形態では、カチオンは、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む。例示のカチオンとしては、フェノチアジニウム(phenothazinium)が挙げられる。

【0037】

一実施形態では、アニオンは、少なくとも1個の硫黄原子を含む。例示のアニオンとしては、硫酸塩、重硫酸塩、亜硫酸塩、重硫酸塩、多硫化物、スルファミン酸塩、ポリチオニ酸塩[すなわち、 $S_x(SO_3)_2^{2-}$ ]、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0038】

別の実施形態では、アニオンは少なくとも1個の窒素原子を含有する。例示のアニオンとしては、シアン酸塩、グアニジン、イミダゾール、ピリジン、トリアゾール、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0039】

更に別の実施形態では、アニオンは、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む。例示のアニオンとしては、チオ硫酸、チオシアン酸、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0040】

一実施形態では、塩は、金属含有塩、例えば、チオシアン酸カリウム又はチオシアン酸ナトリウムであってよい。

【0041】

別の実施形態では、活性クロラミン除去材は、硫黄含有材及び窒素含有材と、炭素系担体と、の熱反応生成物である。例示の硫黄含有材及び窒素含有材としては、チオモルホリン、フェノチアジン、2-メルカプトピリジン、チオ尿素、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0042】

別の実施形態では、窒素含有炭素は、元素硫黄と反応する。

【0043】

別の実施形態では、活性クロラミン除去材は、Wohlgemuth, et al. in Green Chemistry, 2012, 14, 741 and 1515に記載のように、硫黄及び窒素ドープ炭素を生成する水熱工程を使用して作製されてよい。

【0044】

窒素含有化学種及び硫黄含有化学種は、炭素質固体(又は炭素系担体)の存在下で熱処理されて、活性クロラミン除去材を形成する。活性クロラミン除去材は、(i)炭素系担体の表面と、(ii)窒素含有化学種及び硫黄含有化学種(例えば、本明細書に開示の塩の熱分解生成物)と、の熱反応生成物である。

【0045】

窒素含有化学種及び硫黄含有化学種は炭素系担体と組み合わされ、熱存在下で反応して担体を形成する。炭素系担体は、粒状材、粉末状材、纖維、管、ウェブ、又は発泡体であってよい。

【0046】

一実施形態では、炭素系担体は多孔質であることが好ましい。多孔質の性質は、例えばクロラミン除去のためにより大きな表面積を可能にする。好ましくは、炭素系担体は、高表面積を有する(BET(Brunauer Emmett Teller法)窒素吸着に基づき、例えば少なくとも100、500、600、又は更には700m<sup>2</sup>/g、かつ最大で1000、1200、1400、1500、又は更には1800m<sup>2</sup>/g)。高表面

10

20

30

40

50

積は、活性炭基材等の高多孔質炭素基材を使用して可能にしてよい。

【0047】

炭素系担体の形態は、特に限定されるものではないが、非粒子状、粒子状、又は凝集体状であってもよい。更なる例示の形態としては、カーボンブロック、カーボンモノリス、フォーム、フィルム、纖維、ナノ粒子（ナノチューブ及びナノスフェア等）が挙げられる。非粒子状炭素系担体は、識別可能な、明白な粒子で構成されない担体である。粒子状炭素系担体は、識別可能な粒子を有する担体であって、この粒子は、球状又は不規則形状であってよく（例えば、非球状、立方体、ファセット粒子、及び／又は他の幾何学形状等）、少なくとも0.1マイクロメートル（ $\mu\text{m}$ ）、1 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、20 $\mu\text{m}$ 、又は更には40 $\mu\text{m}$ 、かつ最大で75 $\mu\text{m}$ 、100 $\mu\text{m}$ 、500 $\mu\text{m}$ 、1ミリメートル（10mm）、2mm、4mm、6.5mm、又は更には7mmの平均直径を有する。凝集体（又は複合体）は、細かい粒子同士の、又は細かい粒子とより大きな担体粒子又は面との結合、若しくは細かい粒子同士を、又は細かい粒子とより大きな担体粒子又は面を集塊状に集めることにより形成される。この凝集体は自立（重力に対し自己支持）していくよい。

【0048】

一般的に、炭素系担体の形態は用途に基づき選択される。例えば、本開示の担体が、低圧力損失が要求される用途（例えば、気体又は液体を通過させる層）に使用される場合には、粒径の大きな粒子が望ましい。別の例では、カーボンブロックモノリスで使用されるとき、約20～200 $\mu\text{m}$ の粒径が好ましい場合がある。

【0049】

炭素系担体の孔径は、その用途に応じて選択することができる。炭素系担体は、ミクロポーラス炭素、マクロポーラス炭素、メソポーラス炭素、又はこれらの混合物であってよい。

【0050】

一実施形態において、炭素系担体は活性炭、言い換えれば、高い表面積を持たせるように高多孔質（すなわち、単位体積あたり多数の孔を有すること）化処理をされた炭素、により構成される。

【0051】

市販されている炭素系担体には、M e a d W e s t v a c o C o r p ( R i c h m o n d , V A ) により商品名「R G C」で入手可能な粒子状の活性炭が挙げられ、これは水処理において好ましい場合がある。商品名「K U R A R A Y P G W」でKuraray Chemical Co., LTD (Okayama, Japan) より市販されているヤシ殻活性炭もまた使用される。

【0052】

炭素系担体並びに窒素含有化学種及び硫黄含有化学種の熱処理は、窒素及び硫黄化学種（必要な場合）を熱分解し、炭素系担体との反応を可能にするために十分な温度で行う必要がある。例示の温度としては、少なくとも300、350、400、450、又は更には500、かつ最大で650、700、800、900、又は更には1000が挙げられる。

【0053】

熱処理は、空気環境で行われてよい。しかしながら、燃焼を防ぐために、酸素源（空気又は水等）は、（例えば、真空を引くことにより）除かれてよいか、酸素濃度が2000ppm（百万分率）未満、200ppm未満、又は更には50ppm未満である、アルゴン又は窒素等稀ガスに置き換えられてよい。

【0054】

一実施形態では、窒素含有化学種及び硫黄含有化学種は、乾式混合により炭素系担体と組み合わされてから、熱処理（加熱）が行われてよい。炭素担体に加えられる化学種の量は、最終産物中に十分な窒素及び硫黄が存在して、活性クロラミン除去材を製造するように実験を通じて定められる。

## 【0055】

別の実施形態では、窒素含有化学種及び硫黄含有化学種は、溶媒（例えば、水又はメタノール又は溶媒の混合物）中で溶解されてよく、溶液は、炭素系担体を湿潤させるために使用され、炭素系担体に塩を含浸させる。次いで、含浸炭素系が加熱されて、本開示の担体を生成する。窒素含有化学種及び硫黄含有化学種は溶媒中で溶解限度まで溶解されて、存在する窒素及び硫黄の量を最大化する（ただし、活性クロラミン除去材を製造するために十分な窒素及び硫黄が最終産物に存在する限り、これより少ない量が使用されてよい）。

