

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-538889

(P2023-538889A)

(43)公表日 令和5年9月12日(2023.9.12)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード(参考)	
B 0 1 J	20/20 (2006.01)	B 0 1 J	20/20	D	4 D 6 2 4
B 0 1 J	20/30 (2006.01)	B 0 1 J	20/30		4 G 0 6 6
B 0 1 J	20/28 (2006.01)	B 0 1 J	20/28	Z	4 G 1 4 6
C 0 2 F	1/28 (2023.01)	C 0 2 F	1/28	D	
C 0 1 B	32/318(2017.01)	C 0 1 B	32/318		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全44頁) 最終頁に続く					
(21)出願番号	特願2023-511665(P2023-511665)	(71)出願人	594193793		
(86)(22)出願日	令和3年8月31日(2021.8.31)		カルゴン カーボン コーポレーション		
(85)翻訳文提出日	令和5年2月13日(2023.2.13)		アメリカ合衆国、1 5 1 0 8 ペンシル		
(86)国際出願番号	PCT/US2021/071317		バニア州、ムーン タウンシップ、3 0		
(87)国際公開番号	WO2022/047499		0 0 ジーエスケイ ドライブ		
(87)国際公開日	令和4年3月3日(2022.3.3)	(71)出願人	000001085		
(31)優先権主張番号	63/072,514		株式会社クラレ		
(32)優先日	令和2年8月31日(2020.8.31)		岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100104411		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,	(72)発明者	マゾッコリ、ジェイソン ピー .		
	最終頁に続く		アメリカ合衆国、1 5 2 2 8 ペンシル		
		(72)発明者	バニア州、ピッツバーグ、2 3 0 レバ		
			ノン アベニュー		
		(72)発明者	ウォーカー、ライアン ダブリュー .		
			最終頁に続く		

(54)【発明の名称】 鉄および窒素処理された吸着剤およびその製造方法

(57)【要約】

活性化されて前駆体活性炭を形成する炭素質材料は、鉄および窒素をドーピングすることならびに仮焼することによってさらに改良される。得られた吸着材は、流体浄化の分野で有用な優れた触媒特性を有する。別の改良は、一段階プロセスまたは二段階プロセスにおいて実施されることができる。炭素質材料は、石炭、木材、またはココナッツ殻から得られたものを含む。記載された処理プロセスは、流体、例えば飲料用の水からクロラミンおよび類似の化合物を除去する優れた性能を有する吸着材をもたらす。

【選択図】図 1

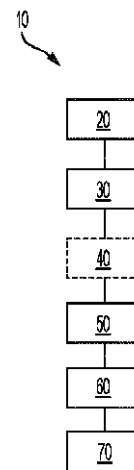


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

活性化されて前駆体活性炭を形成する炭素質材料から形成される吸着材であって、前記吸着材は、

乾燥前駆体活性炭基準で測定して、少なくとも約 1.3 重量%の窒素と、

乾燥前駆体活性炭基準で測定して少なくとも約 1,000 mg/kg の鉄と、を含み、水流が前記吸着材に接触した状態で測定される場合、前記吸着材が、約 70 mg/mL 以上の体積測定クロラミン除去量を有する、吸着材。

## 【請求項 2】

クロラミンを含む水流が前記吸着材の体積に接触した状態で測定された場合、前記吸着材が、約 70 mg/mL ~ 約 350 mg/mL の体積クロラミン除去性能を有する、請求項 1 に記載の吸着材。 10

## 【請求項 3】

窒素量が約 1.3 重量% ~ 約 3.0 重量%である、請求項 1 に記載の吸着材。

## 【請求項 4】

前記吸着材が、約 2.5 分 ~ 約 45 分の過氧化物分解価を有する、請求項 1 に記載の吸着材。

## 【請求項 5】

前記吸着材が、少なくとも約 25 であるクロラミン分解価 (CDN) を有する、請求項 1 に記載の吸着材。 20

## 【請求項 6】

前記 CDN が約 25 ~ 約 125 である、請求項 5 に記載の吸着材。

## 【請求項 7】

過氧化物価は約 25 分未満である、請求項 1 に記載の吸着材。

## 【請求項 8】

前記吸着材が、約 3 分 ~ 約 10 分である過氧化物価を有する、請求項 7 に記載の吸着材。

## 【請求項 9】

前記吸着材が、石炭、木材、およびココナッツのうちの一つまたは複数から形成される炭素質材料から形成される、請求項 1 に記載の吸着材料。 30

## 【請求項 10】

前記炭素質材料の少なくとも一部はココナッツから形成される、請求項 9 に記載の吸着材。

## 【請求項 11】

前記吸着材が、少なくとも約 0.110 mL/g のマイクロ細孔を含み、各マイクロ細孔は約 0.36 nm ~ 約 0.46 nm の細孔径を有し、

クロロホルムを含む水流が前記吸着材の体積に接触した状態で測定される場合、前記吸着材が、約 0.25 mg/mL 以上の体積測定クロロホルム除去性能を有する、請求項 1 に記載の吸着材。

## 【請求項 12】 40

前記吸着材が、約 0.25 mg/mL ~ 約 0.90 mg/mL の体積測定クロロホルム除去量を有する、請求項 11 に記載の吸着材。

## 【請求項 13】

吸着材を作製する方法であって、前記方法は、

炭素質材料を供給することと、

前記炭素質材料を活性化して、前駆体活性炭を形成することと、

必要に応じて、前記前駆体活性炭を酸化することと、

前記前駆体活性炭を鉄源および窒素源と接触させることにより前記前駆体活性炭をドーピングし、それによりドーブされた前駆体活性炭を形成することと、

前記ドーブされた前駆体活性炭の実質的な酸化も活性化もまったく引き起こさない仮焼 50

雰囲気中で少なくとも約 400 の温度に加熱することによって、前記ドーブされた前駆体活性炭を仮焼し、それによって吸着材を形成することと、を含む、方法。

【請求項 14】

前記前駆体活性炭をドーピングすることは、二段階プロセスで行われ、前記二段階プロセスが、前記前駆体活性炭を鉄源と接触させる工程と、前記前駆体活性炭を窒素源と接触させる工程と、の別個の工程を含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記前駆体活性炭を鉄源と接触させることと、前記前駆体活性炭を窒素源と接触させることとは、それぞれ別個の水溶液を用いて実施される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

前記前駆体活性炭は、前記鉄源および前記窒素源を含む各々の水溶液と接触した後に乾燥される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

前記鉄源が、塩化鉄(III)六水和物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、塩化鉄(II)四水和物( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸鉄(III)アンモニウム十二水和物( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸鉄(II)七水和物( $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、シュウ酸鉄(III)アンモニウム三水和物( $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、ヘキサシアノ鉄(II)酸アンモニウム水和物( $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、クエン酸アンモニウム鉄(III)( $(\text{NH}_4)_5[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]$ )、フェロシアン化ナトリウム十水和物( $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )、シュウ酸第二鉄ナトリウム( $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ )、フェロシアン化カリウム三水和物( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、フェリシアン化カリウム( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )、シュウ酸第一鉄カリウム( $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ )、もしくは酢酸鉄(II)四水和物( $\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、乳酸鉄二水和物、乳酸鉄三水和物、尿素( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )、それらの化合物、またはそれらの混合物、のうちの一つまたは複数であり、前記窒素源の酸化状態は -3 である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 18】

前記窒素源が、尿素またはジシアンジアミドのうちの一つまたは複数である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

仮焼が、 $\text{N}_2$  雰囲気中で約 850 ~ 約 1050 の温度で実施される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 20】

前記酸化することが必要であり、かつ実施される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 21】

前記前駆体活性炭をドーピングすることは、一段階プロセス、すなわち、前記前駆体活性炭を鉄源および窒素源の両方と接触させる単一工程を含む前記一段階プロセスで実施される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 22】

前記前駆体活性炭を鉄源および窒素源と接触させることは、前記鉄源および前記窒素源の両方を含む単一水溶液を用いて実施される、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記前駆体活性炭が、前記鉄源および前記窒素源を含む前記単一水溶液と接触した後に乾燥される、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記鉄源が、塩化鉄(III)六水和物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )であり、前記窒素源が、尿素またはジシアンジアミド(DCD)のうちの一つまたは複数である、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 25】

10

20

30

40

50

仮焼が、 $N_2$  雰囲気中で約 400 ~ 約 1050 の温度で実施される、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 26】

仮焼が、 $N_2$  雰囲気中で約 400 ~ 約 600 の温度で実施される、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

仮焼が、 $N_2$  雰囲気中で約 850 ~ 約 1050 の温度で実施される、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 28】

前記必要に応じて酸化することが実施されない、請求項 13 に記載の方法。

10

【請求項 29】

前記必要に応じて酸化することが必要であり、実施される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 30】

塩素、クロラミン、または塩素およびクロラミンの両方を流体から除去する方法であって、前記方法は、

吸着材を供給することであって、前記吸着材が、活性化されて前駆体活性炭を形成する炭素質材料から形成され、前記吸着材は、乾燥前駆体活性炭基準で測定して、少なくとも約 1.3 重量%の窒素と、乾燥前駆体活性炭基準で測定して少なくとも約 1,000 mg/kg の鉄と、を含み、水流が前記吸着材に接触した状態で測定される場合、前記吸着材が約 70 mg/mL 以上の体積測定クロラミン除去量を有する、供給することと、

20

前記吸着材を流体と接触させること、を含む、方法。

【請求項 31】

前記流体が液体の水である、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

前記水または前記吸着材が、以前に消毒工程をうけたことがある、請求項 30 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の参照

30

本出願は、2020年8月31日に提出された米国仮特許出願第 63/072,514 号の優先権を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

流体、例えば水は、酸化性化合物を加えるか、水を紫外線で照射するか、またはその両方によって定期的に消毒される。これらの技術は水を消毒するのに効果的であるが、消毒された水には、多くの場合、酸化性化合物自体、酸化性化合物が水に溶解する際の生成物、または様々な成分化合物を含む水の照射から生じる反応化合物が含まれる。まとめると、これらの様々な化合物には、塩素、クロラミン、クロロホルム、トリハロメタン、ハロ酢酸、および過酸化水素が含まれる。これらの化合物は、水の匂いおよび味覚を変化させ、健康上の問題を引き起こし、また水道本管および水道管の腐食を引き起こす可能性があるため、望ましくない。

40

【背景技術】

【0003】

これらの化合物を除去するために、吸着剤が使用されている。吸着剤は、様々な化合物を吸収し、吸着する。特に、吸着剤の細孔は、化合物の吸着を可能にする。しかし、純粋な吸着剤は非効率であり、除去されなければならない化合物のほんの一部のみを吸着する。それらの有効性を高めるために、吸着剤を化合物で処理して、触媒吸着剤を形成することがある。触媒種は、通常、吸着剤粒子の表面に存在し、吸着剤上で吸着しにくいまたは吸収しにくい望ましくない化合物の化学分解を触媒することによって機能する。吸着および触媒の両方の機構を用いることにより、触媒吸着剤は、純粋な未処理の吸着剤よりも非

50

常に効率的である。触媒吸着剤は、塩素、クロラミン、クロロホルム、トリハロメタン、八口酢酸、および過酸化水素を水および他の流体から除去するのに効果的であることが実証されている。それでもなお、そうであっても、このような触媒吸着剤を形成する様々な工程を改善し、それによって全体的な吸着剤の性能を改善する継続的な必要性が残されている。

【発明の概要】

【0004】

活性化されて前駆体活性炭を形成する炭素質材料は、鉄および窒素をドーピングすることとなり仮焼することによってさらに改良される。得られた吸着材は、流体浄化の分野で有用な優れた触媒特性を有する。

10

【0005】

一実施形態では、活性化されて前駆体活性炭を形成する、炭素質材料から形成される吸着材であり、その吸着材は、乾燥前駆体活性炭基準で測定して少なくとも約1.3重量%の窒素と、乾燥前駆体活性炭基準で測定して少なくとも約1,000 mg/kgの鉄と、を含み、水流が吸着材に接触した状態で測定される場合、吸着材は、約70 mg/mL以上の体積測定クロラミン除去量を有する。

【0006】

別の実施形態では、クロラミンを含む水流が吸着材の体積に接触した状態で測定される場合、吸着材は、約70 mg/mL ~ 約350 mg/mLの体積測定クロラミン除去性能を有する。

20

【0007】

別の実施形態では、吸着材中の窒素の量は、約1.3重量% ~ 約3.0重量%である。

【0008】

別の実施形態では、吸着材は、約2.5分 ~ 約45分の過酸化物分解価を有する。

【0009】

別の実施形態では、吸着材は、少なくとも約25であるクロラミン分解価(CDN)を有する。

【0010】

別の実施形態では、吸着材のCDNは、約25 ~ 約125である。

【0011】

別の実施形態では、吸着材の過酸化物価は、約25分未満である。

30

【0012】

別の実施形態では、吸着材は、過酸化物価を有し、約3分 ~ 約10分である。

【0013】

別の実施形態では、吸着材は、石炭、木材、およびココナッツのうちの一つまたは複数から形成される炭素質材料から形成される。

【0014】

別の実施形態では、少なくとも一部の炭素質材料はココナッツから形成される。

【0015】

別の実施形態では、吸着材は、少なくとも約0.110 mL/gのマイクロ細孔を含み、各マイクロ細孔は、約0.36 nm ~ 約0.46 nmの細孔径を有し、クロロホルムを含む水流が吸着材の体積に接触した状態で測定される場合、吸着材は、約0.25 mg/mL以上の体積測定クロロホルム除去性能を有する。

40

【0016】

別の実施形態では、吸着材は、約0.25 mg/mL ~ 約0.90 mg/mLの体積測定クロロホルム除去量を有する。

【0017】

一実施形態では、吸着材を製造する方法があり、本方法は、炭素質材料を供給することと、炭素質材料を活性化して、前駆体活性炭を形成することと、必要に応じて、前駆体活性炭を酸化することと、前駆体活性炭を鉄源および窒素源と接触させることにより前駆体

50

活性炭をドーピングし、それによりドーブされた前駆体活性炭を形成することと、ドーブされた前駆体活性炭の実質的な酸化も活性化もまったく引き起こさない仮焼雰囲気中で少なくとも約400の温度に加熱することによって、ドーブされた前駆体活性炭を仮焼し、それによって吸着材を形成することと、を含む。

【0018】

別の実施形態では、前駆体活性炭のドーピングは、二段階プロセスで行われ、二段階プロセスは、前駆体活性炭を鉄源と接触させる工程と、前駆体活性炭を窒素源と接触させる工程と、の別個の工程を含む。

【0019】

別の実施形態では、前駆体活性炭を鉄源と接触させ、前駆体活性炭を窒素源と接触させることは、それぞれ別個の水溶液を用いて実行される。

10

【0020】

別の実施形態では、前駆体活性炭は、鉄源および窒素源を含む各水溶液と接触した後に乾燥される。

【0021】

別の実施形態では、鉄源は、塩化鉄(III)六水和物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、塩化鉄(II)四水和物( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸鉄(III)アンモニウム十二水和物( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸鉄(II)七水和物( $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、シュウ酸鉄(III)アンモニウム三水和物( $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、ヘキサシアノ鉄(II)酸アンモニウム水和物( $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、クエン酸アンモニウム鉄(III)( $(\text{NH}_4)_5[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]$ )、フェロシアン化ナトリウム十水和物( $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )、シュウ酸第二鉄ナトリウム( $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ )、フェロシアン化カリウム三水和物( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、フェリシアン化カリウム( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )、シュウ酸第一鉄カリウム( $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ )、もしくは酢酸鉄(II)四水和物( $\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、乳酸鉄二水和物、乳酸鉄三水和物、尿素( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )、それらの化合物、またはそれらの混合物、のうちの一つまたは複数であり、窒素源の酸化状態は-3である。

20

【0022】

別の実施形態では、窒素源は、尿素またはジシアンジアミドのうちの一つまたは複数である。

30

【0023】

別の実施形態では、仮焼は、 $\text{N}_2$ 雰囲気中で約850 ~ 約1050の温度で実施される。

【0024】

別の実施形態では、酸化が必要であり、実施される。

【0025】

別の実施形態では、前駆体活性炭のドーピングは、一段階プロセス、すなわち、前駆体活性炭を鉄源および窒素源の両方と接触させる単一工程を含む一段階プロセスで実施される。

40

【0026】

別の実施形態では、前駆体活性炭を鉄源および窒素源と接触させることは、鉄源および窒素源の両方を含む単一の水溶液を用いて実施される。

【0027】

別の実施形態では、前駆体活性炭は、鉄源および窒素源を含む単一の水溶液と接触した後に乾燥される。

【0028】

別の実施形態では、鉄源は、塩化鉄(III)六水和物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )であり、窒素源は、尿素またはジシアンジアミド(DCD)のうちの一つまたは複数である。

