

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年6月28日(28.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/116947 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C01B 32/30* (2017.01) *C01B 32/33* (2017.01) SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/044861
- (22) 国際出願日: 2017年12月14日(14.12.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2016-248438 2016年12月21日(21.12.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ (KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 秋田 恭弘 (AKITA, Takahiro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 鈴木 伸和 (SUZUKI, Nobukazu); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SPHERICAL ACTIVATED CARBON AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 球状活性炭およびその製造方法

(57) Abstract: This spherical activated carbon is integrally molded. This spherical activated carbon has an average particle diameter of from 1.5 mm to 4.0 mm (inclusive); and the pore volume of pores having a pore diameter within the range of from 50 nm to 10,000 nm (inclusive) in this spherical activated carbon is within the range of from 0.01 ml/g to 0.24 ml/g (inclusive).

(57) 要約: 本発明における球状活性炭は、一体成形された球状活性炭である。当該球状活性炭の平均粒子径は、1.5 mm以上、4.0 mm以下であり、当該球状活性炭の細孔径50 nm以上、10000 nm以下の範囲における細孔容積は、0.01 ml/g以上、0.24 ml/g以下の範囲である。



WO 2018/116947 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：球状活性炭およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、球状活性炭および当該球状活性炭の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 化学工業において、活性炭は分離プロセス、精製、触媒、あるいは溶剤回収への利用、さらには、地球環境汚染問題と関連する排水処理、公害対策、あるいは医療用途、と多岐にわたって利用されている。

[0003] 例えば非特許文献1には、粉末状の活性炭および平均粒子径が数mm程度の粒状活性炭が開示されている。

[0004] また、石油タールまたはエチレンボトム油等の重質炭化水素油を原料とした活性炭（特許文献1）、および樹脂を原料とした活性炭（特許文献2）が知られている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2005-119947号公報」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2000-233916号公報」

#### 非特許文献

[0006] 非特許文献1：真田雄三、他2名「新版活性炭 基礎と応用」、株式会社講談社、1992年3月1日

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、活性炭を使用する場合には、圧力損失を低下すること及びダストを抑制することが求められている。

[0008] 活性炭をカラム等の装置に充填し、目的物質を一定濃度含む流体を流通させて使用する場合には、目的物質に対する体積当たりの効果を最大化するためには活性炭粒子を密に充填させる必要がある。

- [0009] しかしながら、活性炭の粒子径が小さい場合、あるいは活性炭によるダスト発生量が多い場合には、活性炭の粒子間空隙が塞がれてしまう。また、これらの場合には、装置フィルター等の目詰まりにより圧力損失が大きくなり、その結果、装置への負荷が大きくなってしまふと考えられる。また、活性炭を用いて大流量の流体を扱う場合には、粒子径の小さい活性炭または発生するダストが飛散する虞がある。
- [0010] また、活性炭と目的物質とを含む流体（気体または液体）を接触させた後、活性炭および目的物質のそれぞれを分離する場合には、例えば濾過等の処理が必要である。ところが活性炭の粒子が小さい、またはダスト発生量が多いと、これらを分離するための手間やコストがかかってしまう。
- [0011] 特に、上述した粉末状の活性炭は基本的に粒度が小さいため、装置に充填して使用する際には圧力損失が大きくなってしまふとともに、流体処理量に制約があると考えられる。
- [0012] また、このように粉末状の活性炭を用いる場合には、大流量の流体を処理する際に粉末が飛散してしまふ虞がある。
- [0013] これに対して、平均粒子径が数mm程度の粒状の活性炭であれば、充填時の圧力損失を低減し、大流量の流体処理が可能であるとも考えられる。
- [0014] しかしながら、従来、粒状の活性炭の製造方法においては、一般に粉末炭を粘結剤と混合して粒状に造粒する方式が用いられている。つまり、従来の製造方法によって得られる粒状の活性炭は一体成型されたものではない。そのため、従来の粒状活性炭は強度が弱いことから、そのような粒状活性炭を装置に充填して使用すると、ダストが多量に発生してしまひ、流体との分離が困難であると考えられる。
- [0015] また、従来の粒状の活性炭は、一般的にヤシ殻炭等を利用しているため、不純物が多く、ダスト以外の不純物溶出等も問題となることが考えられる。
- [0016] このようなことから、圧力損失およびダストを抑制可能な活性炭の開発が求められている。