## 【0056】

水溶性塩（少なくとも1個の窒素原子及び少なくとも1個の硫黄原子を含むもの）の使用が有利であると考えられる。水溶性塩は、炭素系担体の含浸に使用されてよい。かかる含浸は、炭素系担体への塩水溶液の噴霧等単純な方法で達成され得る。炭素系担体の表面での塩の分解は、反応性硫黄種及び反応性窒素種を生み出すと考えられる。水溶性塩の含浸は、炭素系担体上により均質に分散した反応性表面を実現し、より均一かつ良好に機能するクロラミン除去媒体をもたらすと考えられる。

## 【0057】

本開示の活性クロラミン除去材が含む炭素、水素、窒素、及び硫黄の量を測定するために、燃焼分析が行われてよい。

## 【0058】

本開示の組成物のクロラミン除去能のために、本開示の活性クロラミン除去材は濾材として使用されてもよい。当該技術分野において周知の濾過方法が使用可能である。

## 【0059】

一実施形態では、活性クロラミン除去材は、マトリックス内に配置される。マトリックスは、チューブ又は水溶液が内部を通過することができるようにする他の構造体の表面上のウェブのポリマー含有複合体ブロックであり得る。一実施形態では、濾材は、活性クロラミン除去材及びバインダー材（ポリエチレン、例えば、超高分子量ポリエチレン又は高密度ポリエチレン（H D P E）等）の圧縮ブレンドであってよい。別の実施形態では、活性クロラミン除去材は、その全体が本明細書に援用される米国特許出願公開第2009/0039028号（E a t o n ら）に記載されるように、ローンマイクロファイバー等のウェブに充填されてもよく、このウェブは圧密されても、圧密されていなくてもよい。

## 【0060】

濾材の総重量に対する活性クロラミン除去材の重量として表される充填量は、使用されるマトリックスに応じて異なり得る。一実施形態では、活性クロラミン（chlormaine）除去材の量は、濾材の少なくとも10質量%、25質量%、40質量%、50質量%、60質量%、75質量%、又は更には80質量%、かつ最大90質量%、92質量%、95質量%、97質量%、又は99質量%、又は更には100質量%である。例えば、カーボンブロックが使用される場合、濾材は、約50～85質量%の活性クロラミン除去材を含んでよく、炭素充填ウェブの場合、濾材は、約80～95質量%の活性クロラミン除去材を含んでよい。

## 【0061】

一実施形態では、活性クロラミン除去材は、流体導管（又はハウジング）内に配置され、流体導管は、流体入口及び流体出口に流体連結している。このようなシステムには充填層が含まれていてもよい。

## 【0062】

一実施形態では、流体流、特に液状流体流、より具体的には水性流体流からクロラミンを除去するために、クロラミン除去材を使用してよい。クロラミンは、アンモニアと塩素（次亜塩素酸塩）との水性反応により生成される。したがって、アンモニア（N H<sub>3</sub>）が塩素消毒系に加えられると、塩素はクロラミンに変換される。具体的には、低濃度のモノクロラミン（以下「クロラミン」と呼ぶ）は、飲用水源の消毒により発生する。一実施形態では、水溶液を炭素、硫黄、及び窒素を含む担体と接触させると、本明細書に記載する

10

20

30

40

50

ように、結果として生じた水溶液は、減少した量のクロラミンを含む。

【0063】

一実施形態では、本開示の担体を使用して作製された濾材は、高いクロラミン除去能(活性クロラミン除去材の体積あたり除去されるクロラミンの量に基づいて、少なくとも0.1g/cc、0.2g/cc)を有する。水の容量、したがって水の流量は、許容可能な長期間の運用寿命を有するフィルタの設計に重要である。

【0064】

カーボンブロックサンプルの容量は、流出液中のクロラミン濃度が上昇して0.5mg/Lを超える前に達した流量として報告した。一実施形態では、活性クロラミン除去材は、EBCT 4.8秒で実行されるとき、200ガロン超、250ガロン超、300ガロン超、又は更には350ガロン超(757リットル超、946リットル超、1136リットル超、又は更には1325リットル超)の容量を有する。一実施形態では、活性クロラミン除去材は、EBCT 3.3秒で実行されるとき、175ガロン超、200ガロン超、250ガロン超、又は更には300ガロン超(662リットル超、757リットル超、946リットル超、又は更には1136リットル超)の容量を有する。

10

【0065】

濾材を設計する際には、対象汚染物質と迅速に反応できる濾材を有することも有利である。本明細書に開示の担体を使用して作製された濾材は、迅速な反応速度を有し、したがって3~5秒という短い空塔接触時間でクロラミンを除去する良好な性能をもたらすことが見出されている。空塔接触時間は、フィルタの体積(ガロン単位)を1秒あたりの水流量(ガロン単位)で除したものとして定義される。クロラミンを迅速かつ効果的に除去する能力は、フィルタの必要寸法を削減するために重要である。多くの用途において、空間は限定されており、したがって、フィルタ体積の「小型化」は顧客の支持を受けるために重要である。空間が限定される用途としては、冷蔵庫フィルタ、蛇口端部フィルタ、カウンタートップフィルタ、携帯用及び住宅透析システムフィルタ、重力流装置(ピッチャー)及びエントリ時家庭用フィルタ(point-of-entry house filters)が挙げられる。したがって、本明細書に開示される濾材は、水からのクロラミンの除去が実行可能である用途範囲を拡大でき、顧客にとって望ましい。現在、上述の用途に使用されるクロラミンフィルタは、容量が大きすぎるか、小さすぎて、幅広いユーザーにとって実用ではない。

20

【0066】

本明細書に記載の活性クロラミン材は、家庭用又は商用の使用時又はエントリ時フィルタ、及び透析用フィルタの用途に対して水溶液流中のクロラミン除去に有用であってよい。

30

【0067】

本開示の実施形態としては、以下が挙げられるが、これらに限定されない。

実施形態1. クロラミン含有液体を処理するための容器を備える液体濾過装置であって、容器は活性クロラミン除去材を含み、活性クロラミン除去材は、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、活性クロラミン除去材中の硫黄及び窒素の合計は、少なくとも4.0質量%である、液体濾過装置。

40

【0068】

実施形態2. クロラミン含有液体を処理するための容器を備える液体濾過装置であって、容器は活性クロラミン除去材を含み、活性クロラミン除去材は、炭素系担体と、硫黄含有化合物を含む化合物と、の反応生成物であり、活性クロラミン除去材は、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、活性クロラミン除去材中の硫黄及び窒素の合計は少なくとも4.0質量%である、液体濾過装置。

50

【0069】

実施形態3. 流体入口を流体出口に流体連結する液体用流体導管と、流体導管内に配置された濾材と、を備える液体濾過装置であって、濾材は活性クロラミン除去材を含み、活性クロラミン除去材は、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、活性クロラミン除去材中の硫黄及び窒素の合計は少なくとも4.0質量%である、流体濾過装置。