【0029】

50

別の実施形態では、仮焼は、 $N_2$  雰囲気中で約 400 ~ 約 1050 の温度で実施される。

【0030】

別の実施形態では、仮焼は、 $N_2$  雰囲気中で約 400 ~ 約 600 の温度で実施される。

【0031】

別の実施形態では、仮焼は、 $N_2$  雰囲気中で約 850 ~ 約 1050 の温度で実施される。

【0032】

別の実施形態では、場合によっては酸化は実施されない。

10

【0033】

別の実施形態では、場合によっては酸化が必要であり、実施される。

【0034】

一実施形態では、流体から塩素、クロラミン、または塩素およびクロラミンの両方を除去する方法があり、方法は、吸着材を供給することを含み、吸着材は、活性化されて前駆体活性炭を形成する炭素質材料から形成され、吸着材は、乾燥前駆体活性炭基準で測定して少なくとも約 1.3 重量%の窒素と、乾燥前駆体活性炭基準で測定して少なくとも約 1,000 mg/kg の鉄と、を含み、水流が、吸着材に接触した状態で、かつ吸着材を流体と接触させながら測定される場合、吸着材は、約 70 mg/mL 以上の体積測定クロラミン除去量を有する。

20

【0035】

別の実施形態では、流体は液体の水である。

【0036】

別の実施形態では、水または吸着材は、以前に消毒工程を受けたことがある。

【図面の簡単な説明】

【0037】

本明細書に記載の実施形態の態様、特徴、利益、および利点は、以下の説明、添付の特許請求の範囲、および添付図面に関して明らかであろう。

【0038】

【図1】図1は、一実施形態によるプロセスを示す。

30

【0039】

【図2】図2は、一実施形態によるプロセスを示す。

【0040】

【図3】図3は、一実施形態によるプロセスを示す。

【0041】

【図4】図4は、いくつかの実施形態による選択された実験結果を示す。

【0042】

【図5】図5は、いくつかの実施形態による選択された実験結果を示す。

【0043】

【図6】図6は、いくつかの実施形態による選択された実験結果を示す。

40

【0044】

【図7A】図7Aは、選択された実施形態のクロラミン分解価(CDN)および重量測定ヨウ素価を示す。

【0045】

【図7B】図7Bは、選択された実施形態のCDNおよび重量測定ヨウ素価を示す。

【0046】

【図8A】図8Aは、いくつかの実施形態についての吸着材中の窒素の添加量を示す。

【0047】

【図8B】図8Bは、図8Aに対応する吸着材のCDN性能を示す。

【0048】

50

【図 8 C】図 8 C は、いくつかの実施形態についての吸着材中の窒素のバルク添加量を示す。

【0049】

【図 8 D】図 8 D は、図 8 C に対応する吸着材の C D N 性能を示す。

【発明を実施するための形態】

【0050】

本開示は、記載される特定のシステム、装置および方法に限定されず、これらは変化する可能性がある。また、説明で使用される用語は、特定のバージョンまたは実施形態を説明することのみを目的としており、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。さらに、本明細書に記載されるように、特許文書、例えば米国特許、米国特許出願公開、世界知的所有権機関公開、または外国特許出願公開の任意のリストは、このような文書が参照によりその全体が組み込まれることを意味する。

10

【0051】

本文書で使用する場合、単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈から判断して明らかに他の意味に解釈すべき場合を除いて、複数形を含む。特に定義されない限り、本明細書で使用されるすべての技術用語および科学用語は、当業者によって一般的に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書のいかなる内容も、本開示に記載された実施形態が、先行発明によるこのような開示に先行する権利を有していないことを認めるものと解釈されるべきではない。本書で使用する場合、用語「含む」は、「を含むが、に限定されない」ことを意味する。

20

【0052】

本明細書で使用する場合、用語「約」は、使用される数値のプラスまたはマイナス 10 % の数値を意味する。したがって、約 50 % は、45 % ~ 55 % の範囲であることを意味する。

【0053】

本明細書で使用する場合、用語「吸着材」は、吸着特性、吸収特性、または吸着特性と吸収特性との組み合わせを示す任意の材料を意味する。吸着特性は、原子、イオン、または分子が材料表面に接着することを意味する。吸収特性は、原子、イオン、または分子が材料のバルク相に入り、かつそれによって保持されることを意味する。一例として、吸着材としては、活性炭、再活性炭、天然および合成ゼオライト、シリカ、シリカゲル、アルミナ、ジルコニア、および珪藻土が挙げられる。本明細書で使用する場合、「吸着材」とは、その構成成分が実質的に吸着性および/または吸収性であり、吸着性および/または吸収性でない最少の成分（例えば、活性炭ペレットがその形状を維持するために必要な最少量のバインダー）のみを有する材料である。

30

【0054】

本明細書で使用する場合、用語「吸着剤」は、吸着剤特性を示さない一つまたは複数の添加材とのブレンド、混合物、複合材料、または化合物中に吸着材を含む任意の組成物または複合材料を意味する。一例として、吸着剤の一実施形態は、熱伝導性ファイバーと混合された活性炭吸着材を含む。

【0055】

本明細書で使用する場合、用語「炭素質材料」は、熱的に活性化も化学的に活性化もされていない炭素を含む材料を意味する。炭素質材料は、機械的処理、熱処理、または化学的に処理されている場合があり、弱い吸着特性を有することができることさえあるが、炭素質材料は、材料、例えば活性炭に期待されるほどの大量には化合物を吸着しない。炭素質材料の例としては、瀝青炭、亜瀝青炭、亜炭、無煙炭、木材、ウッドチップ、おがくず、泥炭、ナッツ殻、ピット、ココナッツ殻、パパスヤシ、マカダミアナッツ、デンデナッツ、ピーチピット、チェリーピット、オリーブピット、クルミ殻、木材、リグニン、ポリマー、窒素含有ポリマー、樹脂、石油ピッチ、パガス、もみ殻、トウモロコシの皮、小麦の外皮ともみ殻、グラフェン、カーボンナノチューブ、またはポリマー繊維が挙げられるが、これらに限定されない。

40

50

## 【 0 0 5 6 】

本明細書で使用する場合、用語「消毒副生成物」は、水中に存在する有機物質と無機物質との間の化学反応の結果として形成される化合物、および消毒プロセス中に使用される化合物、または水中に存在する有機物質と無機物質への紫外線照射の結果として形成される化合物を意味する。消毒副生成物の例としては、塩素、クロラミン、クロロホルム、トリハロメタン、ハロ酢酸、および過酸化水素のうちの一つまたは複数が挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

本明細書で使用する場合、用語「マクロポア」は、直径が約 5 0 n m を超える吸着剤内の細孔を意味する。

## 【 0 0 5 8 】

本明細書で使用する場合、用語「メソポア」は、直径が約 2 n m ~ 約 5 0 n m の吸着剤内の細孔を意味する。

## 【 0 0 5 9 】

本明細書で使用する場合、用語「マイクロ細孔」は、直径が約 2 n m 未満の吸着剤内の細孔を意味する。

## 【 0 0 6 0 】

本明細書で使用する場合、「クロラミン」は、モノ - クロラミン (  $\text{NH}_2\text{Cl}$  )、ジ - クロラミン (  $\text{NHCl}_2$  )、またはトリ - クロラミン (  $\text{NCl}_3$  ) のうちの一つまたは複数を意味する。

## 【 0 0 6 1 】

本明細書で使用する場合、「ヨウ素価」は、重量測定ヨウ素価または体積測定ヨウ素価のいずれかを指す。ヨウ素価は、正規化された量の吸着剤または吸着材の表面上に吸着されたヨウ素の平衡質量の尺度である。ヨウ素価は、吸着剤または吸着材の表面積および空隙率の尺度である。

## 【 0 0 6 2 】

本明細書で使用する場合、「重量測定ヨウ素価」は、業界標準試験 A S T M D 4 6 0 7 - 1 4 によって測定される、炭素質材料から形成される吸着剤または吸着材の特性を意味する。重量測定ヨウ素価は、吸着剤または吸着材の質量当たり吸着されたヨウ素の質量の単位で報告される。

## 【 0 0 6 3 】

本明細書で使用する場合、用語「体積測定」は、吸着材の特性と共に使用される場合、その特性の重量測定値に吸着剤または吸着材の見掛け密度を乗じた積を意味する。一例として本明細書で使用する場合、「体積測定ヨウ素価」は、吸着剤または吸着材の重量測定ヨウ素価と見掛け密度との積を意味する。吸着剤または吸着材の見掛け密度は、業界標準試験 A S T M D 2 8 5 4 - 0 9 ( 2 0 1 9 年 ) により得られる。重量測定ヨウ素価は、前の段落に記載の意味を有する。体積測定ヨウ素価は、吸着剤または吸着材の体積当たり吸着されるヨウ素の質量の単位で報告される。

## 【 0 0 6 4 】

本明細書に記載の吸着剤または吸着材は、クロロホルムおよび他の類似の揮発性有機化合物 (  $\text{VOC}$  ) を、流体、例えば水から除去するのに有用である。 $\text{VOC}$  は、スチレン、アラクロール、アトラジン、ベンゼン、カルボフラン、四塩化炭素、クロロベンゼン、クロロピクリン、2, 4 - ジクロロフェノキシ酢酸 ( 2, 4 - D )、ジブロモクロロプロパン (  $\text{DBCP}$  )、o - ジクロロベンゼン、p - ジクロロベンゼン、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1 - ジクロロエチレン、cis - 1, 2 - ジクロロエチレン、trans - 1, 2 - ジクロロエチレン、1, 2 - ジクロロプロパン、cis - 1, 3 - ジクロロプロピレン、ジノセブ、エンドリン、エチルベンゼン、二臭化エチレン (  $\text{EDB}$  )、ブロモクロロアセトニトリル、ジブromoアセトニトリル、ジクロロアセトニトリル、およびトリクロロアセトニトリルを含むハロアセトニトリル (  $\text{HAN}$  )、1, 1 - ジクロロ - 2 - プロパノン、および 1, 1, 1 - トリクロロ - 2 - プロパノンを含むハロケトン (  $\text{HK}$  )、ヘプタクロル (  $\text{H - 34}$ 、 $\text{Heptox}$  )、ヘプタクロルエポキシド、ヘキサクロロブタジエン

10

20

30

40

50

、ヘキサクロロシクロペンタジエン、リンダイン、メトキシクロル、ペンタクロロフェノール、シマジン、スチレン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、トルエン、2, 4, 5-TP (シルベックス)、トリプロモ酢酸、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、プロモホルム、プロモジクロロメタン、クロロジプロモメタンを含むトリハロメタン、またはキシレン、のうちの一つまたは複数を含むが、これらに限定されない。飲料水の分野に関連するVOCは業界で公知であり、例えば、2019年5月6日に規格に指定されたNSF/ANSI 53-2019に記載されており、これは参照によりその全体が組み込まれる。場合によっては、吸着剤または吸着材によるVOCの除去は、個々のVOC種自体の除去によって測定される。別の実施形態では、吸着剤または吸着材によるVOCの除去は、サロゲート化合物の除去によって測定される。サロゲートは、目的の検体に化学組成が類似しており、調製および分析の前に試料に存在する化合物である。例えば、クロロホルムは、この段落の化合物のサロゲートの一例である。

10

#### 【0065】

本明細書に記載の吸着剤または吸着材はまた、水または他の流体、例えばペルフルオロアルキルおよびポリフルオロアルキル物質(PFAS)から他の汚染物質を除去するために有用である。PFAS化合物は、ペルフルオロオクタン酸(PFOA)、ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)、ならびにGENXプロセスにより生成される化合物、例えば2, 3, 3, 3, -テトラフルオロ-2-(ヘプタフルオロプロポキシ)プロパノエートおよびヘプタフルオロプロピル1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、のうちの一つまたは複数を含む。

20

#### 【0066】

吸着剤または吸着材はまた、水または他の流体からの多種多様な出現する汚染物質を除去するのに有用である。そのような出現する汚染物質は、メプロバメート、フェニトイン、アテノロール、カルバマゼピン、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート(TCEP)、トリス(1-クロロ-2-プロピル)ホスフェート(TCPP)、N,N-ジエチル-メタ-トルアミド(DEET)、メトラクロル、トリメトプリム、イブプロフェン、ナプロキセン、エストロン、ビスフェノールA、リニユロン、またはノニルフェノール、のうちの一つまたは複数を含む。飲料水の分野に関連する出現する汚染物質は、業界で公知であり、例えば、2017年1月12日に規格に指定されたNSF/ANSI 401-2017に記載されており、参照によりその全体が組み込まれる。場合によっては、吸着剤または吸着材による、出現する化合物の除去は、個々の出現する汚染物質種自体の除去によって測定される。

30

#### 【0067】

本開示のプロセス全体10の一実施形態を図1に示す。図1では、炭素質材料が供給され20、その後、炭素質材料を活性化して30、前駆体活性炭を形成する。必要に応じて前駆体活性炭は酸化され40、これはいくつかの実施形態では酸化40が実施されるが、特定の他の実施形態では酸化40が実施されないことを意味する。酸化40の後、前駆体活性炭はドーブされ50、これにより、前駆体活性炭に一定量の鉄ドーパントおよび窒素ドーパントが付与され、それによってドーブされた前駆体活性炭が生成される。次に、ドーブされた前駆体活性炭を、特定の温度下で、かつ特定の雰囲気下で加熱することによって仮焼し60、細孔構造を実質的に変化させない、およびドーブされた前駆体活性炭を実質的に酸化も活性化もさせないように、不活性雰囲気中で冷却する70。仮焼60および冷却70の完了により、本開示の吸着材が生成される。

40

#### 【0068】

##### 炭素質材料の処理

本開示は、最終吸着剤の前駆体である一つまたは複数の炭素質材料を提供する。炭素質材料は、機械的処理、熱処理、または化学的に処理されている場合があり、弱い吸着特性を有することができることさえあるが、炭素質材料は、材料、例えば活性炭に期待される

50

ほどの大量には化合物を吸着しない。さらに、炭素質材料は、機械的処理、熱処理、または化学的処理されている場合があるが、それらは炭素を活性化する方法で処理されていない。炭素質材料の例としては、瀝青炭、亜瀝青炭、亜炭、無煙炭、木材、ウッドチップ、おがくず、泥炭、ナッツ殻、ピット、ココナッツ殻、パパスヤシ、マカダミアナッツ、デンドナッツ、ピーチピット、チェリーピット、オリーブピット、クルミ殻、木材、リグニン、ポリマー、窒素含有ポリマー、樹脂、石油ピッチ、バガス、もみ殻、トウモロコシの皮、小麦の外皮ともみ殻、グラフェン、カーボンナノチューブ、またはポリマー繊維が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0069】

いくつかの実施形態では、炭素質材料はココナッツである。ココナッツが活性炭を形成するために活性化される場合、それがクロロホルムおよび他の有機化合物の優れた吸着作用を有するので、ココナッツ炭素質材料は特に有用である。

10

#### 【0070】

炭素質材料が供給された後、それは処理される。いくつかの処理工程は限定されない。限定されないこれらの工程は、炭素質材料の種類および最終活性炭の所望の形態にも依存し、工程は、炭素質材料を熱分解して木炭を形成する工程、木炭を粉砕する工程、バインダーを微粉炭と混合する工程、微粉炭とバインダーをブリケッティングする工程、ブリケットを粉砕する工程、粉砕されたブリケットの大きさを調整する工程、および大きさを調整されたブリケットもしくはブリケット自体を焼いて、炭化させる、硬化させる、またはバインダーを除去する工程、のうちの一つまたは複数を含む。しかし、すべての場合において、焼成ブリケットまたは大きさを調整された粒子の形態の炭素質材料は、熱的に活性化されるか、化学的に活性化されるか、または熱的および化学的に活性化される。熱活性化は、水、酸素、および二酸化炭素のうちの一つまたは複数の存在下で、焼いたブリケットまたは大きさを調整された粒子を加熱することによって実施される。化学的活性化は、強酸、強塩基、または塩の存在下で焼いたブリケットまたは大きさを調整された粒子を含浸させることによって行われる。

20

#### 【0071】

炭素質材料を処理した結果、活性炭が形成される。本明細書に記載のように、この活性炭は、後の開示が、その性能をさらに改善するために前駆体活性炭に適用される追加のステップを説明するため、「前駆体活性炭」と呼ばれる。前駆体活性炭の性能は、含まれる一つまたは複数の炭素質材料の種類および量、化学的または熱活性化を含む活性化の種類、ならびにそれによって前駆体活性炭を形成するために炭素質材料に付与される活性化のレベル、を含むいくつかの要因に依存する。前駆体活性炭の性能はまた、他の処理工程、例えば、再凝集された炭素質材料粒子の粉砕および大きさの調整、残留バインダーのレベル、ならびに前駆体活性炭の最終サイズにより影響を受ける。