## 【0070】

実施形態4. 流体入口を流体出口に流体連結する液体用流体導管と、流体導管内に配置された濾材と、を備える液体濾過装置であって、濾材は担体を含み、担体は活性クロラミン除去材であり、活性クロラミン除去材は、(i)炭素系担体の表面と、(ii)式 $[C]^{+y} [A]^{-x} y$  (式中、[C]はカチオン、[A]はアニオン、x及びyは独立して少なくとも1である)を有する塩と、の熱反応生成物を含む炭素系担体であり、更に、塩は、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む、液体濾過装置。

## 【0071】

実施形態5. 活性クロラミン除去材は、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、活性クロラミン除去材中の硫黄及び窒素の合計は少なくとも4.0質量%である、実施形態4に記載の液体濾過装置。 10

## 【0072】

実施形態6. 活性クロラミン除去材の少なくとも0.2質量%は、XPS表面分析に基づいて0よりも高い酸化状態の硫黄を含む、実施形態1~5のいずれか1つに記載の液体濾過装置。

## 【0073】

実施形態7. 活性クロラミン除去材は炭素系担体を含む、実施形態1~6のいずれか1つに記載の液体濾過装置。

## 【0074】

実施形態8. 炭素系担体が活性炭である、実施形態7に記載の液体濾過装置。 20

## 【0075】

実施形態9. 活性クロラミン除去材は実質的に金属を含まない、実施形態1~8のいずれか1つに記載の液体濾過装置。

## 【0076】

実施形態10. 活性クロラミン除去材は、(i)炭素系担体の表面と、(ii)窒素含有化学種及び硫黄含有化学種と、の熱反応生成物を含む、実施形態1~9のいずれか1つに記載の液体濾過装置。

## 【0077】

実施形態11. 窒素含有化学種及び硫黄含有化学種は同一化合物である、実施形態10に記載の液体濾過装置。 30

## 【0078】

実施形態12. 窒素含有化学種及び硫黄含有化学種は、式 $[C]^{+y} [A]^{-x} y$  (式中、[C]はカチオンであり、[A]はアニオンであり、x及びyは独立して少なくとも1である)を有する塩であり、更に、塩は、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む、実施形態11に記載の液体濾過装置。

## 【0079】

実施形態13. カチオンは、アンモニウム及びそのアルキル化又はアリール化誘導体、グアニジニウム、イミダゾリウム、モルホリニウム、アニリニウム、チオモルホリニウム、フェノチアジニウム、ピリジニウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態12に記載の液体濾過装置。 40

## 【0080】

実施形態14. アニオンは、硫酸塩、重硫酸塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸、多硫化物、スルファミン酸塩、ポリチオン酸塩、チオシアネート、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態12又は13に記載の液体濾過装置。

## 【0081】

実施形態15. 活性クロラミン除去材は、 $CN_pS_r$  (式中、p及びrは独立して0よりも大きい)を含む、実施形態1~14のいずれか1つに記載の液体濾過装置。

## 【0082】

実施形態16. 活性クロラミン除去材は2.0質量%超の硫黄を含む、実施形態1~1

50

5のいずれか1つに記載の液体濾過装置。

【0083】

実施形態17.活性クロラミン除去材は、E B C T 4.8秒において200ガロン(757リットル)超の容量を有する、実施形態1~16のいずれか1つに記載の液体濾過装置。

【0084】

実施形態18.クロラミンを含む水溶液を準備することと、水溶液を活性クロラミン除去材に接触させることと、を含む、水溶液からクロラミンを除去する方法であって、活性クロラミン除去材は、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、活性クロラミン除去材中の硫黄及び窒素の合計は、少なくとも4.0質量%である、方法。

10

【0085】

実施形態19.クロラミンを含む水溶液を準備することと、水溶液を活性クロラミン材に接触させることと、を含む、水溶液からクロラミンを除去する方法であって、活性クロラミン材は、炭素系担体であり、(i)担体の表面と、(ii)式 $[C]^{+y} \times [A]^{-x}$  (式中、[C]はカチオン、[A]はアニオン、x及びyは独立して少なくとも1である)を有する塩と、の反応生成物を含み、更に、塩は少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む、方法。

【0086】

実施形態20.活性クロラミン除去材は、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、活性クロラミン除去材中の硫黄及び窒素の合計は少なくとも4.0質量%である、実施形態19に記載の方法。

20

【0087】

実施形態21.クロラミンの除去中、活性クロラミン除去材の総質量に基づいて、活性クロラミン除去材中の少なくとも0.2質量%の硫黄は、0よりも高い酸化状態である、実施形態19又は20に記載の方法。

【0088】

実施形態22.活性クロラミン除去材は炭素系担体を含む、実施形態19~21のいずれか1つに記載の方法。

【0089】

実施形態23.炭素系担体は活性炭である、実施形態22に記載の方法。

30

【0090】

実施形態24.活性クロラミン除去材は実質的に金属を含まない、実施形態19~23のいずれか1つに記載の方法。

【0091】

実施形態25.活性クロラミン除去材は、(i)炭素質固体の表面と、(ii)窒素含有化学種及び硫黄含有化学種と、の熱反応生成物を含む、実施形態19~24のいずれか1つに記載の方法。

【0092】

実施形態26.窒素含有化学種及び硫黄含有化学種は同一化合物である、実施形態25に記載の方法。

40

【0093】

実施形態27.窒素含有化学種及び硫黄含有化学種は、式 $[C]^{+y} \times [A]^{-x}$  (式中、[C]はカチオンであり、[A]はアニオンであり、x及びyは独立して少なくとも1である)を有する塩であり、更に、塩は、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む、実施形態26に記載の方法。

【0094】

実施形態28.カチオンは、アンモニウム及びそのアルキル化又はアリール化誘導体、グアニジニウム、イミダゾリウム、モルホリニウム、アニリニウム、チオモルホリニウム、フェノチアジニウム、ピリジニウム、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態27に記載の方法。

50

## 【0095】

実施形態29. アニオンは、硫酸塩、重硫酸塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸、多硫化物、スルファミン酸塩、ポリチオン酸塩、チオシアネート、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態27又は28に記載の液体濾過装置。

## 【0096】

実施形態30. 活性クロラミン除去材は、 $CN_pS_r$ （式中、p及びrは独立して0よりも大きい）を含む、実施形態19～29のいずれか1つに記載の方法。

## 【0097】

実施形態31. 活性クロラミン除去材は2.0質量%超の硫黄を含む、実施形態19～30のいずれか1つに記載の方法。

10

## 【0098】

実施形態32. 活性クロラミン除去材は、EBC-T4.8秒において200ガロン(757リットル)超の容量を有する、実施形態19～31のいずれか1つに記載の液体濾過装置。

## 【0099】

実施形態33. 水溶液からクロラミンを除去するためのクロラミン活性材の使用法。

## 【実施例】

## 【0100】

本開示の利点及び実施形態を以下の実施例によって更に例示するが、これら実施例において列挙される特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。これらの実施例では、比率、割合及び比はすべて、特に断らない限り重量に基づいたものである。

20

## 【0101】

材料はいずれも、例えば、Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から市販されているものか、あるいは特に断らない又は明らかでない限り、当業者には既知のものである。

## 【0102】

これらの略語を以下の実施例で用いる。g = グラム、hr = 時間、in = インチ、kg = キログラム、min = 分、mol = モル、M = モルの、cc =  $^3$ 、cm = センチメートル、mm = ミリメートル、ml = ミリリットル、L = リットル、N = 垂直、psi = 圧力/平方インチ、MPa = メガパスカル、及びwt = 重量である。

30

## 【0103】

## 試験方法

## 見掛け密度測定

サンプル（本開示の比較例又は実施例に従って調製）の見掛け密度は、最も密な充填が成されるまで、秤量したサンプルをメスシリンダーに軽く叩いて入れることで、測定した。軽く叩いても炭素基材サンプルの体積がそれ以上減少しなかったときに、もっとも密な充填が成されたとみなした。

## 【0104】

## クロラミン試験

水サンプル中の全塩素含有量から、水サンプル中のクロラミン含有量を求めた。全塩素(OCl<sup>-</sup>及びクロラミン)濃度は、Hach Companyが米国環境保護庁公定法(USEPA Method)330.5に相当すると主張するHach Method 8167及び全塩素分析DPD法(DPD Total Chlorine Method)により測定した。遊離塩素(OCl<sup>-</sup>)濃度は、Hach Companyが米国環境保護庁公定法330.5に相当すると主張するHach Method 8021及び遊離クロラミン分析DPD法(DPD Free Chloramine Analysis)により定期的に測定した。遊離塩素は無視できる程の低濃度(<0.2ppm)に保たれたため、全塩素分析は、水中のクロラミン濃度の良い推量となると考えられた。すべての試薬及び器具は、Hach Company (Loveland, CO) より入

40

50

手可能であり、standard Hach Methodに記載されたものであった。

【0105】

クロラミンの調製

3 ppmのクロラミンは、脱イオン水に適量の市販の漂白剤（5.25%のNaOCl）を加えて調製した。攪拌しながら、1.5当量の塩化アンモニウム水溶液を漂白剤溶液に加え、1時間攪拌した。NaOH又はHClを加えてpHを7.6に調整し、pHはpH計（Thermo Fisher Scientific, Inc. (Waltham, MA) より、商品名「ORION 3-STAR」で入手）を用いて試験した。

【0106】

クロラミン除去試験

27にてpH 7.6のNH<sub>2</sub>Cl（上記のとおり調製済み）を3 ppm含むクロラミン水溶液試験液を調製した。試験の直前に、上記クロラミン試験で記載されたとおり、クロラミン水溶液試験液の初期全塩素含有量を計測した。攪拌し続けながら、1.5 cm<sup>3</sup>分量の炭素基材サンプル（すなわち、本開示の比較例又は実施例に従って調製したサンプル）をクロラミン水溶液試験液に加えた。用途は固定体積フィルタであり、炭素基材は見かけ密度が大きく変化したため、体積ベースでサンプルを比較した。混合の直後、ストップウォッチを開始した。30秒後に、25 mLの分量の混合物を取り出し、懸濁した固体を取り除くため、取り出し後5秒以内にその混合物を1 μmのシリンドリフィルタに通した。25 mLの分量を上記のとおり取り出してから30秒以内に、その濾過した一定分量中のクロラミン含有量を計測した。一定分量を3分間にわたり定期的（30秒ごと）に取り出し、その一定分量を上記のとおりクロラミン試験を用いて分析した。クロラミン除去効率を下記式により求め、%クロラミン減少量として報告した。

【0107】

【数1】

$$\left(1 - \frac{[NH_2Cl] \text{濾過済みの一定分量}}{[NH_2Cl] \text{初期}}\right) \times 100$$

【0108】

クロラミン除去試験2流動システムのクロラミン容量を、NSF/ANSI規格42（Drinking Water Treatment - Aesthetic Effects）に基づいた方法により、クロラミン低減について評価した。pHが7.6、総溶解固体が200~500 mg/L、硬度がCaCO<sub>3</sub>換算で170 mg/L未満、濁度が1比濁計濁度単位未満、温度が20±3である、3 mg/Lのクロラミン水溶液試験液を調製した。次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え、その後塩化アンモニウム溶液を加えて、クロラミン濃度を2.7~3.3 mg/Lに調整した。pHは、必要により、水酸化ナトリウムを加えることで調整した。

【0109】

次いで、端キャップ付きカーボンサンプルを、濾材の外側から内側に放射状に流れることが可能な、一般的な濾過容器の中に設置した。容器は入口と出口を備えていた。クロラミン水溶液試験は、所定の流量で濾過システムに流し込んだ。この試験では、加速試験をするために試験中の水流量は一定に保った。つまり、NSF規格に規定されたデューティサイクル又は停止期間はなかった。

【0110】

カーボンブロックサンプルを湿潤させるために、上記のクロラミン水溶液試験液を、濾過システムに5分間流し込んだ。その後、流出液のサンプル（カーボンブロックサンプルからの流出物）を定期的に採取し、ガロンで流量を記録した。上記のクロラミン試験を用いて、流出液サンプルをクロラミンについて分析した。クロラミン流出液濃度を、その後

10

20

30

40

50

、クロラミン水溶液試験液の流量の関数としてプロットした。N S F 4 2 による流出液の最大クロラミン濃度は0.5 mg / Lである。カーボンブラックサンプルの容量は、流出液中のクロラミン濃度が上昇して0.5 mg / Lを超える前に達した流量として報告した。

#### 【0111】

##### 水素、窒素、硫黄の分析

LECO TruSpec Micro CHNS 単体分析装置 (Laboratory Equipment Co. (St. Joseph, MI)) を用いて、燃焼により、サンプル中の炭素、水素、窒素、及び硫黄の重量 % を測定した。手短に言えば、サンプルを装置に設置し、雰囲気ガスでバージした。その後、サンプルを酸素存在下で1000

超まで加熱して、サンプルを燃焼した。その後、更なる酸化、還元、及び粒子除去のために、サンプルを第二炉に通した。その後、炭素、水素、窒素、及び硫黄の含有量を測定するために、燃焼ガスを各種検知器に通した。

#### 【0112】

スルファメタジン標準物質 (> 99%、LECOより入手) を、スルファメタジン 1 mg ~ 2.6 mg の範囲の検量線作成のために希釈した。装置は、CHNS 検知器が安定するまで、周囲空気で基準を定められた。その後、3 ~ 4 個の空のるつぼを測定し、器具ブランクとして設定した。次に、スルファメタジン標準物質を分析し、検量線を作成した。各元素に対するスルファメタジン標準物質の絶対標準偏差 (純粋で均質な材料に対し許容できる精度) は、水素に関して < ± 0.3 重量 %、窒素に関して < ± 0.3 重量 %、及び硫黄に関して < ± 0.3 重量 % であった。また、各元素に対する検出限界は 0.10 重量 % であった。