30

#### 【0072】

すべての実施形態では、前駆体活性炭は、上に概説した工程の他には個別に処理も酸化もされない。したがって、異なる消毒副生成物または他の汚染種に対する吸着能力は、実質的に、前駆体活性炭自体の吸着能力が維持されるためであり、触媒効果に特には依存しない。いくつかの実施形態では、前駆体活性炭は、クロロホルム、VOC、PFAS、および前駆体活性炭の内部細孔構造により出現する汚染物質の吸着を含む、実質的にすべての有機化合物の吸着能力を保持する。

40

#### 【0073】

##### 前駆体活性炭の酸化

本開示は、前駆体活性炭の任意の酸化を企図する。いくつかの実施形態では、前駆体活性炭は、活性化された後、酸化される。別の実施形態では、前駆体活性炭は、活性化された後、酸化されない。前駆体活性炭の酸化は、前駆体活性炭が、活性炭の表面上に酸素種または複合体を付与するのに十分な温度で酸素分子に曝露されることを意味する。酸化は、前駆体活性炭の細孔構造の実質的な改質を企図しない。

#### 【0074】

50

例えば、いくつかの実施形態では、酸化は、原料を酸素含有環境に曝露し、原料を約 150 ~ 約 1050 の温度に加熱することによって実行される。酸化の温度は、約 150 ~ 約 250、約 250 ~ 約 350、約 350 ~ 約 450、約 450 ~ 約 550、約 550 ~ 約 650、約 650 ~ 約 750、または約 750 ~ 約 850、またはそれらの開示されたエンドポイントのいずれか、もしくは上記の範囲もしくはそれらの範囲内の値のいずれかの組み合わせで構成される範囲であってもよい。別の実施形態では、酸素含有環境は、大気、酸素ガス ( $O_2$ )、酸素プラズマ、過酸化水素 ( $H_2O_2$ )、オゾン ( $O_3$ )、亜酸化窒素 ( $N_2O$ )、または二酸化炭素 ( $CO_2$ ) のうちの一つまたは複数である。

#### 【0075】

いくつかの実施形態では、酸素含有環境は乾燥しており、水分を含まない、または測定可能な水分を実質的に含まない。酸化温度および酸化剤および酸化プロセスの選択は、前駆体活性炭の細孔構造を実質的には改質しない。したがって、より酸化する酸素含有環境が選択される場合、さらなる活性化が生じる可能性を低減するために、温度を下げなければならない。あるいは、より高い温度が選択される場合、さらなる活性化が生じる可能性を低減するために、酸化性の低い酸素含有環境を選択しなければならない。

#### 【0076】

酸化はまた、電気化学的に達成されることができる。炭素は、室温で水分の有無にかかわらず空気の存在下でゆっくりと酸化し、この酸化はゆっくりではあるが、最終的には酸化された炭素前駆体を生成するのに十分であることに留意されたい。あるいは、炭素は、過酸化水素、オゾン、塩素、過硫酸塩、過炭酸塩、酸化性酸、例えば硝酸、空気、純酸素、または約 100 未満の温度で液相もしくは気相の任意の組み合わせを用いて、非熱プロセスにおいて酸化されてもよい。いくつかの実施形態では、酸化工程は省略され、すなわち、吸着剤供給材料は、通常の条件下で室温で自然に発生する上記の遅い酸化よりも速い任意の工程によって酸化されることはない。

#### 【0077】

##### Fe - N ドーピング

前駆体活性炭が調製され、必要に応じて酸化された後、前駆体活性炭は、鉄 - 窒素 (Fe - N) 化合物でドーピングすることによってさらに処理される。Fe - N を用いたドーピングは、前駆体活性炭の表面上に Fe - N 複合体を付与し、それによって消毒副生成物を触媒する働きをする。ドーピングは、前駆体活性炭を少なくとも一つの鉄源および少なくとも一つの窒素源と接触させることによって達成される。あるいは、ドーピングは、前駆体活性炭を、鉄源および窒素源の両方として機能する単一の化合物と接触させることによって達成される。

#### 【0078】

鉄源、窒素源、または、鉄と窒素の単一源は、塩化鉄 (III) 六水和物 ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )、塩化鉄 (II) 四水和物 ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ )、硫酸鉄 (III) アンモニウム十二水和物 ( $NH_4Fe(SO_4) \cdot 12H_2O$ )、硫酸鉄 (II) 七水和物 ( $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ )、シュウ酸鉄 (III) アンモニウム三水和物 ( $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ )、ヘキサシアノ鉄 (II) 酸アンモニウム水和物 ( $(NH_4)_4[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ )、クエン酸アンモニウム鉄 (III) ( $(NH_4)_5[Fe(C_6H_4O_7)_2]$ )、フェロシアン化ナトリウム十水和物 ( $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$ )、シュウ酸第二鉄ナトリウム ( $Na_3Fe(C_2O_4)_3$ )、フェロシアン化カリウム三水和物 ( $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ )、フェリシアン化カリウム ( $K_3[Fe(CN)_6]$ )、シュウ酸第一鉄カリウム ( $K_2[Fe(C_2O_4)_2]$ )、酢酸鉄 (II) 四水和物 ( $CH_3COO)_2Fe \cdot 4H_2O$ )、乳酸鉄二水和物、乳酸鉄三水和物、尿素 ( $CO(NH_2)_2$ )、ジシアンジアミド (DCD)、それらの混合物、それらの化合物、またはそれらの組み合わせ、のうちの一つまたは複数を含むが、これらに限定されない。上記の化合物の各々は、含水または無水形態で供給されることができることがさらに企図される。いくつかの実施形態では、鉄源、窒素源、または

10

20

30

40

50

鉄と窒素の単一源は、水溶液の一部として供給される。FeCl<sub>3</sub>およびFeCl<sub>2</sub>を含む無水鉄塩前駆体は、ドーピングプロセスのFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>OおよびFeCl<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを含む水和対応物に類似していることに留意されたい。

【0079】

窒素源または鉄と窒素の単一源の上記の説明は、いくつかの列挙された化合物を含むが、窒素源または鉄と窒素の単一源はそれらに限定されない。特に、出願人らは、-3の酸化状態を有する窒素化合物が優れた性能をもたらすことを見出した。したがって、いくつかの実施形態では、窒素源は、窒素源が-3の酸化状態を有する限り、限定されない。

【0080】

ドーピングプロセスは限定されない。いくつかの実施形態では、ドーピングは一段階で実施される。一段階プロセスでは、前駆体活性炭をそれを単一の溶液と接触させることによって処理し、その単一の溶液は鉄化合物および窒素化合物の両方を含むか、または単一の溶液は鉄と窒素の単一源を含む。例えば、一実施形態では、ドーピングは、前駆体活性炭を、塩化鉄(III)六水和物および尿素を含む水溶液と接触させることによって、一段階で実施される。別の実施形態では、ドーピングは、前駆体活性炭を、塩化鉄(III)六水和物およびジシアンジアミドを含む水溶液と接触させることによって、一段階で実施される。

10

【0081】

前駆体活性炭をドーピングする一段階プロセスでは、ドーピングされる鉄化合物の量および窒素化合物の量は、溶液中の鉄化合物の濃度を変化させること、溶液中の窒素濃度を変化させること、溶液が前駆体活性炭に接触する時間の長さを変化させること、または溶液の温度を変化させること、のうちの一つまたは複数によって制御されることができる。

20

【0082】

ドーピングが一段階プロセスの溶液で達成された後、前駆体活性炭を乾燥して水または他の溶媒を除去し、それによって鉄および窒素化合物を前駆体活性炭上に残存させる。乾燥プロセスは限定されず、約100 ~ 約150 で最大2時間、空気中で乾燥することによって実施される。

【0083】

一段階プロセスの後に、得られたドーピングおよび乾燥された前駆体活性炭は、様々な量の鉄および窒素を含む。例えば、乾燥前駆体活性炭基準で測定する場合に添加される鉄の量は、約0.1重量%、約0.2重量%、約0.3重量%、約0.4重量%、約0.5重量%、約0.6重量%、約0.7重量%、約0.8重量%、約0.9重量%、約1.0重量%、約1.1重量%、約1.2重量%、約1.3重量%、約1.4重量%、約1.5重量%、約1.6重量%、約1.7重量%、約1.8重量%、約1.9重量%、約2.0重量%、約2.1重量%、約2.2重量%、約2.3重量%、約2.4重量%、約2.5重量%、約2.6重量%、約2.7重量%、約2.8重量%、約2.9重量%、約3.0重量%、約3.1重量%、約3.2重量%、約3.3重量%、約3.4重量%、約3.5重量%、約3.6重量%、約3.7重量%、約3.8重量%、約3.9重量%、約4.0重量%、約4.1重量%、約4.2重量%、約4.3重量%、約4.4重量%、約4.5重量%、または上記の値のうちの一つまたは複数をエンドポイントとして含む任意の範囲である。乾燥前駆体活性炭基準で測定する場合の窒素の量は、約1.5重量%、約2.0重量%、約2.2重量%、約2.5重量%、約3.0重量%、約3.5重量%、約4.0重量%、約4.5重量%、約5.0重量%、約5.5重量%、約6.0重量%、約6.5重量%、約7.0重量%、約7.5重量%、約8.0重量%、約8.3重量%、約8.5重量%、約9.0重量%、約9.5重量%、約10.0重量%、約10.5重量%、約11.0重量%、約11.5重量%、約12.0重量%、約12.5重量%、約13.0重量%、約13.5重量%、約14.0重量%、約14.5重量%、約15.0重量%、約15.5重量%、約16.0重量%、約16.5重量%、約16.7重量%、約17.0重量%、約17.5重量%、約18.0重量%、約18.5重量%、約19.0重量%、約19.5重量%、約20.0重量%、または上記の値のうちの一つまたは複

30

40

50

数をエンドポイントとして含む任意の範囲である。

【0084】

図2は、一段階構成のドーピングプロセス50の一実施形態を示す。ドーピングプロセス50では、ボックス51によって示されるが、前駆体活性炭は鉄源および窒素源を含む水溶液と接触する。次に、接触させた前駆体活性炭を乾燥する52。乾燥後、ドーピングされた前駆体活性炭は、仮焼の準備が整う。

【0085】

一段階プロセスの別の実施形態では、前駆体活性炭が供給され、その後、溶解尿素および塩化鉄(III)六水和物ドーパントを含む水溶液が噴霧される。次に、前駆体活性炭は、所定期間放置される。放置後、前駆体活性炭を所定期間、所定温度で乾燥する。一例として、水溶液により、約12.1重量%のNおよび約0.19重量%のFeが添加され、それぞれは乾燥前駆体活性炭の重量に対して測定された。さらに、放置時間は、約40分、約50分、約60分、約70分、または約80分とすることができる。乾燥は、約100の温度で約4時間実施されるが、乾燥は限定されず、これらの時間および温度は変化させることができる。乾燥工程が完了すると、ドーピングされた前駆体活性炭は仮焼の準備が整う。

10

【0086】

別の実施形態では、ドーピングは二段階で実施される。二段階プロセスでは、前駆体活性炭は、第一に、それを鉄を含む溶液と接触させ、必要に応じて鉄を含む前駆体活性炭を乾燥させ、第二に、鉄を含む前駆体活性炭を窒素を含む溶液と接触させ、鉄および窒素を含む前駆体活性炭を乾燥させて処理される。このような一実施形態では、ドーピングは、第一に、前駆体活性炭を溶解した塩化鉄(III)六水和物を含む水溶液と接触させ、第二に、前駆体活性炭を尿素の水溶液と接触させることによる二段階で行われる。別の実施形態では、二段階ドーピングは、第一に、前駆体活性炭を溶解した塩化鉄(III)六水和物の水溶液と接触させ、第二に、前駆体活性炭をジシアンジアミドの水溶液と接触させることによって行われる。

20

【0087】

前駆体活性炭をドーピングする二段階プロセスでは、ドーピングされる鉄化合物の量および窒素化合物の量は、溶液中の鉄化合物の濃度を変化させること、溶液中の窒素濃度の濃度を変化させること、鉄を含む溶液もしくは窒素を含む溶液のうちの一つもしくは複数、前駆体活性炭と接触する時間の長さを変化させること、または鉄を含む溶液もしくは窒素を含む溶液のうちの一つもしくは複数の温度を変化させること、のうちの一つまたは複数によって制御されることができる。

30

【0088】

二段階プロセスの後に、得られたドーピングおよび乾燥された前駆体活性炭は、特定の量の鉄および窒素を含む。例えば、乾燥前駆体活性炭基準で測定する場合の鉄の量は、約0.05重量%、約0.10重量%、約0.19重量%、約0.20重量%、約0.25重量%、約0.30重量%、約0.35重量%、約0.40重量%、約0.45重量%、約0.50重量%、約0.6重量%、約0.7重量%、約0.8重量%、約0.9重量%、約1.0重量%、約1.1重量%、約1.2重量%、約1.3重量%、約1.4重量%、約1.5重量%、約1.6重量%、約1.7重量%、約1.8重量%、約1.9重量%、約2.0重量%、または上記の値のうちの一つまたは複数をエンドポイントとして含む任意の範囲である。乾燥前駆体活性炭基準で測定する場合の窒素の量は、約1.5重量%、約2.0重量%、約2.2重量%、約2.5重量%、約3.0重量%、約3.5重量%、約4.0重量%、約4.5重量%、約5.0重量%、約5.5重量%、約6.0重量%、約6.5重量%、約7.0重量%、約7.5重量%、約8.0重量%、約8.3重量%、約8.5重量%、約9.0重量%、約10重量%、約15重量%、約20重量%、約25重量%、約26重量%、約30重量%、約35重量%、または上記の値のうちの一つまたは複数をエンドポイントとして含む任意の範囲である。

40

【0089】

50

図 3 は、二段階構成のドーピングプロセス 50 の一実施形態を示す。ドーピングプロセス 50 では、ボックス 51 によって示されるが、前駆体活性炭は鉄源を含む水溶液と接触する。次に、前駆体活性炭を乾燥する 52。乾燥 52 後、ボックス 53 で示されるが、前駆体活性炭は窒素源を含む水溶液と接触する。窒素源を含む水溶液と接触させた後、前駆体活性炭を乾燥する 54。この第二の乾燥工程の後、ドーブされた前駆体活性炭は、仮焼の準備が整う。

#### 【0090】

一段階および二段階 Fe - N ドーピングプロセスの両方が上に開示されているが、プロセスはそれらに限定されない。例えば、追加のドーパントは、追加の段階において、または前駆体活性炭と接触する任意の溶液の一部として適用されることができる。

10

#### 【0091】

##### 熱処理 / 仮焼

一段階および二段階 Fe - N ドーピングプロセスのうちの一つまたは複数が完了した後、ドーブされた前駆体活性炭は、仮焼とも呼ばれる熱処理の準備が整う。仮焼中、ドーブされた前駆体活性炭を不活性雰囲気存在下で加熱し、ドーブされた前駆体活性炭のさらなる変化が達成する。

#### 【0092】

ドーブされた前駆体活性炭の仮焼温度は限定されない。いくつかの実施形態では、仮焼は、約 400、約 450、約 500、約 550、約 600、約 650、約 700、約 750、約 800、約 850、約 900、約 950、約 1000、約 1050、または上記の値のうちの一つまたは複数をエンドポイントとして含む任意の範囲の温度で行われる。

20

#### 【0093】

仮焼のための不活性雰囲気は、ドーブされた前駆体活性炭の細孔構造を変化させないように、特定の温度でドーブされた前駆体活性炭の実質的な酸化または活性化を全く生じさせない雰囲気である。したがって、多くの実施形態では、雰囲気は、酸素も二酸化炭素も水も含まないか、または雰囲気は、酸化も活性化も生じさせないほど少ない量の酸素、二酸化炭素、もしくは水を含む。仮焼のための雰囲気の例としては、窒素ガス (N<sub>2</sub>)、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン、およびそれらの組み合わせのうちの一つまたは複数挙げられる。

30

#### 【0094】

仮焼が完了した後、仮焼されたドーブされた前駆体活性炭は冷却される。冷却工程中、不活性雰囲気が、仮焼されたドーブされた前駆体活性炭に接触する。いくつかの実施形態では、冷却工程中使用される不活性雰囲気は、仮焼工程中使用される不活性雰囲気と同じである。別の実施形態では、冷却工程中使用される不活性雰囲気は、仮焼工程中使用される不活性雰囲気とは異なる。仮焼されたドーブされた前駆体活性炭を冷却するための雰囲気の例としては、窒素ガス (N<sub>2</sub>)、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン、およびそれらの組み合わせのうちの一つまたは複数挙げられる。仮焼および冷却が完了すると、得られた生成物は吸着材と呼ばれる。

#### 【0095】

いくつかの実施形態では、吸着材は、50メッシュのふるい (約 0.300 mm の穴) 上に留まる大きさの活性炭粒子として定義される、顆粒状活性炭 (GAC) である。別の実施形態では、吸着材は、80メッシュのふるい (約 0.180 mm の穴) を通過する粒子として定義される、粉末状活性炭 (PAC) である。これらの粒子径の範囲は、活性炭吸着材について言及されているが、任意の開示された吸着材が、上記の 50メッシュおよび 80メッシュのふるいサイズによって測定されてもよいことも企図される。さらに別の実施形態では、吸着材は、ペレット化された活性炭である。

40

#### 【0096】

##### 性能測定 / 吸着特性評価

本開示の吸着材の性能は、以下に定義される「クロラミン分解価」(CDN) を含む、

50

様々な方法で測定される。クロラミン分解価は、本開示の吸着材によって流体から除去されることが出来るクロラミンの量を定量化する。CDNの測定は、当該技術分野、例えば、「CHLORAMINE AND CHLORINE REMOVAL MATER AND HOD FOR MAKING THE SAME」と題する、2018年8月15日に公開された米国特許出願公開第2018/0229217号において公知であり、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0097】

CDNは、一次線形速度論的フィッティングの1000を掛けた絶対値であり、時間に対する水中のクロラミン濃度の自然対数に適用され、クロラミンの初期濃度が150分間にわたって減少する。アンモニアが溶液中の塩素と平衡状態にある場合、クロラミンの形態はpHに依存する。クロラミン溶液は塩化アンモニウムを含み、次亜塩素酸ナトリウムと脱イオン水を混合し、pH9.0で300ppmクロラミンの1L溶液を得た。pH値9.0では、平衡に存在するクロラミン種は、分解が最も困難なモノクロラミン形態である。炭酸ナトリウムを使用して溶液を緩衝し、評価中に溶液のpHを維持した。塩素溶液は次亜塩素酸ナトリウムおよび脱イオン水を含み、300ppmの塩素溶液1Lが得られた。300ppmのそれぞれの溶液の1リットルを、20に制御された水浴に配置された三角フラスコに加えた。試料の分析ごとに、(80×325メッシュで大きさを調整された)一定体積2.0mLの活性炭を、攪拌した1Lのクロラミンまたは塩素溶液に添加した。使用した炭素の体積は、ASTM方法D-2854により測定された80×325炭素の見掛け密度から決定された。溶液中の総塩素濃度は、アリコートを取り、次に、標準HACH比色EPA承認メソッド10070を使用して総塩素を分析することにより、150分間にわたって様々な時点で測定された。クロラミンの濃度は、NSF/ANSI-42(2015年)を使用して測定された。

【0098】

吸着材が実験的に分析された後、各吸着材試料の濃度対時間データは、総塩素濃度対時間の自然対数として再プロットされ、一次速度論に従ってデータを線形化する。次に、線形フィッティングがデータに適用され、線形フィッティングの勾配が決定される。総塩素の初期濃度は150分間にわたって減少するため、勾配は常に負である。その結果、勾配の絶対値に1000を掛けた値を使用して、クロラミンおよび塩素の分解(除去)の速度を定量化する。絶対勾配が大きいほど、吸着材が塩素およびクロラミンを除去する効果が高くなる。これらの測定では、(先と同様に1000倍した)一次速度論的実験データの線形フィッティングから生じる勾配は、「クロラミン分解価」またはCDNと呼ばれる。塩素分解の場合、この速度は、CL-DNの「塩素分解価」と呼ばれる。これらの値により、本開示の吸着材または吸着剤によって水から除去されることが出来るクロラミンおよび/または塩素の量が定量化される。

【0099】

CDNの場合、本開示では、約3.0、約3.5、約4.0、約4.5、約5.0、約5.5、約6.0、約6.5、約7.0、約7.5、約8.0、約8.5、約9.0、約9.5、約10.0、約10.5、約11.0、約12.0、約12.5、約13.0、約13.5、約14.0、約14.5、約15.0、約15.5、約16.0、約16.5、約17.0、約17.5、約18.0、約18.5、約19.0、約19.5、約20.0、約20.5、約21.0、約21.5、約22.0、約22.5、約23.0、約23.5、約24.0、約24.5、約25.0、約25.5、約26.0、約26.5、約27.5、約28.0、約28.5、約29.0、約29.5、約30.0、約35.0、約40.0、約45.0、約50.0、約55.0、約60.0、約65.0、約70.0、約75.0、約80.0、約85.0、約90.0、約95.0、約100.0、約105.0、約110.0、約115.0、約120.0、約125.0、約130.0、約135.0、約140.0、約145.0、約150.0、またはこれらの値のうち少なくとも二つをエンドポイントとして含む任意の範囲の値を想定している。あるいは、CDNは、性能範囲の下限としてこれらの数値、例えば、少なくとも約4.0

、少なくとも約 4.5、少なくとも約 5.0、少なくとも約 10.0、少なくとも約 15.0、少なくとも約 20.0、少なくとも約 23.0、少なくとも約 50.0、少なくとも約 75.0、または少なくとも約 100.0 を含む範囲とすることができる。いくつかの実施形態では、クロラミン分解価は、モノ-クロラミンに関して測定される。

#### 【0100】

クロラミンに加えて、本開示は、流体、例えば水性流から塩素を除去するのにも有効である。塩素を除去する仮焼活性炭の能力は上記のように評価されたが、試験溶液は塩化アンモニウムを添加せずに作られ、したがって溶液は 300 ppm の塩素を含む。塩素分析用の吸着材の粒子サイズは、95% が約 325 メッシュであった。しかし、塩素濃度対時間データの分析および対応する一次速度論的勾配は同じままで、このデータの線形フィッティングの勾配は「塩素分解価」または  $Cl-DN$  と呼ばれる。

10

#### 【0101】

クロラミンを除去するための吸着材の性能を決定するために、以下の試験手順を使用した。まず、 $d_{50}$  が約  $8 \mu m$  となるように吸着材試料を粉砕した。ここで粉砕され分離された吸着材試料を、115 で 2 時間乾燥し、デシケーター内で冷却した。さらに、0.5 L の蒸留水当たり 0.225 g の塩化アンモニウムを含む第一の溶液を調製し、その溶液に 0.188 g の炭酸ナトリウム ( $Na_2CO_3$ ) を加える。第二の溶液は、次亜塩素酸ナトリウム ( $NaOCl$ ) の 10% 蒸留水溶液 0.75 mL を 0.5 mL の蒸留水に加えて調製される。第一の溶液および第二の溶液を混合して、標準クロラミン溶液を形成する。

20

#### 【0102】

粉砕および乾燥された吸着材試料を計量し、標準クロラミン溶液 100 mL と共にバイアル容器に入れる。次に、バイアル容器を振とう機で 25 で 2 時間振とうする。振とうが完了した後、炭素および溶液をフィルターで分離し、得られた濾液を分析した。

#### 【0103】

濾液の分析は以下の通りである。第一に、遊離塩素の濃度は、吸光度計 (波長 553 nm) によって測定される。この工程中、9.5 mL の濾液を、0.5 mL の DPD 1 リン酸緩衝液および 0.1 mL の DPD 2 試薬 (N, N - ジエチル - p - フェレンジアミン) 中で攪拌する。第二に、残留塩素の濃度が測定される。この工程中、9.5 mL の濾液を、0.5 mL の DPD 1 溶液および 0.1 g の DPD 2 試薬中で攪拌する。攪拌後、0.1 g の DPD - 3 試薬 (ヨウ化カリウム) を加え、得られた混合物を攪拌する。次に、溶液を 2 分間振とうすることなく静置し、最後に吸光度計 (波長 553 nm) によって測定を行う。クロラミンの濃度は式 1 (式中、A は ppm での残留塩素の濃度であり、B は ppm での遊離塩素の濃度であり、C はクロラミンの濃度である) によって決定される。

30

$$A - B = C$$

(1)

#### 【0104】

上記と同じ手順を使用して、炭素試料の重量を変化させることによって等温線が形成される。これでは、クロラミン吸着量は、吸着材試料の g 当たりの吸着されたクロラミンが mg で決定される。吸着等温線は、以下の一般式 (式中、 $C_1$  は、式 1 に従って得られた生水の濃度であり、 $C_2$  は、式 1 に従って得られた 2 時間後の処理された水の濃度であり、D は、測定された吸着材試料の mg での重量である) によって形成される。

40

$$(C_1 - C_2) \times 0.1 L / D \times 1000 \quad (2)$$

#### 【0105】

吸着等温線から、吸着量は、吸着材の 1 g 当たりの mg クロラミンの単位で決定され、濃度 3 ppm のクロラミン水溶液を用いて測定される。この試験から、値が高いほど吸着材の性能が高いことを示す。

#### 【0106】

揮発性有機化合物 (VOC)、例えばクロロホルムを除去するための吸着材の性能を測定するために、以下の試験手順を使用した。第一に、90% を超える粒子が 330 メッシュスクリーンを通過するように、吸着材試料を粉砕した。ここで粉砕され分離された試料

50

を、115 で2時間乾燥し、デシケーター内で冷却する。さらに、10億分の100 (ppb)のクロロホルム水溶液を調製する。粉碎および乾燥された吸着材試料を計量し、100mLのバイアル容器に入れる。ホールピペットを用いて、100ppbのクロロホルム水溶液を100mL測定し、各バイアル容器に入れる。個々のバイアル容器の各々は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のシートを容器の開口部に置き、PTFEシートのトップ上にブチルカップを配置し、ブチルカップのトップ上にアルミニウムシールを配置し、アルミニウムシール用に特別に設計されたツールを使用して密封を完成することによって密封される。シールは、バイアル容器の材料と組み合わせた場合、内容物クロロホルムが拡散または漏出によって漏れないようにする。

#### 【0107】

バイアル容器を密封した後、振とう器に入れ、25 で2時間振とうする。振とう中、30分ごとにバイアル容器を振とう機から取り出して手で激しく振とうして、吸着材の沈殿を抑制する。ストック溶液中のクロロホルムの濃度を決定するために、クロロホルムおよび水溶液を含むが、試料吸着材をまったく含まない別個の同一のバイアル容器を、同一の方法で調製、計量、および振とうする。

#### 【0108】

振とう終了後、バイアル容器からアルミシールを外し、ブチルカップおよびPTFEシートを容器に残す。次に、マイクロシリンジを使用して、10μLのメタノールを水に添加し、ブチルカップを穿刺する。次に、バイアル容器を25 の恒温槽中で1時間保存する。1時間が終了後、バイアル容器内のヘッドガス0.1mLを、ガスマイクロシリンジを使用して測定し、電子捕獲型検出器 (ECD) ガスクロマトグラフィーに注入して、検量線から残留クロロホルム濃度を測定する。同様に、吸着材試料を含まない別個の同一の容器のクロロホルム濃度も測定される。

#### 【0109】

次に、ストック溶液中のクロロホルムの濃度および残留クロロホルムの濃度からの吸着量を計算し、結果を両対数グラフ上にプロットする。10ppbの平衡濃度で吸着されたクロロホルムの量が読み取られ、吸着されるクロロホルムの量として使用され、その量は、吸着材試料1グラム当たり吸着されるクロロホルムのミリグラム単位 (mg/g) で報告される。量は式1 (式中、Aはクロロホルム濃度 (ppb) であり、Bは残留クロロホルム濃度 (ppb) であり、Cは試料サイズ (g) である) に従って計算される。

$$\text{吸着量 (mg/g)} = (A - B) / (C \times 10000) \quad (3)$$

#### 【0110】

得られた吸着量は、吸着材試料1グラム当たり吸着されるクロロホルムのミリグラム単位 (mg/g) で報告される。この試験から、値が高いほど吸着材の性能が高いことを示す。

#### 【0111】

また、「過酸化物価」とも呼ばれる「過酸化物分解価」も測定される。過酸化物価は体積測定試験であり、つまり、性能が測定され、吸着材の特定の体積に正規化されることを意味する。過酸化物価の試験は当技術分野で周知であり、米国特許第5,470,748号に記載されており、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0112】

過酸化物価の試験の間、吸着材は、まず、吸着剤の少なくとも90重量%、特定のテストでは少なくとも95重量% が325メッシュの米国標準シリーズふるい (44μmの開口サイズ) を通過する細かいメッシュサイズの画分に粉碎される。特定の量の粉碎された吸着材を真空フラスコ (デュワー) に入れ、100mLの脱イオン水を真空フラスコに加える。脱イオン水の添加は、真空フラスコの側面に付着する任意の粉碎された吸着材が、真空フラスコの底部の水本体中に運ばれるように行われる。次に、水性緩衝液の50mLアリコート真空フラスコに加える。水性緩衝液は、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>では0.5モル、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>では0.5モルである。水性緩衝液を加えた後、磁気攪拌棒を真空フラスコに加え、通電して攪拌を開始する。約0.5インチ (1.27cm) を超える深さの渦が

10

20

30

40

50

混合物中に形成され、最適な攪拌棒速度が達成されるまで、攪拌速度を上げた。最適な攪拌棒速度は、攪拌棒速度のさらなる増加が過酸化物の分解時間に大きく影響しないように選択される。

【0113】

過酸化物価の試験中、特定の量の吸着材が緩衝過酸化水素溶液に加えらる。緩衝過酸化水素溶液に添加される吸着材料の量は、その見掛け密度の半分(1/2)に基づく。緩衝溶液では、吸着材の触媒特性により、過酸化物が触媒され、それによって分解される(つまり、過酸化水素は水と酸素ガスに分解する)。

【0114】

過酸化水素の触媒は発熱性である。したがって、吸着材による分解率は、緩衝溶液の温度を測定することによって経時的に概算することができる。本明細書で使用する場合、「過酸化物価」は吸着材試料を含む緩衝溶液が記録された最高温度の75%に達するのに必要な分単位の時間である。過酸化物価の時間がより速く、したがって値が小さいほど、触媒活性が高く、したがってより高性能の吸着材であることを示す。いくつかの実施形態では、分単位で測定される過酸化物分解価は、約2.5、約3.0、約3.5、約4.0、約4.5、約5.0、約5.5、約6.0、約6.5、約7.0、または範囲のエンドポイントとして上記の値のうちの一つ以上から形成される任意の範囲である。いくつかの実施形態では、分単位で測定される過酸化物分解価は、約10、約15、約20、約25、約30、約35、約40、約45、または範囲のエンドポイントとして上記の値のうちの一つ以上から形成される任意の範囲である。

【0115】

CDNおよびC1-DNのそれぞれが吸着材の触媒活性の尺度であるという点で、過酸化物価は、CDNおよびC1-DNに関連し、ある程度の相関関係がある。しかし、それぞれが吸着材の触媒活性の異なる側面を表しているため、相関関係は必ずしも正確ではない。さらに、触媒活性は触媒される化合物に対してのみ有用であるが、他の化合物は流体の流れから効果的に除去するために吸着されなければならない。したがって、優れた吸着材は、CDN、C1-DN、過酸化物価、および吸着試験のうちの一つまたは複数で優れた性能を有し、そのため、流体の流れから広範囲の化合物を効果的に除去できる。

【0116】

流体処理

別の実施形態は、上記の塩素およびクロラミン分解吸着材を使用することによって流体、例えば水を浄化するための方法を対象とする。一実施形態では、流体は、吸着材床上に流体を流すこと、吸着材を備えるフィルター上に流体を導入すること、流体を保持するための容器内に吸着材を入れること等によって処理される。いくつかの実施形態では、上記の工程は、並行して、またはその後、連続して組み合わせられる。いくつかの実施形態では、流体は水である。さらに別の実施形態では、流体は、ヒト、植物、動物、または海洋生物が消費するための水である。いくつかの実施形態では、流体は液状である。

【0117】

別の実施形態では、流体を浄化する方法は追加の工程を含む。例えば、いくつかの実施形態では、浄化方法は、微粒子を除去するために吸着材と接触させる前、後、または前後の両方で、例えばスクリーンまたはサンドフィルターを使用して流体を濾過する工程を含む。別の実施形態では、方法は、生物的汚染物質、例えば細菌または他の微生物を除去するために水を消毒する工程を含み、いくつかの実施形態では、方法は、消毒剤を流体中に入れる工程、または流体に紫外線を照射する工程を含む。さらに別の実施形態では、方法は、流体を浄化する工程、流体のpHを調整する工程等、およびそれらの組み合わせを含む。上記の各々の実施形態では、流体は水であってもよい。