#### 【0113】

##### XPS 表面分析

サンプルの化学的状態及び元素組成は、10<sup>-9</sup> トル (1.3 E - 7 Pa) 未満の基底圧において Kratos Axis Ultra (商標) XPS システム (Shimadzu Corp. (Columbia, MD)) を使用して、X線光電子分光法によって分析した。単色 Al K (1486.6 eV (2.3818 E - 16 J)) X線源は、140 ワット (14 KV、10 mA) で作動させた。半球型電子エネルギー分析器は、調査用に 160 eV (2.6 E - 17 J)、高分解能スペクトル用に 20 eV (3.2 E - 18 J) の一定パスエネルギーで作動させた。結合エネルギー (BE) 目盛は、BE の C 1 s ピークに対して較正した。スペクトルは、サンプル表面に対して 90° の取り出し角において取得した。データ処理は、PHI MultiPak V8.2B, 2006 及び Casa XPS Version 2.3.16 Dev41 ソフトウェアを使用して行った。表面組成は、適切な Sc ofield イオン化断面積を得るために較正後の調査スペクトルにおいて測定した光電子ピーク面積から計算した。報告した全原子濃度は、多数のランダムに選択したサンプル領域において収集した調査スペクトルから得た平均値である。触媒官能基の表面含量は、C 1 s、O 1 s、N 1 s、及び S 2 p 内殻スペクトルのデコンヴォルーション / カーブフィッティング分析によって測定した。カーブフィッティング分析は、ガウス / ローレンツ GL 複合関数及びシャーリー型バックグラウンド除去法に基づいた。

#### 【0114】

##### 基材

基材 A は、灰含有量が 2.9 重量 % の活性炭粉末 (MeadWestvaco Specialty Chemicals (North Charleston, SC) より商品名「RGC POWDER」(-325 メッシュ) で入手) であり、更に処理せずそのまま使用した。

#### 【0115】

炭素基材 B は、活性炭粉末 (MeadWestvaco Specialty Chemicals (North Charleston, SC) より、商品名「AQUAGU

10

20

30

40

50

ARD POWDER」で入手)であり、更に処理せずそのまま使用した。

【0116】

基材Cは、活性炭(MeadWestvaco Specialty Chemicals (North Charleston, SC)より商品名「RGC 325」(80 × 325 メッシュ)で入手)であり、更に処理せずそのまま使用した。

【0117】

基材Dは、活性炭(MeadWestvaco Specialty Chemicals (North Charleston, SC)より商品名「MEADWESTVACO AQUAGUARD 325」(80 × 325 メッシュ)で入手)であり、更に処理せずそのまま使用した。

10

【0118】

基材Eは、活性炭(Kuraray Chemical (Osaka Japan)より商品名「PKC-50MP」で入手)であった。この炭素は、標準的なふるいを使用して80 × 325 メッシュに整粒して、他の比較サンプルで使用する粒径に類似の粒径にし、過剰に圧力を低下させずにカーボンブロックを作製できるようにした。基材Eは、上記の「水素、窒素、及び硫黄の分析」法に続いて検査した。基材Eは、0.5重量%の硫黄と、0.7重量%の窒素と、0.4重量%の水素と、を有した。

【0119】

(実施例1)

82 の水中で調製した硫酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>、BDG ACS Grade 7783-20-2、純度99.9%)の飽和溶液を初期湿潤(insipient wetness)点まで基材Aに加えた。緩く蓋をしたるつぼに少量(~2g)の含浸炭素を移した。次いで、窒素パージしたマッフル炉内で、900 で10分間のつぼを加熱した。次いで、窒素パージした容器によるつぼを移して、室温程度まで冷却した。

20

【0120】

(実施例2)

実施例2は、硫酸アンモニウムの代わりに、82 の水中で調製したチオ硫酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Alfa Aesar (Ward Hill, MA, A10190)から入手、純度99%)の飽和溶液を使用したことを除いて、実施例1と同様に調製した。実施例2は、上記の「水素、窒素、及び硫黄の分析」法に続いて試験した。実施例2は、10.37重量%の硫黄と、1.05重量%の窒素と、を有した。水素含有量は、検出限界(<0.10重量%)を下回った。

30

【0121】

比較例A

比較例Aは、硫酸アンモニウムの代わりに、82 の水中で調製した尿素(EMD Chemicalsから入手、UX 0065-1、EMD ACSグレード)の飽和溶液を使用したことを除いて、実施例1と同様に調製した。

【0122】

比較例B

比較例Bは、基材Bであり、更に処理せずそのまま使用した。

40

【0123】

比較例C

比較例Cは、まず炉内で基材Aを180 に加熱することにより調製した。攪拌しながら、炭素1グラムあたり0.20グラムの量で元素状硫黄粉末を加熱した炭素に加えた。次いで、窒素パージしたマッフル炉内で炭素硫黄混合物を550 に加熱した。加熱時間は10分間だった。窒素パージ下でサンプルを室温に冷却した。

【0124】

上記クロラミン除去試験を使用して、実施例1及び2、並びに比較例A及びBを、時間に応じた%クロラミン減少量について検査した。結果を図1に示す。

【0125】

50

実施例 2 並びに比較例 B 及び C のクロラミン低減性能は、クロラミン除去試験法の修正版を使用して測定した。修正試験法は、初期クロラミン濃度を(3 ppmに代わって)6 ppmに増加させ、反応時間を10分間に延長したことを除いて、上記のクロラミン除去試験と同一であった。これらの条件により、サンプル間の活性及び容量測定値の対比をより明確にすることができた。これらのサンプルの時間に応じた%クロラミン減少量を図2に示す。

【0126】

(実施例3)

82 の水中で調製したチオ硫酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、Alfa Aesar (Ward Hill, MA) から入手、A10190、純度99%)の飽和溶液を初期湿潤点まで基材Cに加えた。緩く蓋をしたるつぼに、40gの含浸炭素(チオ硫酸アンモニウムを含む基材C)を移した。次いで、窒素バージしたマッフル炉内で、800で30分間のつぼを加熱した。次いで、窒素バージした容器に移して、室温程度まで冷却した。

【0127】

(実施例4)

40cm<sup>3</sup>の実施例3を混合機内に加えた。実施例3の体積は、最大の非圧縮密度状態で測定した。最大の非圧縮密度状態で40ccの超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)粉体(Ticona North America(Florence, KY)より、商品名「GUR UHMW-PE 2126」で入手可能)を秤量し、混合機に仕込んだ。実施例3及びUHMWPEを3分間混合した。次いで、混合物を、外径1.35in(34.3mm)、内径0.375in(9.5mm)、長さ3.6in(91.4mm)の寸法を有する、中空円筒状コアの円筒状の型に定量的に移した。米国特許第8,206,627(Stouffer et al.)に記載されたインパルス充填を用いて、最大の非圧縮密度で型を充填した。型に蓋をしてから、熱対流炉で50分間、180で加熱した。加熱後、型を所定のブロックの長さ3.1in(78.7mm)まで、ピストンを用いて直ちに圧縮した。型を室温まで冷まし、得られたカーボンブロックを型から外した。ホットメルト接着剤を使用して、端キャップをカーボンブロックに接着し、端キャップ付きカーボンサンプルを作製した。