【実施例】

【0118】

以下の実験例は、特定の実施形態をよりよく説明することを意図しており、開示を限定することを意図していない。

10

20

30

40

50

## 【0119】

## 二段階プロセスの実施例

ココナッツ炭素質材料が供給され、処理され、活性化された。得られたココナッツ活性炭は、製品名GW-H、GWまたはGW-THMで株式会社クラレから入手可能であり、前駆体活性炭と呼ばれる。ココナッツ活性炭は、顆粒状活性炭であり、 $10 \times 30$ 、 $18 \times 42$ 、および $30 \times 60$ のサイズで試験される。活性炭は酸化された。酸化後、酸化された前駆体活性炭に鉄および窒素をドーピングするために、二段階ドーピングプロセスが使用された。

## 【0120】

第一段階では、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ の水溶液が前駆体活性炭と接触し、乾燥前駆体活性炭基準で0.19重量%のFeを得る。水溶液が前駆体活性炭と15時間接触した後、前駆体活性炭は第一の乾燥工程で乾燥される。第一の乾燥工程の後、尿素の水溶液を活性炭と接触させて、乾燥前駆体活性炭基準で12.1重量%のNを得る。次に、前駆体活性炭を第二の乾燥工程で乾燥させ、それによりドーピングされた前駆体活性炭を製造する。

10

## 【0121】

ドーピングされた前駆体活性炭は仮焼される。仮焼中、ドーピングされた前駆体活性炭は、純粋な $N_2$ 雰囲気下で1時間、 $950$  に加熱される。仮焼工程は、ドーピング工程中に前駆体活性炭に適用されたFeおよびNドーパントを含む、ドーピングされた前駆体活性炭の追加の処理を提供する。二段階プロセスの結果は、実施例42、47、および56～59に示される。

20

## 【0122】

## 一段階プロセスの実施例

ココナッツ炭素質材料が供給され、処理され、活性化された。得られたココナッツ活性炭は、製品名OLCでCalgon Carbon Corporationから入手可能であり、前駆体活性炭と呼ばれる。ココナッツ活性炭は、顆粒状活性炭であり、 $12 \times 40$ のサイズで試験される。前駆体活性炭は、一部の試験では酸化されるが、他の試験では酸化されない。前駆体活性炭を供給し、場合によっては任意の酸化工程を行った後、前駆体活性炭にFeおよびNをドーピングする準備が整う。

## 【0123】

FeおよびNドーピングの間、一段階ドーピングプロセスが実施される。一段階ドーピングプロセスは、酸化されたまたは酸化されていない前駆体活性炭に鉄および窒素をドーピングする。一段階ドーピングプロセス中、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  FeおよびDCDの両方を含む水溶液が、酸化されたまたは酸化されていない前駆体活性炭と接触して、乾燥前駆体活性炭基準で測定して、炭素上に0.5重量%～1.0重量%のFeおよび2.2重量%～8.3重量%のNを得る。水溶液は、 $25$  で最大30分間、前駆体活性炭と接触する。水溶液が前駆体活性炭と接触した後、前駆体活性炭を乾燥させてそれによりドーピングされた前駆体活性炭を製造する。

30

## 【0124】

ドーピングされた前駆体活性炭は仮焼される。仮焼中、ドーピングされた前駆体活性炭は、純粋な $N_2$ 雰囲気下で加熱される。実施例1～36で行われる仮焼工程に関して、前駆体活性炭が酸化されていない場合、ドーピングされた前駆体活性炭を $500$  に加熱して、ドーピングされた前駆体活性炭を仮焼する。あるいは、実施例1～36の前駆体活性炭が酸化されている場合、ドーピングされた前駆体活性炭は、 $500$  または $950$  の温度に加熱される。純粋な $N_2$ 雰囲気下での仮焼は1時間行われる。実施例1～36では、CDN値125.6を得た実施例17に示されるように、酸化され、 $500$  で仮焼される前駆体活性炭を選択することによって、最良のクロラミン性能が得られた。実施例1～36および比較例1～16、22～25、34～37、39、および40の性能試験の結果も定量化される。

40

## 【0125】

## 実験結果

50

実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 10 の処理および実験結果を表 1 に示す。実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 10 のそれぞれにおいて、前駆体活性炭は酸化されていない。実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 10 は、一段階プロセスでドーブされた。実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 10 の全てにおいて、あらゆる添加される鉄は、塩化第二鉄六水和物を含む水溶液によって行われる。実施例または比較例に 0 . 0 重量%の Fe が添加されている場合、試料は、塩化第二鉄六水和物または他の鉄源を含む水溶液と接触しなかった。仮焼は、常に N<sub>2</sub> 雰囲気下で行われた。

【 0 1 2 6 】

実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 10 の結果は、ドーブされたこれまで酸化されていない前駆体炭素、約 500 の低い処理温度、およびドーパントとしての FeCl<sub>3</sub> および DC D の選択、の組み合わせにより、吸着材は非常に高い CDN 性能を有する結果となることを示す。例えば、酸化されていない OLC 前駆体炭素を使用する実施例 2 ~ 5 は、これらのパラメーターで処理され、少なくとも約 24 . 2 の CDN 値をもたらし、これは、表 1 の他の試験材料よりも高かった。同様に、酸化されていない GW - THM 前駆体活性炭を使用し、これらのパラメーターで同様に処理された実施例 6 は、22 . 3 の CDN 値をもたらした。実施例 2 ~ 6 の結果は、酸化されていないココナッツ前駆体炭素、塩化鉄六水和物およびジシアンジアミドの水溶液、および 500 より低い処理温度の使用により、高い CDN 値を有する活性炭を生成されることを示している。理論に拘束されることを望むものではないが、開示されたプロセスは、酸化されていない、ココナッツから形成される前駆体活性炭、例えば OLC および GW - THM を含む、多くの前駆体活性炭材料に広く適用可能であると考えられる。

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

実施例	前駆体活性炭(酸化されていない)	N源(水溶液)	添加されたFe(重量%、乾燥前駆体活性炭基準)	添加されたN(重量%、乾燥前駆体活性炭基準)	仮焼温度(°C)	CDN	I <sub>2</sub> (mg/g)	N(重量%、仮焼後)	見かけ密度(g/cm <sup>3</sup> )
実施例1	OLC	DCD	0.1	0.5	500	1.9	1088	1.36	0.507
実施例2	OLC	DCD	0.5	2.2	500	24.2	959	2.01	0.558
実施例3	OLC	DCD	0.9	4.3	500	54.8	858	3.05	0.579
実施例4	OLC	DCD	1.8	8.3	500	61.2	850	4.46	0.532
実施例5	OLC	DCD	3.6	16.7	500	73.6	612	7.45	0.594
実施例6	GW-THM	DCD	0.9	4.3	500	22.3	719	3.65	0.567
実施例7	OLC	DCD	0.9	4.3	950	6.4	796	1.28	0.520
実施例8	OLC	尿素	0.5	2.2	500	1.7			0.519
実施例9	OLC	尿素	0.9	4.3	500	2.3			0.529
実施例10	OLC	尿素	0.9	9.5	500	6.6			0.519
実施例11	OLC	尿素	0.9	4.3	950	5.3			0.523
実施例12	OLC	尿素	0.9	9.5	950	7.4			0.531
比較例1	OLC	なし	0.9	0.0	500	1.8			0.514
比較例2	OLC	DCD	0.0	4.3	500	2.8			0.520
比較例3	OLC	尿素	0.0	4.3	500	1.4			0.518
比較例4	OLC	なし	0.9	0.0	950	2.4			0.495
比較例5	OLC	DCD	0.0	4.3	950	2.7			0.507
比較例6	OLC	尿素	0.0	4.3	950	2.1			0.498
比較例7	OLC	なし	0.0	0.0	仮焼せず	1.1	1125		0.558
比較例8	OLC	なし	0.0	0.0	950	2.5			0.549
比較例9	GW-THM	なし	0.0	0.0	仮焼せず	1.0	1044		0.553
比較例10	GW-THM	なし	0.0	0.0	950	2.2			0.569

10

20

30

## 【 0 1 2 7 】

実施例 1 3 ~ 3 6 および比較例 1 1 ~ 1 8 の結果を表 2 に示し、プロセス条件、CDN、重量測定ヨウ素価、仮焼後に測定したNの量、および吸着材の見掛け密度を詳述する。実施例 1 3 ~ 1 7、2 0 ~ 2 4、および 2 7 ~ 3 4、ならびに比較例 1 1 ~ 1 7 では、前駆体活性炭は O L C であり、前駆体活性炭は酸化されている。実施例 1 3 ~ 3 6 および比較例 1 1 ~ 1 8 のそれぞれについて、添加された鉄(もしあれば)は、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  を含む水溶液によるものである。実施例 1 8 および 1 9 では、前駆体活性炭は G W - T H M であり、前駆体活性炭は酸化され、ドーピングは一段階プロセスによって行われる。実施例 1 3 ~ 3 6 の結果は、前駆体活性炭が酸化され、窒素源が D C D である場合、低温(500)および高温(900)の両方の仮焼が良好なクロラミン性能をもたらすことを示す。実施例 2 7 ~ 3 6 の結果は、前駆体活性炭が酸化され、窒素源が尿素である場合、良好なクロラミン性能のために高温の仮焼が必要であることを示す。実施例 1 4 ~ 3 6 は概ね、比較例 1 1 ~ 1 8 よりも高い CDN 値を有する。

40

50

【表 2】

表2

実施例	前駆体活性炭(酸化されている)	N 源 (水溶液)	添加された Fe(重量%、乾燥前駆体活性炭基準)	添加された N(重量%N、N <sub>2</sub> 雰囲気)	仮焼 温度 (°C、N <sub>2</sub> 雰囲気)	CDN	I <sub>2</sub> (mg/g)	N(仮焼後の重量%)	AD(g/cm <sup>3</sup> )
実施例13	OLC	DCD	0.1	0.5	500	2.8	1030	1.19	0.477
実施例14	OLC	DCD	0.5	2.2	500	28.7	998	1.85	0.484
実施例15	OLC	DCD	0.9	4.3	500	35.3	881	1.90	0.490
実施例16	OLC	DCD	1.8	8.3	500	80.2	907	4.66	0.515
実施例17	OLC	DCD	3.6	16.7	500	125.6	731	8.15	0.561
実施例18	GW-THM	DCD	0.5	2.2	500	16.1	876	2.73	0.551
実施例19	GW-THM	DCD	0.9	4.3	500	48.0	844	3.81	0.565
実施例20	OLC	DCD	0.1	0.5	950	9.0	1111	1.40	0.475
実施例21	OLC	DCD	0.5	2.2	950	28.9	1023	1.72	0.494
実施例22	OLC	DCD	0.9	4.3	950	24.6	911	1.96	0.481
実施例23	OLC	DCD	1.8	8.3	950	19.9	683	1.34	0.497
実施例24	OLC	DCD	3.6	16.7	950	14.1	507	1.13	0.467
実施例25	GW-THM	DCD	0.5	2.2	950	28.6	906	1.90	0.542
実施例26	GW-THM	DCD	0.9	4.3	950	28.8	760	1.71	0.544
実施例27	OLC	尿素	0.1	0.5	950	6.7	1014	1.37	0.479
実施例28	OLC	尿素	0.5	2.2	950	18.0	1028	1.54	0.481
実施例29	OLC	尿素	0.5	2.2	500	3.2	1016	1.80	0.500
実施例30	OLC	尿素	0.9	4.3	500	3.4	999	2.31	0.501
実施例31	OLC	尿素	1.8	8.3	500	7.1	944	3.18	0.499
実施例32	OLC	尿素	0.9	4.3	950	23.9	897	1.63	0.472
実施例33	OLC	尿素	1.8	8.3	950	19.1	744	1.42	0.488
実施例34	OLC	尿素	3.6	16.7	950	15.8	585	1.27	0.496
実施例35	GW-THM	尿素	0.9	4.3	950	17.8	791	1.50	0.526
実施例36	GW-THM	尿素	0.2	14.4	950	23.5			0.535
比較例11	OLC	なし	0.9	0.0	500	1.8			0.503
比較例12	OLC	DCD	0.0	4.3	500	2.7			0.508
比較例13	OLC	尿素	0.0	4.3	500	1.9			0.495
比較例14	OLC	なし	0.9	0.0	950	2.6			0.475
比較例15	OLC	DCD	0.0	4.3	950	3.6			0.502
比較例16	OLC	尿素	0.0	4.3	950	3.6			0.477
比較例17	OLC	なし	0.0	0.0	450	2.0	1019		0.512
比較例18	GW-THM	なし	0.0	0.0	500	4.2	857		0.551

10

20

30

40

## 【 0 1 2 8 】

多くの研究を受けて、前駆体炭素に加えられる鉄および窒素との間にある程度の相互作用があると考えられる。実験の一つのグループでは、二つの一定量の窒素に対して鉄の量を変化させ（熱処理前に炭素に添加された窒素の量は、乾燥前駆体活性炭基準で 4 . 3 重量%または 9 . 5 重量%のいずれかに固定された）、各試料の C D N 性能を測定した。ドーピングは、一段階ドーピングとして実施された。試験の結果を表 4 に示す。例えば、酸化された O L C 前駆体活性炭から調製され、9 5 0 で仮焼される試料。吸着材の総重量に基づいて約 0 . 2 0 重量% ~ 約 0 . 5 0 重量%の鉄が添加される場合、吸着材は、窒素が 9 . 5 重量%のレベルで炭素に添加される場合、添加される鉄の量に応じて約 3 5 . 4

50

～約 40.4 の C D N 値が得られる。しかし、950 で仮焼され 4.3 重量%の N が得られる同じ試料では、吸着材の総重量に対して約 0.20 重量%～約 0.50 重量%の鉄を添加すると、約 24.8～約 28.7 の C D N 値が得られる。鉄と窒素との間の相互作用の全体的な結果が図 5 にプロットされ、酸化されていない O L C 供給原料 ( O L C ) または O L C から調製された酸化された前駆体活性炭 ( O x O L C ) のいずれかを用いて、これに F e - N をドーピングして形成された吸着材の C D N データが要約されている。

#### 【 0 1 2 9 】

性能の概要も提供される。第一に、酸化されたおよび酸化されていない O L C 前駆体活性炭から形成される吸着材の C D N に対して重量測定ヨウ素価をプロットする。これらについて、ドーピングは一段階プロセスで行われた。図 7 A は、ドーピングされた前駆体活性炭が 500 で仮焼される場合のこれらの結果を示し、前駆体活性炭が酸化されていない ( O L C ) または酸化されている ( O x O L C ) 場合に、C D N およびヨウ素価の両方について観察される相対的な差を示す。図 7 B は、950 で仮焼する前に、酸化された前駆体活性炭が鉄およびジシアンジアミドまたは鉄および尿素のいずれかでドーピングされた場合の結果を示す。第二に、窒素のバルク添加が、鉄および窒素のドーピングレベルに対してプロットされる。これは、触媒作用に利用できる窒素の実際の量に及ぼすドーピングの効果の特徴付ける。窒素のバルク添加は、一段階プロセスでドーピングされ、500 で仮焼された酸化されていないおよび酸化されている O L C 前駆体活性炭について図 8 A に示され、C D N で測定された対応する性能が図 8 B に示されている。窒素のバルク添加は、鉄および尿素または鉄およびジシアンジアミドのいずれかを使用して一段階プロセスでドーピングされ、950 で仮焼された、酸化されている O L C 前駆体活性炭について図 8 C に示され、C D N で測定された対応する性能が図 8 D に示されている。

#### 【 0 1 3 0 】

酸化されている G W - T H M についてのこれらの試験において、前駆体活性炭に添加された鉄と窒素との間の相互作用の特徴付ける別の試験も実施された。結果を表 3 に示す。

#### 【 表 3 】

表 3

F e ( 重量% 前駆体活性炭に添加された)	N ( 重量% 前駆体活性炭に添加された)	見掛け密度 ( g / mL )	クロラミン除去性能、重量測定 ( m g / g )	クロラミン除去性能、体積測定 ( m g / mL )
0	12.1	0.514	66	34
0.09	12.1	0.488	139	68
0.19	12.1	0.487	252	123
0.38	12.1	0.508	291	148
0.90	12.1	0.508	251	128

#### 【 0 1 3 1 】

吸着材の C D N、クロラミン除去、およびクロロホルム除去性能を測定するために、別の試験を行った。クロラミン除去およびクロロホルム除去性能は、重量測定 ( 吸着材 1 g あたり除去されるクロラミンの m g ) および体積測定 ( 吸着材 1 mL あたり除去されるクロロホルムの m g ) の両方で測定された。これらの試験では、より多くの化合物が除去されたことを示すので、数字が大きいほど優れている。吸着材の材料特性を表 4 に示す。実施例 37～42 のそれぞれについて、熱処理の仮焼を、N<sub>2</sub> 雰囲気下で 1 時間行った。

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4

実施例	前駆体活性炭	Feドーパント (重量% 添加された)	Nドーパント (重量% 添加された)	仮焼温度 (°C、N <sub>2</sub> 雰囲気)	見かけ密度 g/cm <sup>3</sup>
実施例 37	OLC、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O (Feとして0.90重量%)	DCD (6.4重量%)	500	0.510
実施例 38	OLC、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O (Feとして0.90重量%)	DCD (6.4重量%)	950	0.508
実施例 39	OLC、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O (Feとして0.90重量%)	尿素 (8.8重量%)	950	0.492
実施例 40	OLC、酸化されていない	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O (Feとして0.90重量%)	DCD (6.4重量%)	500	0.553
実施例 41	OLC、酸化されていない	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O (Feとして0.45重量%)	DCD (3.3重量%)	500	0.532
実施例 42	GW-THM、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O (Feとして0.19重量%)	尿素 (2.6重量%)	950	0.535

10

【0132】

表 4 の性能結果を以下の表 5 に示す。表 5 では、CDNの結果は本開示全体を通して詳述されているように測定される。クロラミン除去性能およびクロロホルム除去性能は、重量測定および体積測定の両方に基づいて記載される。クロラミンまたはクロロホルムの除去の重量測定の場合、単位は、水流が接触する吸着材の質量 (g) あたりの水流から除去される化合物の量 (mg) で表される。クロラミンまたはクロロホルムの除去の体積測定の場合、単位は、水流が接触する吸着材の体積 (mL) あたりの水流から除去される化合物の量 (mg) で表される。

20

【表 5】

表 5

実施例	CDN	クロラミン除去性能、重量測定 (mg/g)	クロラミン除去性能、体積測定 (mg/mL)	クロロホルム除去性能、重量測定 (mg/g)	クロロホルム除去性能、体積測定 (mg/mL)
実施例 37	37.8	633	323	0.37	0.19
実施例 38	24.8	259	132	0.63	0.32
実施例 39	17.8	203	100	0.66	0.32
実施例 40	41.5	386	213	0.73	0.40
実施例 41	15.3	159	85	0.88	0.47
実施例 42	23.5	262	140	1.26	0.67

30

【0133】

図 6 は、吸着材試料についての体積測定クロロホルム除去性能 (縦軸) 対体積測定クロラミン除去性能 (横軸) の散布図である。したがって、図 6 において、優れた吸着材は、良好なクロラミン性能および良好なクロロホルム性能の両方を有する材料を表すので、上方および右に移動するプロットの中央にあるものである。これは、除去しなければならないクロラミンを含む液体流には、除去しなければならないクロロホルムも含まれる傾向があるためである。表 6 は、図 6 に現れる吸着材を記載している。

40

【表 6】

表 6

図 6 表示	説明
GW-THM (比較例 18)	(株)クラレから入手可能なココナツ殻系の粒状活性炭。追加処理なし
GW	(株)クラレから入手可能なココナツ殻系の粒状活性炭。追加処理なし
OLC (比較例 17)	Calgon Carbon Corp. から入手可能なココナツ殻系の粒状活性炭。追加処理なし
Aquaguard (登録商標) (比較例 19)	Ingevity, Corp. から入手可能な木材系の粒状活性炭。追加処理なし
PKC (比較例 20)	(株)クラレから入手可能な、低硫黄、低灰分の瀝青炭から調製された、鉄分と窒素分が高い活性炭。追加処理なし
Chiron (登録商標) (比較例 21)	Calgon Carbon Corp. から入手可能な、米国特許第 10,702,853 号に従って製造された石炭系の粒状活性炭。追加処理なし
酸化された-OLC (DCD、500℃) (実施例 37)	Calgon Carbon Corp. から入手可能なココナツ殻系の粒状活性炭。一段階処理
酸化されたOLC (DCD、950℃) (実施例 38)	Calgon Carbon Corp. から入手可能なココナツ殻系の粒状活性炭。一段階処理
酸化されたOLC (尿素、950℃) (実施例 39)	Calgon Carbon Corp. から入手可能なココナツ殻系の粒状活性炭。一段階処理
OLC (DCD、500℃) (実施例 40)	Calgon Carbon Corp. から入手可能なココナツ殻系の粒状活性炭。一段階処理
OLC (1/2DCD、500℃) (実施例 41)	Calgon Carbon Corp. から入手可能なココナツ殻系の粒状活性炭。一段階処理
酸化された-GW-THM (尿素、950℃) (実施例 42)	(株)クラレから入手可能なココナツ殻系の粒状活性炭。二段階処理
酸化された-OLC (尿素、950℃)	Calgon Carbon Corp. から入手可能なココナツ殻系の粒状活性炭。二段階処理。116mg/mL-ACのクロラミン除去。0.44mg/mL-ACのクロロホルム除去

10

20

30

## 【0134】

また、X線光電子分光法(XPS)による試験も実施され、吸着材に存在する窒素の量および種を明らかにした。表7は、XPS技術によって試験された実施例の特徴を示す。表8は、試験した各実施例についてXPSによって検出された各元素の量を原子百分率で示す。

【表 7】

表 7

実施例	前駆体活性炭	Fe-Nドーパント (ドーピング技術)	仮焼温度 (°C)	見掛け密度 (g/mL)	CDN
実施例 43	OLC、酸化されていない	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、DCD (一段階)	500	0.524	48.2
実施例 44	OLC、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、DCD (一段階)	500	0.504	48.5
実施例 45	OLC、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、DCD (一段階)	950	0.488	29.0
実施例 46	OLC、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、尿素 (一段階)	950	0.507	21.4
実施例 47	GW-THM、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、尿素 (二段階)	950	0.535	23.5

40

50

【表 8】

表 8

実施例	C (原子%)	N (原子%)	O (原子%)	Al (原子%)	Si (原子%)	P (原子%)	S (原子%)	Cl (原子%)	Fe (原子%)
実施例 4 3	9 2 . 8	1 . 8	5 . 0	—	0 . 2	—	—	0 . 1	0 . 1
実施例 4 4	9 1 . 1	2 . 1	6 . 4	—	0 . 1	—	—	0 . 1	0 . 1
実施例 4 5	9 5 . 3	0 . 6	4 . 0	—	0 . 1	—	—	—	—
実施例 4 6	9 5 . 2	0 . 6	4 . 1	—	0 . 1	—	—	—	—
実施例 4 7	9 4 . 5	0 . 4	5 . 0	—	0 . 1	—	—	—	—

10

## 【 0 1 3 5 】

X P S 技術はまた、吸着材に存在する窒素原子の種類分析も可能にする。例えば、測定された全窒素のうちの一部の窒素は  $N - (C, H)_3$  である「エッジ窒素」であり、 $399 eV$  の X 線ピークによって示され、測定された全窒素のうち他の窒素は、 $N - (C, H)_4^+$  である「センター窒素」であり、 $401 eV$  の X 線ピークによって示される。理論に拘束されることを望むものではないが、エッジ窒素はセンター窒素に比較してより大きな触媒効果を有し、全窒素のうちのエッジ窒素の量を増やすと、触媒活性の増加によって特定の吸着材の C D N が改善されると考えられる。表 7 は、原子百分率での窒素の総量、エッジ窒素およびセンター窒素のそれぞれの量、ならびに実施例吸着材におけるエッジ窒素およびセンター窒素の総窒素の百分率を詳述する。エッジ窒素は、 $399 eV$  の結合エネルギーを有し、 $N - (C, H)_3$  として存在し、センター窒素は、 $401 eV$  の結合エネルギーを有し、 $N - (C, H)_4^+$  として存在する。

20

【表 9】

表 9

実施例	総 N (原子%)	399 eV における、エッジ窒素 $N - (C, H)_3$ の量 (原子%)	401 eV における、センター窒素 $N - (C, H)_4^+$ の量 (原子%)	エッジ窒素%	センター窒素%
実施例 4 3	1 . 8	1 . 8	—	1 0 0 %	0 %
実施例 4 4	2 . 1	2 . 1	—	1 0 0 %	0 %
実施例 4 5	0 . 6	0 . 3	0 . 3	5 0 %	5 0 %
実施例 4 6	0 . 6	0 . 3	0 . 3	5 0 %	5 0 %
実施例 4 7	0 . 4	0 . 2	0 . 2	5 0 %	5 0 %

30

## 【 0 1 3 6 】

表 7 ~ 9 のデータから、実施例 4 3 および 4 4 t は  $500$  の温度で仮焼され、それぞれが  $100\%$  のエッジ窒素を有し、これは実施例の中で特徴的である。 $950$  で仮焼すると、同量のエッジ窒素およびセンター窒素を有する試料 (実施例 4 5 ~ 4 7) が得られる。理論に拘束されることを望むものではないが、このデータに基づくと、試料の F e - N ドーピングはかなりの量のエッジ窒素を与え、エッジ窒素は炭素の全体的な触媒機能を支援すると思われる。驚くべきことに、表面窒素の絶対総量は、実施例の吸着材のエッジ窒素の比率および量ほど重要ではなかった。

40

## 【 0 1 3 7 】

X P S 技術を用いて、酸素結合の量および種類も測定し、結果を表 1 0 に示す。表 1 0 には、原子百分率での総酸素含有量が、炭素との二重結合に起因する量および炭素との単結合に起因する量とともに示されている。二重結合として存在する酸素の割合も、O の各結合構成の量を総 O 含有量で割ることによって計算される。

50

## 【表 1 0】

表 1 0

実施例	総O (原子%)	O=CとしてのO量 (原子%)	O-CとしてのO量 (原子%)	O=CとしてのO%	O-CとしてのO%
実施例 4 3	4. 9	2. 1	2. 8	4 2. 9	5 7. 1
実施例 4 4	6. 3	3. 0	3. 3	4 7. 6	5 2. 4
実施例 4 5	4. 0	1. 5	2. 5	3 7. 5	6 2. 5
実施例 4 6	4. 1	1. 3	2. 8	3 1. 7	6 8. 3
実施例 4 7	4. 9	1. 7	3. 2	3 4. 7	6 5. 3

10

## 【 0 1 3 8】

試料の代表的なグループについて過酸化物分解価も測定され、それらを活性炭が酸化されている実施例 4 8 ~ 5 1 および活性炭前駆体が酸化されていない実施例 5 2 ~ 5 5 とし表に示す。比較例 2 2 ~ 2 3 は、炭素が酸化されている二つのドーパント Fe または N のうちの一つだけを提供する対照例である。比較例 2 4 ~ 2 5 は、炭素が酸化されていない二つのドーパント Fe または N のうちの一つだけを提供する対照例である。過酸化物分解価について試験された各実施例では、前駆体活性炭は O L C であった。また、各実施例は、N<sub>2</sub> 雰囲気中、9 5 0 で 1 時間仮焼された。過酸化物分解価について試験したいくつかの実施例では処置前に O L C は酸化されていたが、他の実施例では O L C は酸化されていなかった。上記のように、過酸化物価は吸着材試料を含む緩衝溶液が記録された最高温度の 7 5 % に達するのに必要な分単位の時間であるためである。過酸化物価の時間がより速く、したがって値が小さいほど、触媒活性が高く、したがってより高性能の吸着材であることを示す。過酸化物価試験の結果を表 1 1 に示す。

20

30

40

50

【表 1 1】

表 1 1

実施例	前駆体活性炭	Fe-Nドーピング技術 (ドーピング)	見掛け密度 (g/mL)	添加されたFe (重量%、乾燥前駆体活性炭基準)	添加されたN (重量%N、乾燥前駆体活性炭基準)	CDN	過酸化物質(%)
実施例 4 8	OLC、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、尿素 (一段階)	0. 4 9 1	0. 3	9. 5	3 6. 9	3. 4
実施例 4 9	OLC、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、尿素 (一段階)	0. 4 8 8	0. 5	9. 5	4 7. 6	3. 8
実施例 5 0	OLC、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、尿素 (一段階)	0. 4 8 2	1. 0	9. 5	2 6. 8	3. 9
実施例 5 1	OLC、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、尿素 (一段階)	0. 4 8 9	2. 0	9. 5	1 9. 5	5. 5
比較例 2 2	OLC、酸化されている	尿素 (一段階)	0. 4 8 2	0. 0	9. 5	3. 7	4 3. 2
比較例 2 3	OLC、酸化されている	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O (一段階)	0. 4 7 3	0. 5	0. 0	2. 9	6 5. 4
実施例 5 2	OLC、酸化されていない	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、尿素 (一段階)	0. 5 0 5	0. 3	9. 5	1 1. 1	2 0. 7
実施例 5 3	OLC、酸化されていない	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、尿素 (一段階)	0. 5 0 7	0. 5	9. 5	9. 5	1 5. 5
実施例 5 4	OLC、酸化されていない	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、尿素 (一段階)	0. 5 0 0	1. 0	9. 5	6. 9	2 4. 0
実施例 5 5	OLC、酸化されていない	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O、尿素 (一段階)	0. 5 0 8	2. 0	9. 5	6. 5	3 7. 0
比較例 2 4	OLC、酸化されていない	尿素 (一段階)	0. 5 0 3	0. 0	9. 5	2. 6	5 4. 4
比較例 2 5	OLC、酸化されていない	FeCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O (一段階)	0. 4 9 6	0. 5	0. 0	2. 5	2 4 5. 2

10

20

30

## 【 0 1 3 9】

別の材料特性を表 1 2 および 1 3 に示す。これは、測定された微細構造および組成データに対するクロラミン除去性能およびクロロホルム除去性能を詳述する。表 1 2 では、マイクロ細孔体積は、それぞれが約 0 . 3 6 n m ~ 約 0 . 4 6 n m の細孔径を有する試料内の細孔の総推定体積を測定し、これは、Horvath - Kawazoe (HK) 法により 7 7 K における窒素吸着等温曲線を解析することにより得られ、吸着材の重量 (g) あたりのマイクロ細孔の体積 (m L) の単位で報告される。窒素吸着等温線は、日本、大阪の MicrotracBEL Corp. 製の BELSORP - MAX を使用して、7 7 K ( - 1 9 6 . 1 5 ) で測定された。窒素含有量は元素分析によって測定され、重量 % で報告される。見掛け密度は、g / m L で報告される。吸着材の導電率も測定され、S / c m で報告される。クロラミン除去性能およびクロロホルム除去性能は、それぞれ、重量測定および体積測定で報告される。

40

## 【 0 1 4 0】

表 1 2 では、実施例 5 6 ~ 5 9 のそれぞれの前駆体活性炭は、鉄および窒素でドーピングする前に酸化された。実施例 5 6 ~ 5 9 は、一段階ドーピングプロセスによってドーピングされ、鉄源は FeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O であり、窒素源は尿素であった。実施例 3 4 ~ 3

50

7は、N<sub>2</sub>雰囲気下で950℃で仮焼された。

【0141】

表12にも示す通り、実施例40を試験した。実施例40の吸着材は、酸化されていないOLC前駆体活性炭から形成された。前駆体活性炭は、鉄源がFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oであり窒素源がDCDである一段階プロセスで、鉄および窒素でドーピング後、ドーピングされた前駆体活性炭を乾燥し、その後500℃で仮焼した。比較例26~27は、酸化されていない木材系活性炭によって形成された。比較例26~27は、ドーパントとして尿素のみでドーピングされた。比較例26~27は、N<sub>2</sub>雰囲気下で950℃で仮焼された。比較例28は、酸化されたGW-Hによって形成された。比較例28は、ドーパントとしてFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oのみでドーピングされた。比較例28は、N<sub>2</sub>雰囲気下で950℃で仮焼された。表12の比較例は、本開示の処理技術を受けなかったいくつかの木材系活性炭、および瀝青炭系活性炭も含む。

【表12】

表12

実施例	前駆体活性炭 (処理)	見掛け密度 (g/mL)	マイクロ細孔体積 (mL/g)	N含有量 (重量%)	Fe含有量 (mg/kg)	導電率 (S/cm)
実施例56	GW-H (酸化されている、二段階ドーピング、950℃ N <sub>2</sub> 仮焼)	0.424	0.117	1.64	3938	8.51
実施例57	GW-H (酸化されている、二段階ドーピング、900℃ N <sub>2</sub> 仮焼)	0.419	0.114	1.79	2847	6.77
実施例58	GW (酸化されている、二段階ドーピング、950℃ N <sub>2</sub> 仮焼)	0.466	0.134	1.68	2195	8.85
実施例59	GW-THM (酸化されている、二段階ドーピング、950℃ N <sub>2</sub> 仮焼)	0.522	0.132	2.00	3994	9.75
実施例40	OLC (酸化されていない、一段階ドーピング、500℃ N <sub>2</sub> 仮焼)	0.553	0.128	3.22	8758	10.62
比較例26	木材系の水蒸気活性炭	0.128	0.133	1.64	415	7.96
比較例27	BGX 木材系の活性炭	0.261	0.108	2.21	230	7.08
比較例28	GW-H	0.413	0.127	1.14	1747	8.39
比較例29	瀝青炭系の活性炭 (未処理)	0.463	0.099	1.44	1273	10.43