【0128】

比較例D

比較例Dは、実施例3の代わりに40ccの炭素基材Dを使用したことを除いて、実施例4と同様に調製した。

【0129】

比較例E

比較例Eは、実施例3の代わりに40ccの炭素基材Cを使用したことを除いて、実施例4と同様に調製した。

【0130】

比較例F

比較例Fは、実施例3の代わりに40ccの硫化炭素(以下に記載)を使用したことを除いて、実施例4と同様に調製した。

【0131】

硫化炭素: 炉内で基材Cを180に加熱した。攪拌しながら、炭素1グラムあたり0.20グラムの量で元素状硫黄粉末を加熱した炭素に加えた。次いで、窒素バージしたマッフル炉内で炭素硫黄混合物を550に加熱した。加熱時間は10分間だった。窒素バージ下でサンプルを室温に冷却した。

【0132】

サンプルについて、大量の水からのクロラミン除去能を評価した。9.6sという一定の空塔接触時間(EBCT、カーボンブロックの体積/水の流量)をもたらす0.13ガロン/min(0.49リットル/min)の流量で上記のクロラミン除去試験2を行つ

10

20

30

40

50

た後に、実施例 4 及び比較例 D ~ E を評価した。流入液のクロラミン濃度は、3 ppm に維持した。処理したガロン数の関数として流出液のクロラミン濃度を測定し、図 3 にグラフとしてまとめた。注：サンプル間の再現性を示すために、比較例 D については 2 回の別個の試験（実行）が行われた。

【0133】

実施例 4 並びに比較例 D 及び F は、3 種類の異なる流量（したがって、3 種類の異なる E B C T ）で評価して、上記のクロラミン除去試験 2 後の性能に対する接触時間の影響を調べた。流入液のクロラミン濃度は、3 ppm に維持した。下記の表 1 に、使用した 3 種類の異なる流量を示す。図 4 a は E B C T 9.5 秒であり、図 4 b は E B C T 4.8 秒であり、図 4 c は E B C T 3.3 秒である。

【0134】

【表 1】

表 1

水流量、ガロン/m i n (リットル/m i n)	空塔接触時間 (E B C T, s e c)
0. 13 (0. 49)	9. 5
0. 26 (0. 98)	4. 8
0. 38 (1. 4)	3. 3

【0135】

（実施例 5）

3.6 グラムのチオシアノ酸カリウム (KSCN, Sigma Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO) から入手、ロット 050M0073V) を 1 g の基材 A 炭素と物理的に混合した。この混合物を窒素中で 30 分間 525 に加熱した。窒素中でサンプルを冷却した。

【0136】

（実施例 6）

0.2 g の KSCN を 1 g の基材 A 炭素と物理的に混合した。この混合物を窒素中で 30 分間 525 に加熱した。窒素中でサンプルを冷却した。

【0137】

上記のクロラミン除去試験を使用して、実施例 5 及び 6 のクロラミン低減性能を検査した。データは、図 5 にグラフとして示す。

【0138】

比較実施例 G

比較例 G は、基材 A であり、更に処理せずそのまま使用した。

【0139】

（実施例 7）

100 mL の水中 20 g の炭酸ゲアニジンの攪拌溶液に 77.6 g の固形スルファミン酸を少しずつ加えることにより、スルファミン酸ゲアニジンを調製した。反応混合液を濾過し、ロータリーエバポレーターで水を除去した。最後の微量の水は、機械式真空ポンプを使用して 90 で除去して、55 g (85%) の白色結晶性生成物を得た。分析結果 C H<sub>8</sub> N<sub>4</sub> O<sub>3</sub> S の計算値 (実測値) : C, 7.7 (7.8); H, 5.2 (5.0); N, 35.9 (35.9); S, 20.5 (21.6)%。

【0140】

25 mL の水中 3.2 g の上記スルファミン酸ゲアニジンの溶液を 10.0 g の粉末状基材 A 炭素と混合した。130 の炉内で混合液を乾燥させて水を除去し、次いで、真空ストップコックを装着した石英管状反応器に配置した。固体は、30 分間のポンピングにより脱気した。窒素で反応器を 1 気圧 (101.2 KPa) にバックフィルし、次いで、700 で 1 時間加熱した。冷却後、液体窒素で冷却したトラップを介して真空ラインで

10

20

30

40

50

揮発物を除去した。空中に一晩置いた生産物の重さは、8.8 g mだった。分析結果N, 1.8%; S, 1.2%。

【0141】

(実施例8)

25 mLの水中4.3 gの硫酸ニアジニウム(Eastman Chemicals (King sport, TN)から入手)に10.0 g mの粉末状基材A炭素を含浸させた。次いで、含浸基材A炭素を実施例7と同様に処理した。生成物の重さは9.1 g mだった。分析結果N, 3.4% N; 2.0% S。

【0142】

上記のクロラミン除去試験を使用して、実施例7及び8並びに比較例Gのクロラミン低減性能を検査した。データは、図6にグラフとして示す。

10

【0143】

比較実施例H

比較例Hでは、実施例3の代わりに40ccの炭素基材Eを使用したことを除いて、実施例4と同様に調製した。

【0144】

サンプルについて、大量の水からのクロラミン除去能を評価した。4.8 sという一定の空塔接触時間(EBCT、カーボンブロックの体積/水の流量)をもたらす0.26ガロン/min(0.98リットル/min)の流量で上記のクロラミン除去試験2を行った後に、実施例4及び比較例Hを評価した。流入液のクロラミン濃度は、3 ppmに維持した。処理したガロン数の関数として流出液のクロラミン濃度を測定し、図7にグラフとしてまとめた。

20

【0145】

実施例4及び比較例Hについても、9.5秒のEBCT時間でクロラミン除去試験2を実行した後に評価した。以下の表2に、EBCT 9.5及びEBCT 4.8の両方について、0.5 ppmの破過に基づいたクロラミン容量を示す。

【0146】

【表2】

30

表2

EBCT, Sec	実施例4	比較実施例H
9.5	440ガロン(1666リットル)	140ガロン(530リットル)
4.8	350ガロン(1325リットル)	130ガロン(492リットル)

【0147】

比較実施例I

27でpH 7.6のNH<sub>2</sub>Clを3 ppm含むクロラミン水溶液試験液を調製した。クロラミン分析の直前に、クロラミン水溶液試験液の初期全塩素含有量を計測した。攪拌し続けながら、0.0105 gの硫黄粉末(昇華、-100メッシュ、99.5%、Alfa Aesar (Ward Hill, MA))をクロラミン水溶液試験液に加えた。混合直後に、タイマーを開始した(t = 0)。30秒後に、5 mLの分量の混合物を取り出し、懸濁した固体を取り除くため、取り出し後5秒以内にその混合物を0.45 μmのシリンドリフィルタに通した。5 mLの分量を取り出してから30秒以内に、その濾過した一定分量中のクロラミン含有量を計測した。一定分量を5分間にわたって混合物から定期的に取り出し、クロラミン含有量を分析した。比較対象として、硫黄に関して記載した手順を使用して、クロラミン除去について0.46 gの基材Aを分析した。分析誤差は、+/-0.2 ppmであった。結果を表3に示す。

40

【0148】

50

## 【表3】

表3

残留クロラミン (ppm)		
時間 (s)	基材A	粉末硫黄
0	3.1	3.0
30	2.7	3.1
60	2.2	3.3
120	1.9	3.1
180	1.7	3.1
240	1.5	3.0
300	1.3	3.1

10

## 【0149】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく本発明に予測可能な改変及び変更を行い得ることは当業者には明らかであろう。本発明は、説明を目的として本出願に記載される実施形態に限定されるべきものではない。参照により本明細書に援用したいずれかの文書内での仕様と開示との間の不一致及び矛盾が存在するという点に関して、本仕様書が統制する。本発明の実施態様の一部を以下の項目 [1] - [15] に記載する。

20

## [1]

クロラミン含有液体を処理するための容器を備える液体濾過装置であって、前記容器が活性クロラミン除去材を含み、該活性クロラミン除去材が、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、前記活性クロラミン除去材中の前記硫黄及び窒素の合計が、少なくとも4.0質量%である、液体濾過装置。

## [2]

クロラミン含有液体を処理するための容器を備える液体濾過装置であって、前記容器が活性クロラミン除去材を含み、該活性クロラミン除去材が、炭素系担体と、硫黄含有化合物を含む化合物と、の反応生成物であり、前記活性クロラミン除去材が、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、前記活性クロラミン除去材中の前記硫黄及び窒素の合計が少なくとも4.0質量%である、液体濾過装置。

30

## [3]

流体入口を流体出口に流体連結する液体用流体導管と、該流体導管内に配置された濾材と、を備える液体濾過装置であって、前記濾材が活性クロラミン除去材を含み、該活性クロラミン除去材が、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、前記活性クロラミン除去材中の前記硫黄及び窒素の合計が少なくとも4.0質量%である、液体濾過装置。

## [4]

流体入口を流体出口に流体連結する液体用流体導管と、該流体導管内に配置された濾材と、を備える液体濾過装置であって、前記濾材が担体を含み、該担体が活性クロラミン除去材であり、該活性クロラミン除去材が、(i)炭素系担体の表面と、(ii)式 $[C]^{+y} [A]^{-x}$ であって、式中、[C]はカチオン、[A]はアニオン、x及びyは独立して少なくとも1である式を有する塩と、の熱反応生成物を含む炭素系担体であり、更に、前記塩が、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む、液体濾過装置。

40

## [5]

前記活性クロラミン除去材が、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、前記活性クロラミン除去材中の前記硫黄及び窒素の合計が少なくとも4.0質量%である、項目4に記載の液体濾過装置。

## [6]

前記活性クロラミン除去材の少なくとも0.2質量%が、XPS表面分析に基づいて0

50

よりも高い酸化状態の硫黄を含む、項目1～5のいずれか一項に記載の液体濾過装置。

[ 7 ]

前記活性クロラミン除去材が、(i)炭素系担体の表面と、(ii)窒素含有化学種及び硫黄含有化学種と、の熱反応生成物を含む、項目1～6のいずれか一項に記載の液体濾過装置。

[ 8 ]

前記窒素含有化学種及び前記硫黄含有化学種が、式 $[C]^{+y}_x[A]^{-x}_y$ であって、式中、[C]はカチオンであり、[A]はアニオンであり、x及びyは独立して少なくとも1である式を有する塩であり、更に、前記塩が、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む、項目7に記載の液体濾過装置。

10

[ 9 ]

前記活性クロラミン除去材が2.0質量%超の硫黄を含む、項目1～8のいずれか一項に記載の液体濾過装置。

[ 10 ]

前記活性クロラミン除去材が、EBC-T 4.8秒において200ガロン(約757リットル)超の容量を有する、項目1～9のいずれか一項に記載の液体濾過装置。

[ 11 ]

クロラミンを含む水溶液を準備することと、前記水溶液を活性クロラミン除去材に接触させることと、を含む、水溶液からクロラミンを除去する方法であって、前記活性クロラミン除去材が、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、前記活性クロラミン除去材中の前記硫黄及び窒素の合計が、少なくとも4.0質量%である、方法。

20

[ 12 ]

前記活性クロラミン除去材が、(i)炭素質固体の表面と、(ii)窒素含有化学種及び硫黄含有化学種と、の熱反応生成物を含む、項目11に記載の方法。

[ 13 ]

クロラミンを含む水溶液を準備することと、前記水溶液を活性クロラミン材に接触させることと、を含む、水溶液からクロラミンを除去する方法であって、前記活性クロラミン材が、炭素系担体であり、(i)該炭素系担体の表面と、(ii)式 $[C]^{+y}_x[A]^{-x}_y$ であって、式中、[C]はカチオン、[A]はアニオン、x及びyは独立して少なくとも1である式を有する塩と、の反応生成物を含み、更に、前記塩が、少なくとも1個の硫黄原子と、少なくとも1個の窒素原子と、を含む、方法。

30

[ 14 ]

前記活性クロラミン除去材が、炭素と、窒素と、硫黄と、を含み、前記活性クロラミン除去材中の前記硫黄及び窒素の合計が少なくとも4.0質量%である、項目13に記載の方法。

[ 15 ]

前記クロラミンの除去中、前記活性クロラミン除去材の総質量に基づいて、少なくとも0.2質量%の前記硫黄が0よりも高い酸化状態である、項目11～13のいずれか一項に記載の方法。