【表13】

表13

実施例	クロロミン除去		クロロホルム除去	
	重量測定 (mg/g)	体積測定 (mg/mL)	重量測定 (mg/g)	体積測定 (mg/mL)
実施例56	310	131	0.77	0.33
実施例57	263	110	0.62	0.26
実施例58	289	135	0.82	0.38
実施例59	276	144	1.37	0.72
実施例40	386	213	0.73	0.40
比較例26	64	8	1.16	0.15
比較例27	115	30	0.62	0.16
比較例28	81	33	1.34	0.55
比較例29	199	92	0.43	0.20

【0142】

異なる鉄源、例えば  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  によって表される塩化第一鉄四水和物の効果を判断するために、さらに実験が行われた。試験は、酸化されたまたは酸化されていない OLC の前駆体活性炭、DCD の窒素源または一段階ドーピングによって添加された尿素、および 500 または 950 における仮焼について行われた。各実施例について、水に溶解した  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  および DCD または尿素の水溶液混合物を添加することにより、乾燥重量基準で 0.9 重量% の Fe が前駆体活性炭に添加され、一段階ドーピングプロセスで適用された。試験結果を表 14 に示す。

【表 14】

表 14

実施例	酸化されている OLC ?	仮焼温度 (°C)	添加された N (重量%, 乾燥前駆体活性炭基準)	N 源	見かけ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	CDN
実施例 60	いいえ	500	4.3	DCD	0.521	36.0
実施例 61	いいえ	950	4.3	DCD	0.506	6.6
実施例 62	いいえ	500	4.3	尿素	0.516	3.3
実施例 63	いいえ	950	4.3	尿素	0.498	4.9
実施例 64	はい	500	4.3	DCD	0.506	36.4
実施例 65	はい	950	4.3	DCD	0.488	28.8
実施例 66	はい	500	4.3	尿素	0.502	3.2
実施例 67	はい	950	4.3	尿素	0.478	19.7
比較例 30	いいえ	500	0	なし	0.535	1.7
比較例 31	いいえ	950	0	なし	0.495	2.1
比較例 32	はい	500	0	なし	0.497	2.3
比較例 33	はい	950	0	なし	0.476	2.3

10

20

## 【0143】

いくつかの別の鉄ドーパントはまた、それらの効果を判断するために試験された。試験は、酸化されたまたは酸化されていない OLC の前駆体活性炭、DCD の窒素源または一段階ドーピングによって添加された尿素、および 500 または 950 における仮焼について行われた。各実施例について、乾燥重量基準で 0.9 重量% の Fe が前駆体活性炭に添加された。試験結果を表 15 に示す。

30

40

50

【表 1 5】

表 1 5

実施例	酸化されているOLC?	仮焼温度 (°C)	添加されたFeドープメント (重量%、乾燥前駆体活性炭基準)	添加されたN (重量%、乾燥前駆体活性炭基準)	N源	見かけ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	CDN
実施例 6 8	いいえ	5 0 0	ヘキサシアノ鉄 (I I I) 酸アンモニウム	4. 3	DCD	0. 5 2 3	2 5. 4
実施例 6 9	いいえ	5 0 0	ヘキサシアノ鉄 (I I I) 酸アンモニウム	0	なし	0. 5 1 1	2. 5
実施例 7 0	はい	9 5 0	ヘキサシアノ鉄 (I I I) 酸アンモニウム	4. 3	尿素	0. 4 9 2	2 7. 5
実施例 7 1	はい	9 5 0	ヘキサシアノ鉄 (I I I) 酸アンモニウム	0	なし	0. 4 8 1	1 7. 8
実施例 7 2	いいえ	5 0 0	シュウ酸鉄 (I I I) アンモニウム	4. 3	DCD	0. 5 1 5	1 8. 6
実施例 7 3	いいえ	5 0 0	シュウ酸鉄 (I I I) アンモニウム	0	なし	0. 5 1 1	1. 4
実施例 7 4	はい	5 0 0	シュウ酸鉄 (I I I) アンモニウム	4. 3	尿素	0. 5 0 7	2 8. 6
実施例 7 5	はい	5 0 0	シュウ酸鉄 (I I I) アンモニウム	0	なし	0. 4 9 9	2. 9
実施例 7 6	はい	5 0 0	硫酸鉄 (I I I) アンモニウム	4. 3	DCD	0. 5 0 4	1 8. 7
実施例 7 7	はい	5 0 0	硫酸鉄 (I I I) アンモニウム	0	なし	0. 5 0 0	2. 8
実施例 7 8	はい	9 5 0	硫酸鉄 (I I I) アンモニウム	4. 3	尿素	0. 4 8 0	1 5. 7
実施例 7 9	はい	9 5 0	硫酸鉄 (I I I) アンモニウム	0	なし	0. 4 7 6	3. 9
実施例 8 0	はい	5 0 0	硫酸第一鉄	4. 3	DCD	0. 4 9 7	2. 8
実施例 8 1	はい	5 0 0	硫酸第一鉄	0	なし	0. 4 7 3	2. 7
実施例 8 2	はい	9 5 0	硫酸第一鉄	4. 3	尿素	0. 4 9 6	1 1. 7
実施例 8 3	はい	9 5 0	硫酸第一鉄	0	なし	0. 4 8 1	1 2. 3

10

20

30

## 【 0 1 4 4 】

過酸化物質に対する開示された技術の効果を判断するために追加の試験が実施された。第一に、一段階プロセスにおいて、鉄および窒素、鉄、または窒素をドープした酸化されているOLC前駆体活性炭について試験を行った。鉄源は、塩化鉄 (I I I) 六水和物であり、窒素源は尿素であった。仮焼は、N<sub>2</sub> 雰囲気下で、9 5 0 で1時間実施された。鉄および窒素の量は、乾燥前駆体活性炭基準で重量%で記載され、仮焼前に測定された。試験結果を表 1 6 に示す。

【表 1 6】

表 1 6

実施例	Fe (重量%)	N (重量%)	見かけ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	CDN	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> No. (分)
実施例 8 4	0. 3	9. 5	0. 4 9 1	3 6. 9	3. 4
実施例 8 4	0. 5	9. 5	0. 4 8 8	4 7. 6	3. 8
実施例 8 6	1. 0	9. 5	0. 4 8 2	2 6. 8	3. 9
実施例 8 7	2. 0	0. 0	0. 4 8 9	1 9. 5	5. 5
比較例 3 4	0. 0	9. 5	0. 4 8 2	3. 7	4 3. 2
比較例 3 5	0. 5	0. 0	0. 4 7 3	2. 9	6 5. 4

40

## 【 0 1 4 5 】

50

試験はまた、酸化されていない、かつ一段階プロセスにおいて鉄および窒素、鉄、または窒素をドーブした、O L C 前駆体活性炭にも実施された。鉄源は、塩化鉄 ( I I I ) 六水和物であり、窒素源は尿素であった。仮焼は、N<sub>2</sub> 雰囲気下で、950 で1時間実施された。鉄および窒素の量は、乾燥前駆体活性炭基準で重量%で記載され、仮焼前に測定された。試験の結果を表17に示す。

【表17】

表17

実施例	Fe (重量%)	N (重量%)	見かけ密度 (g / cm <sup>3</sup> )	CDN	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> No. (分)
実施例88	0.3	9.5	0.505	11.1	20.7
実施例89	0.5	9.5	0.507	9.5	15.5
実施例90	1.0	9.5	0.500	6.9	24.0
実施例91	2.0	0.0	0.508	6.5	37.0
比較例36	0.0	9.5	0.503	2.6	54.4
比較例37	0.5	0.0	0.496	2.5	245.2

10

## 【0146】

鉄および窒素、鉄のみ、または窒素のみをドーブした木材系前駆体活性炭の過酸化物価を測定するために、別の試験を実施した。BGEは、Calgon Carbon Corpから市販されている木材系顆粒状活性炭である。鉄源は塩化鉄 ( I I I ) 六水和物であり、窒素源は尿素であった。仮焼は、N<sub>2</sub> 雰囲気下で、950 で実施された。鉄および窒素の量は、乾燥前駆体活性炭基準で重量%で記載され、仮焼前に測定された。試験の結果を表18に示す。

20

【表18】

表18

実施例	Fe (重量%)	N (重量%)	仮焼時間 (分)	見かけ密度 (g / cm <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> No. (分)
実施例92 (BGE)	0.25	9.5	30	0.294	10.7
実施例93 (BGE)	0.25	9.5	60	0.300	8.5
比較例38 (BGE)	0.0	0.0		0.270	>60
比較例39 (BGE)	0.0	9.5	60	0.294	96.6
比較例40 (BGE)	0.25	0.0	60	0.287	>60
比較例19 (AquaGuard (登録商標))				0.313	63.4

30

40

## 【0147】

また、異なる炭素質材料を含む異なる前駆体活性炭に対する本明細書に開示の処理の適用性を決定するために、追加の試験を実施した。石炭およびココナッツの炭素質材料をそれぞれ試験した。比較例は処理されず、クロラミン除去のベースラインとして試験され、実施例と比較例との間で増加率が報告された。実施例は処理され、処理は、一段階ドーピング、つまり塩化鉄 ( I I I ) 六水和物鉄源、尿素窒素源、およびN<sub>2</sub> 雰囲気下950の仮焼で実施された。結果を表19に示す。

50

【表 19】

表 19

実施例 (処理する/未処理)	前駆体活性炭	Fe (mg/kg)	N (重量%)	見掛け密度 (g/mL)	クロロミン除去(質量 基準, mg/g AC) (%増 加)	クロロミン除去(体 積基準, mg/mL AC) (%増加)
比較例 20 (未処理)	PKC	1097	1.51	0.522	203	106
実施例 94 (処理あり)	PKC	2635	1.65	0.504	264 (30%)	133 (25%)
比較例 41 (未処理)	米国特許出願公開第2 019/032923 5号	3708	1.33	0.514	112	58
実施例 95 (処理あり)	米国特許出願公開第2 019/032923 5号	4025	1.63	0.499	163 (45%)	81 (40%)
比較例 42 (未処理)	酸化されているGW- THM	45	1.00	0.574	66	38
実施例 96 (処理あり)	酸化されているGW- THM	1900	1.80	0.510	254 (384%)	130 (342%)

10

## 【0148】

本開示の技術を解析し、それぞれが石炭から形成された異なる前駆体活性炭に適用される場合の利点を判断した。上記の表 19 で説明したように、技術により、実施例 94 および 95 の石炭から形成された触媒活性炭前駆体の性能が向上した。以下に示す表 20 は、本開示に従って酸化されていないおよび酸化されている石炭系活性炭前駆体の両方を処理することによって達成できる性能向上を詳述している。重要なことに、これらの結果は触媒作用のない活性炭で達成される。表 20 の性能は、CDN によって測定される。改善は、石炭系活性炭前駆体の完全に未処理の試料に対する実施例および比較例の各シリーズの間で示される。処理された試料の CDN が大きいほど、未処理の活性炭との改善率が大きくなるため、本明細書に記載のプロセスに起因する改善が大きくなる。

20

30

40

50

【表 2 0】

表 2 0

実施例	前駆体活性炭	Fe (重量% 前駆体ACに添 加された)	N (重量% D CDにより前 駆体ACに添 加された)	見かけ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	CDN (改善率 対未処理炭素)
比較例 4 3	F400 (未処理)	0	0	0. 5 7 4	1. 5
比較例 4 4	F400 (N <sub>2</sub> , 950°Cで仮焼)	0	0	0. 5 4 2	1. 8 (1. 2)
比較例 4 5	F400 (N <sub>2</sub> , 950°Cで仮焼)	0	4. 3	0. 5 5 7	5. 8 (3. 9)
実施例 9 6	F400 (N <sub>2</sub> , 950°Cで仮焼)	0. 9	4. 3	0. 5 3 8	3. 0 (2. 0)
実施例 9 7	F400 (N <sub>2</sub> , 500°Cで仮焼)	1. 8	8. 3	0. 6 0 3	6 6. 6 (4 4. 4)
実施例 9 8	F400 (N <sub>2</sub> , 500°Cで仮焼)	0. 9	4. 3	0. 5 7 2	2 5. 6 (1 7. 1)
実施例 9 9	F400 (N <sub>2</sub> , 500°Cで仮焼)	0. 5	2. 2	0. 5 5 1	1 1. 5 (7. 7)
比較例 4 6	F400 (酸化されている、空気、 450°Cで仮焼)	0	0	0. 5 6 2	2. 2
比較例 4 7	F400 (酸化されている、N <sub>2</sub> , 9 50°Cで仮焼)	0	4. 3	0. 5 5 6	1 5. 3 (7. 0)
実施例 1 0 0	F400 (酸化されている、N <sub>2</sub> , 5 00°Cで仮焼)	0. 9	4. 3	0. 5 0 8	5 0. 1 (2 2. 8)
実施例 1 0 1	F400 (酸化されている、N <sub>2</sub> , 9 50°Cで仮焼)	0. 9	4. 3	0. 5 5 6	1 1. 5 (5. 2)

10

20

## 【 0 1 4 9 】

上記の詳細な説明では、添付図面を参照し、本明細書の一部を形成する。図面では、文脈上別段の指示がない限り、類似の記号は、典型的には類似の構成要素を識別する。発明を実施するための形態、図面、および特許請求の範囲に記載される例示の実施形態は、限定することを意図するものではない。本明細書に提示される主題の趣旨または範囲から逸脱することなく、他の実施形態を使用してもよく、他の変更を行ってもよい。概して本明細書に記載され、かつ図に示されるような本開示の態様は、多種多様な異なる構成で配置、置換、結合、分離、および設計され得、それらすべてが本明細書に明示的に意図されていることが容易に理解されよう。

30

## 【 0 1 5 0 】

本開示は、様々な態様の図解として意図されている、本出願に記載される特定の実施形態に関して限定されない。当業者に明らかであろうように、その趣旨および範囲から逸脱することなく、多くの修正および変形を行うことができる。本開示の範囲内の機能的に同等の方法および装置は、本明細書に列挙したものに加えて、前述の記載から当業者には明らかであろう。かかる修正および変形は、添付の特許請求の範囲の範囲内に入ることが意図される。本開示は、添付の特許請求の範囲の用語によってのみ限定されるものであり、かかる特許請求の範囲が権利を有する均等物の全範囲を伴う。本開示は、特定の方法、試薬、化合物、組成物、または生物学的システムに限定されず、それらは変化することが理解されるべきである。また、本明細書で使用される専門用語は、特定の実施形態のみを記述するためのものであり、限定することを意図するものではないことが理解されるべきである。

40

## 【 0 1 5 1 】

本明細書における実質的に任意の複数および / または単数形の用語の使用に関して、当業者は、文脈および / または用途に適切な場合、複数から単数形および / または単数形か

50

ら複数形に翻訳することができる。様々な単数形 / 複数形の配列は、明確にするために本明細書に明示的に記載され得る。

【0152】

本明細書、特に添付の特許請求の範囲（例えば、添付の特許請求の範囲の本体）で使用される用語は、概して、一般論として「オープンな」用語として意図されていること（例えば、「含む（including）」という用語は、「含むが、これに限定されない」と解釈されるべきであり、「有する」という用語は、「少なくとも有する」と解釈されるべきであり、「含む（includes）」という用語は「含むが、それに限定されない」と解釈されるべきである等）は、当業者であれば理解されるであろう。様々な組成物、方法、およびデバイスは、様々な構成要素または工程（「限定されないが、それらを含む」という意味として解釈される）を「含む」という点で記述されているが、組成物、方法、およびデバイスはまた、様々な構成要素および工程から「本質的になる」、または「なる」ことができ、またこうした専門用語は、本質的に閉鎖的なメンバーグループを定義するものとして解釈されるべきである。導入される請求項の列挙の特定の数が意図される場合、そのような意図は、請求項に明示的に列挙され、そのような列挙がない場合、そのような意図は存在しないことが、当業者によってさらに理解されるであろう。

10

【0153】

例えば、理解への補助として、以下の添付の特許請求の範囲は、請求項の列挙を導入するための、導入語句の「少なくとも一つ」および「一つ以上」の使用を含み得る。しかしながら、こうした語句の使用は、不定冠詞「一つの（a）」または「一つの（an）」による請求項の列挙の導入が、同じ請求項が導入語句の「一つ以上」または「少なくとも一つ」、および「一つの（a）」または「一つの（an）」などの不定冠詞（例えば、「一つの（a）」および「一つの（an）」は、「少なくとも一つ」または「一つ以上」を意味すると解釈されるべきである）を含む場合でさえも、そのような導入された請求項の列挙を含む特定の請求項を、そのような列挙を一つだけ含む実施形態に限定することを暗示するものとして解釈されるべきではない。請求項の列挙を導入するために使用される特定の物品の使用についても同様である。