【図1】

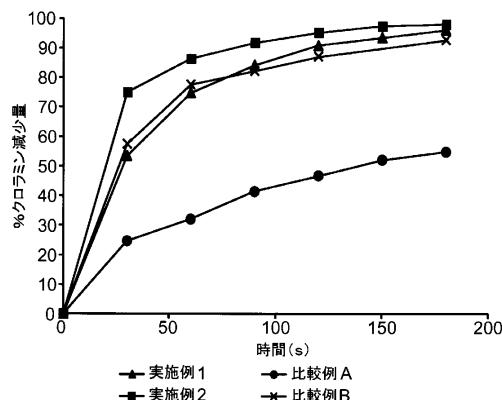


Fig. 1

【図2】

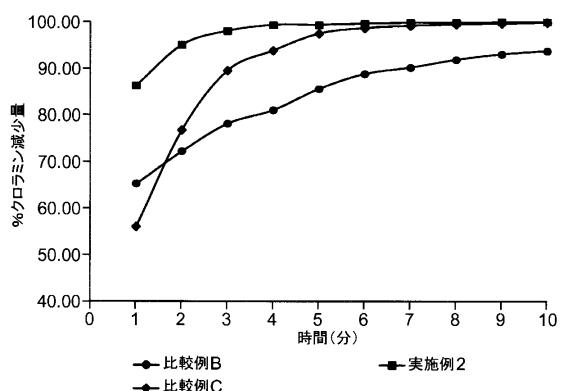


Fig. 2

【図3】

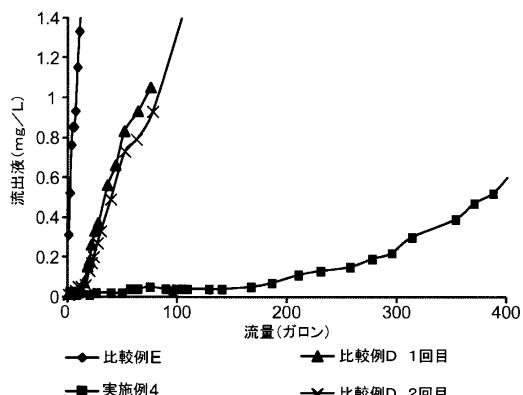


Fig. 3

【図4 a】

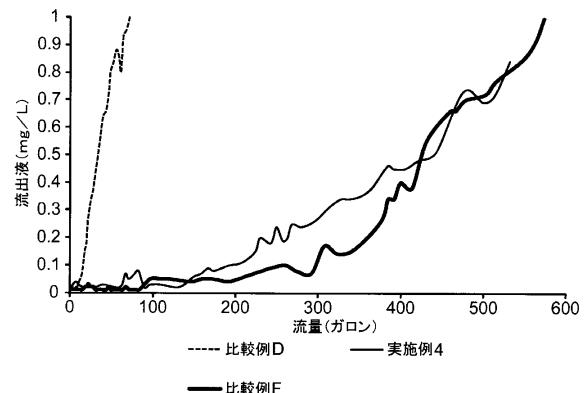


Fig. 4a

【図 4 b】

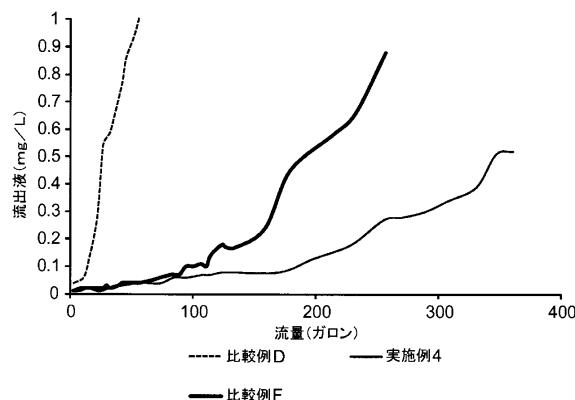


Fig. 4b

【図 4 c】

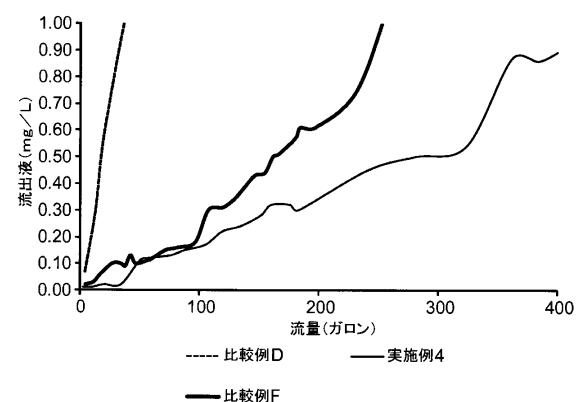


Fig. 4c

【図 5】

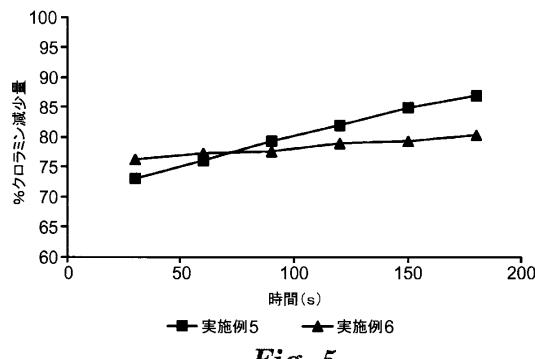


Fig. 5

【図 6】

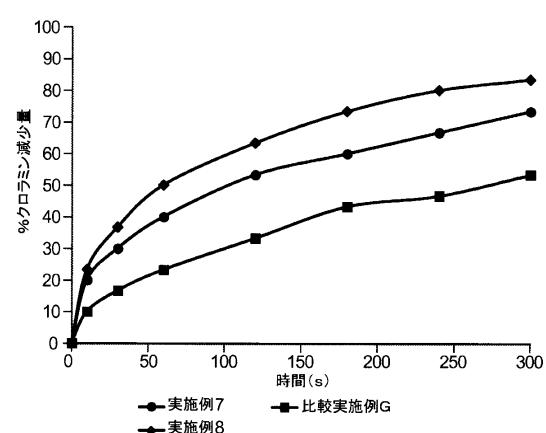


Fig. 6

【図7】

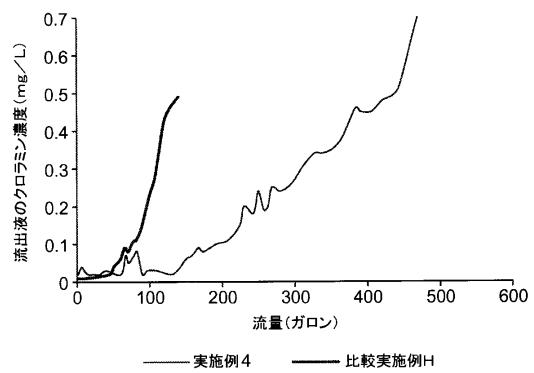


Fig. 7

---

フロントページの続き

(74)代理人 100173107  
弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100142387  
弁理士 斎藤 都子

(72)発明者 マーク アール. スタウファー  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 スティーブン ディー. マクラティ  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 アンジェラ エム. モレーノ  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 アレン アール. シードル  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 トーマス イー. ウッド  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 メレディス エム. ドイル  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 33427, スリーエム センター

審査官 河野 隆一朗

(56)参考文献 特開昭59-078915 (JP, A)  
特表2011-521775 (JP, A)  
国際公開第2011/125504 (WO, A1)  
米国特許出願公開第2004/0124152 (US, A1)  
米国特許第06342129 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 01 J	2 0 / 0 0	-	2 0 / 3 4
C 02 F	1 / 2 8		
C 01 B	1 5 / 0 0	-	2 3 / 0 0
B 01 J	2 1 / 0 0	-	3 8 / 7 4