20

【0154】

さらに、導入される請求項の列挙の特定の数が明示的に列挙されているとしても、当業者は、そのような列挙が少なくとも列挙された数（例えば、他の修飾子なしで、少なくとも二つの列挙、または二つ以上の列挙を意味する、例えば、ありのままの列挙であり「二つの列挙」）を意味すると解釈されるべきであることを認識するであろう。さらに、「A、B、およびCなどのうちの少なくとも一つ」に類似している慣例が使用されるこれらの実例では、一般に、こうした構造は、当業者が慣例を理解するという意味で意図されている（例えば、「A、B、およびCのうちの少なくとも一つを有するシステム」は、Aのみ、Bのみ、Cのみ、AおよびBと一緒に、AおよびCと一緒に、BおよびCと一緒に、ならびに / またはA、B、およびCと一緒になどを有するシステムを含むが、これらに限定されない）。さらに、「A、B、またはCなどのうちの少なくとも一つ」に類似している慣例が使用されるこれらの実例では、一般に、こうした構造は、当業者が慣例を理解するという意味で意図されている（例えば、「A、B、またはCのうちの少なくとも一つを有するシステム」は、Aのみ、Bのみ、Cのみ、AおよびBと一緒に、AおよびCと一緒に、BおよびCと一緒に、ならびに / またはA、B、およびCと一緒になどを有するシステムを含むが、これらに限定されない）。説明、特許請求の範囲、または図面のいずれにおいても、二つ以上の代替的な用語を提示する実質的に任意の別個の語および / または語句は、当該語、当該語のいずれか、または両方の用語を含む可能性を企図するために理解されるべきであることが、当技術分野の者によってさらに理解されるであろう。例えば、語句「AまたはB」は、「A」または「B」または「AおよびB」の可能性を含むことが理解されるであろう。

30

40

【0155】

さらに、本開示の特徴または態様が、マーカッシュ群に関して記述される場合、当業者

50

は、本開示がまた、それによって、マーカッシュ群の任意の個々のメンバーまたはメンバーのサブグループに関して記述されることを認識するであろう。

【0156】

当業者によって理解されるように、書面による記述を提供するなどの任意の目的およびすべての目的に対し、本明細書に開示されるすべての範囲はまた、その任意のおよびすべての可能な部分範囲ならびにその部分範囲の組み合わせを包含する。列挙された範囲は、少なくとも等しい半分、3分の1、4分の1、5分の1、10分の1などに分割される同じ範囲を十分に説明し、可能にするものとして容易に認識され得る。非限定的な例として、本明細書で論じる各範囲は、ローワースード、ミドルサード、およびアップサードなどに容易に分割され得る。また、当業者によって理解されるように、「まで (up to)」、「少なくとも」などのすべての言語は、列挙された数を含み、その後、上で論じたように部分範囲に分割され得る範囲を指す。最後に、当業者によって理解されるように、範囲は、各個々のメンバーを含む。したがって、例えば、1~3個の構成要素を有する群は、1個、2個、または3個の構成要素を有する群を指す。同様に、1~5個の構成要素を有する群は、1個、2個、3個、4個、または5個等の構成要素を有する群を指す。

10

【0157】

上述の様々な他の特徴および機能、またはその代替案は、他の多くの異なるシステムまたは用途に組み合わせられてもよい。様々な現在予測されない、または予期されない代替、修正、変形、または改善は、その後、当業者によって行われてもよく、その各々はまた、本開示の実施形態によって包含されることが意図される。

20

【図面】

【図1】

【図2】

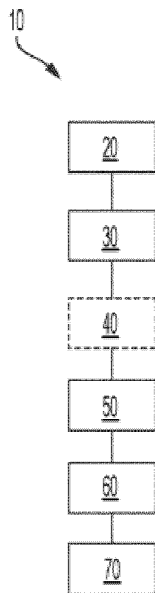


図1

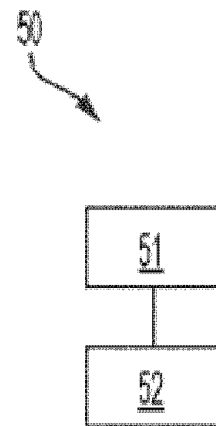


図2

30

40

【 図 3 】

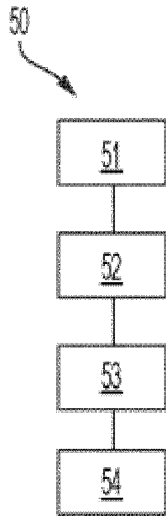


図 3

【 図 4 】

酸化されている OLC、950℃、固定された重量%での N レベルについての  
CDN 対 Fe-N ドーパント量 (FeCl3/尿素)

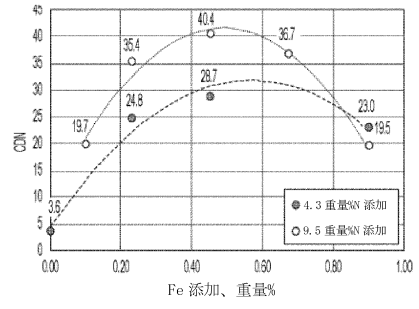


図 4

10

20

【 図 5 】

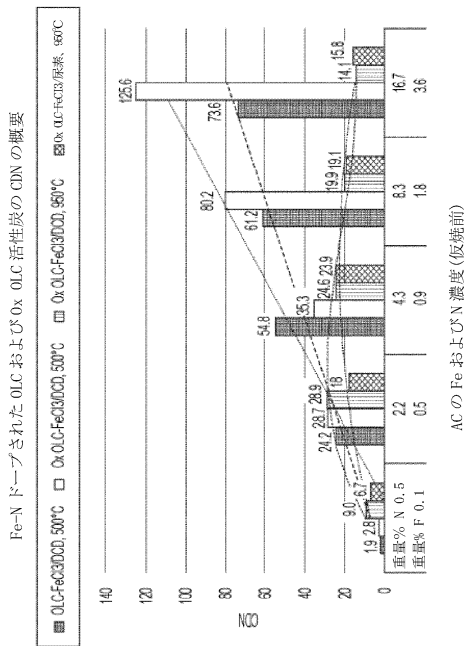


図 5

AC の Fe および N 濃度 (仮焼前)

【 図 6 】

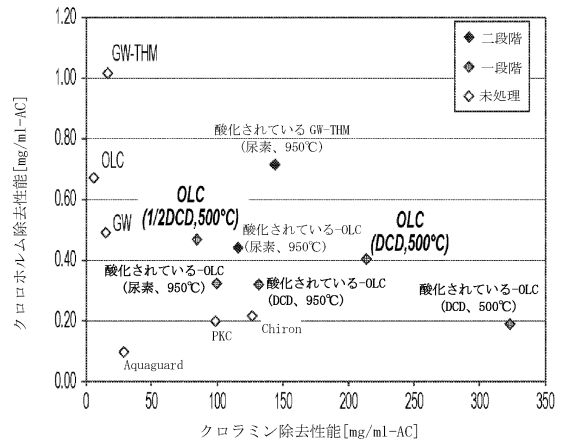


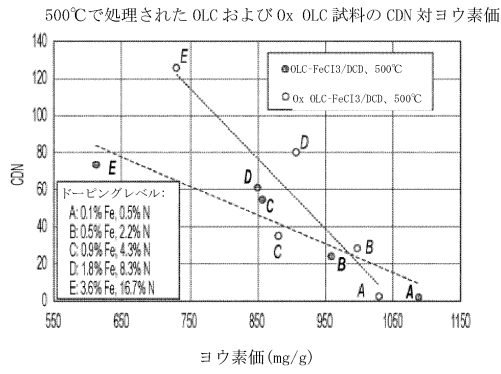
図 6

30

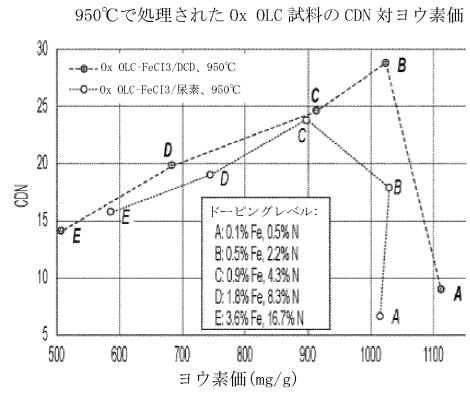
40

50

【 図 7 A 】



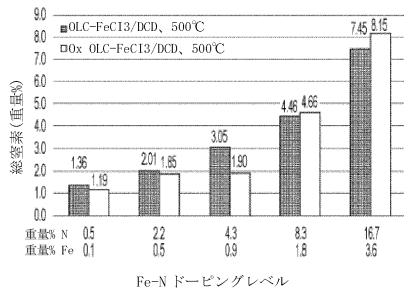
【 図 7 B 】



10

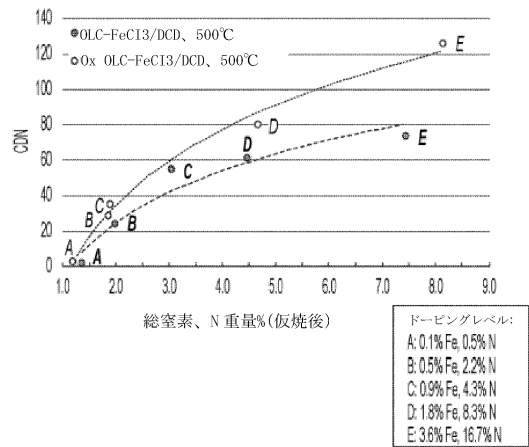
【 図 8 A 】

500°Cでの処理後の総(バルク)窒素対 Fe-N ドーピングレベル、OLC および Ox OLC



【 図 8 B 】

500°Cでの処理後の CDN 対総 N 重量%、OLC および Ox OLC



20

30

40

50

【 図 8 C 】

950°Cでの処理後の総(バルク)窒素対Fe-Nドーピングレベル、OLCおよびOx OLC

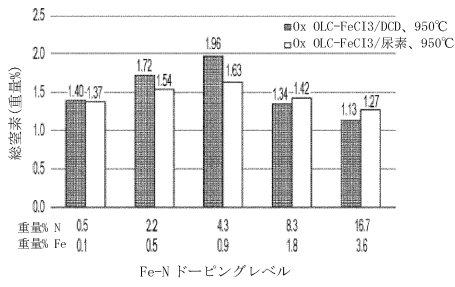


図 8C

【 図 8 D 】

950°Cでの処理後のCDN対総N重量%、OLCおよびOx OLC

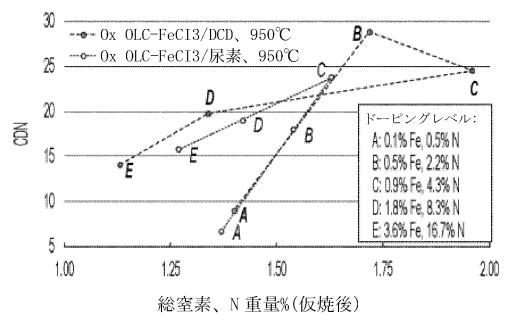


図 8D

10

20

30

40

50

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 21/71317

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>				
IPC - B01D 53/02; B01D 53/64; B01D 53/81 (2022.01)				
CPC - B01D 53/02; B01D 53/64; B01D 53/81				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) See Search History document				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched See Search History document				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	US 2018/0229217 A1 (Calgon Carbon Corporation) 16 August 2018 (16.08.2018) Para [0008]; [0011]; [0025]; [0033]; [0036]; [0049]; [0052]; [0053]; [0057]; Fig. 1	1-32		
Y	US 2005/0150835 A1 (Vo) 14 July 2005 (14.07.2015) Para [0002]; [0007]; [0013]; [0015]; [0024]; [0032]	1-32		
A	US 2014/0336568 A1 (Fresenius Medical Care Holdings, Inc.) 13 November 2014 (13.11.2014) entire document	1-32		
A	US 2014/0112856 A1 (ADA-ES, Inc.) 24 April 2014 (24.04.2014) entire document	1-32		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents: <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">           "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            "D" document cited by the applicant in the international application            "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         </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">           "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            "&amp;" document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 January 2022		Date of mailing of the international search report <b>FEB 15 2022</b>		
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Kari Rodriguez Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 21/71317

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
- 2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
- 3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

10

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
(see extra sheets)

- 1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
- 4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

20

30

- Remark on Protest
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
  - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
  - No protest accompanied the payment of additional search fees.

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 21/71317

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I: Claims 1-12 and 30-32 directed toward a sorbent material formed from a carbonaceous material that is activated to form a precursor activated carbon, the sorbent material comprising: at least about 1.3 wt.% nitrogen as measured on a dry precursor activated carbon basis; at least about 1,000 mg/kg of iron as measured on a dry precursor activated carbon basis; and wherein the sorbent material has a volumetric chloramine removal amount of about 70 mg/mL or more when measured with a stream of watering a sorbent material.

10

Group II: Claims 13-29 directed toward a method of manufacturing a sorbent material, the method comprising: providing a carbonaceous material; activating the carbonaceous material to form a precursor activated carbon; optionally oxidizing the precursor activated carbon; doping the precursor activated carbon by contacting the precursor activated carbon with an iron source and a nitrogen source to thereby form a doped precursor activated carbon; calcining the doped precursor activated carbon by heating to a temperature of at least about 400 C in a calcining atmosphere that does not cause any substantial oxidation or activation of the doped precursor activated carbon to thereby form a sorbent material.

The inventions listed as Groups I and II do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

Special Technical Features:

Group II requires a method of manufacturing a sorbent material comprising: doping the precursor activated carbon by contacting the precursor activated carbon with an iron source and a nitrogen source and calcining the doped precursor activated carbon by heating to a temperature of at least about 400 C in a calcining atmosphere that does not cause any substantial oxidation or activation of the doped precursor activated carbon to thereby form a sorbent material, not required by Group I.

20

Common Technical Features:

Groups I and II share the technical feature of a sorbent material formed from a carbonaceous material that is activated to form a precursor activated carbon the sorbent material comprising an iron source and a nitrogen source

However, these shared technical features do not represent a contribution over prior art, because the shared technical feature is anticipated by US 2005/0150835 A1 to Vo (hereinafter Vo). Vo discloses a sorbent material (Para [0002] The present invention relates to adsorbents for removing heavy metals from a medium adjacent thereto and methods for using same) formed from a carbonaceous material (Para [0013] Suitable carbon adsorbents for use in the present invention may be made from any of a variety of starting materials. Carbonaceous materials include, but are not limited to, coals of various ranks) that is activated to form a precursor activated carbon (Para [0013] Preferably, the carbon is an activated carbon adsorbent; Para [0024] Although a coconut shell-based carbon was used in this example it is understood that other activated carbons may be equally applicable) the sorbent material comprising an iron source (Para [0007] impregnating the removal material with at least one compound of a metal selected from the group consisting of iron; Para [0032] 3.7325 g of Fe(NO3)3\*9H2O was dissolved into 37.70 g of deionized water. This solution was poured over a 50.02 g of oven dried 12x30 mesh PCBTM carbon) and a nitrogen source (Para [0015] Examples of such salts include nitrates; Para [0032] 3.7325 g of Fe(NO3)3\*9H2O was dissolved into 37.70 g of deionized water).

As the shared technical features were known in the art at the time of the invention, they cannot be considered common technical features that would otherwise unify the groups. Therefore, Groups I and II lack unity under PCT Rule 13.

30

40

## フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 1 B 32/354 (2017.01)

F I

C 0 1 B 32/354

テーマコード (参考)

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,IT,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 アメリカ合衆国、 1 5 2 0 2 ペンシルバニア州、ピッツバーグ、 7 2 シェリダン アベニュー  
トランボッシュ、ウォルター ジー

(72)発明者 アメリカ合衆国、 1 5 1 0 8 ペンシルバニア州、ムーン タウンシップ、 2 3 8 グレンモア  
ドライブ

(72)発明者 高橋 啓太

岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 番地

(72)発明者 弁崎 綾

岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 番地

F ターム (参考)

4D624 AA01 AB04 AB11 AB13 BA02 BB01 BC01

4G066 AA05A AA05B AA39A AA43A AA47A AA52A AB10A AB23A AC07A BA23  
BA36 BA38 CA04 CA29 CA31 CA33 DA07 FA03 FA22 FA34 FA374G146 AA06 AA15 AA16 AB01 AC05A AC05B AC27A AC27B AC28A AC28B  
AC30A AC30B AD33 BA01 BA31 BB06 CB11 CB12 CB19 CB20 CB22  
CB26 CB34 CB35