## 課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、粒子径が数mm程度の一体成形された球状活性炭によれば、圧力損失およびダストを抑制することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0018] すなわち、本発明は、平均粒子径が1.5mm以上、4.0mm以下であり、一体成形された球状活性炭であって、細孔径が50nm以上、10000nm以下の範囲における細孔容積が0.01ml/g以上、0.24ml/g以下の範囲である球状活性炭を提供するものである。

[0019] さらに、本発明は、上述した特徴を有する球状活性炭の製造方法を提供する。

### 発明の効果

[0020] 本発明によれば、圧力損失およびダストを抑制可能な活性炭を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明に係る球状活性炭の一実施形態について、具体的に説明する。

[0022] 〔球状活性炭〕

本実施形態に係る球状活性炭（以下、単に「球状活性炭」ともいう）は、その平均粒子径が1.5mm以上、4.0mm以下であり、細孔径50nm以上、10000nm以下の範囲における細孔容積が0.01ml/g以上、0.24ml/g以下である。なお細孔径および細孔容積の詳細な説明は後述する。

[0023] 本明細書において、球状活性炭とは、球形状の活性炭を意味する。球状活性炭の球形状の度合いは特に限定されるものではないが、好ましくはアスペクト比で0.7以上であり、より好ましくは0.8以上であり、さらに好ましくは0.9以上である。アスペクト比は、長径に対する短径の比である。長径および短径は、公知の方法により、例えば、球状活性炭の投影像における最大長さおよび最小長さの平均値として、求められる。アスペクト比が1に近いほど、球状活性炭は真球に近くなる。なお、球状活性炭のアスペクト

比が0.7以上であれば、球状活性炭を使用する際に、球状活性炭の粒子同士の衝突による摩耗がより低減されるため、ダストの発生を十分に抑制することができる。

[0024] 本実施形態に係る球状活性炭は、一体成形された球状活性炭である。「一体成形された球状活性炭」とは、一次粒子として成型され、かつ球状を有する活性炭を意味する。本実施形態に係る球状活性炭は、後述する細孔径および細孔容積を有しており、よって、多孔性および球状を有する一次粒子の活性炭、とも言える。本実施形態に係る球状活性炭は、例えば凝集粒子の焼結体のような従来の球状活性炭に対して、機械的強度に優れる。たとえば、本実施形態に係る球状活性炭は、従来の球状活性炭に比べて、高い圧潰強力を有し、あるいは、低い水中振とう摩耗率を有する。

[0025] (平均粒子径)

本実施形態に係る球状活性炭の平均粒子径の下限値は、球状活性炭の充填層の圧力損失の上昇を抑制する観点から、1.5 mm以上、好ましくは1.7 mm以上、より好ましくは1.8 mm、さらに好ましくは2.0 mm以上である。また、その上限値は、充填層における球状活性炭と流体との十分な上記接触性を実現する観点から、4.0 mm以下、好ましくは3.5 mm以下、より好ましくは3.0 mm以下である。平均粒子径がこの範囲にあることで、球状活性炭の粒子間空隙を十分に大きくすることができる。したがってこのような球状活性炭であれば、カラムや分離塔等の装置に球状活性炭を充填し、目的物質を含む流体を接触させた際に、圧力損失を十分に小さくすることができる。

[0026] 本実施形態において、球状活性炭の平均粒子径はJIS K 1474に準じて評価することができる。すなわちJIS K 1474の操作から得られた結果より、球状活性炭の粒度累計線図を作成する。横軸の50%の点の垂直線と粒度累計線図との交点から、縦軸に水平線を引いて交点の示すふりの目開き(mm)を求める。この目開きの値を球状活性炭の平均粒子径とする。

## [0027] (細孔径)

本明細書において、細孔径とは、球状活性炭が有する細孔の細孔直径を意味する。本実施形態において、細孔径および細孔容積は、例えば公知の水銀圧入法によって測定することができる。また、細孔径および細孔容積は、例えば後述する架橋重質化ピッチの性状、架橋重質化ピッチ中の添加剤の種類、または、溶剤による当該添加剤の抽出の条件等によって調整することが可能である。

## [0028] (細孔容積)

本明細書において、細孔容積とは、活性炭の特定の細孔径範囲における細孔の体積を意味する。

[0029] 本実施形態に係る球状活性炭における、細孔径が50nm以上、10000nm以下の範囲における細孔容積の下限値は、球状活性炭の後述する製造方法における生産性の低下を抑制する観点から0.01ml/g以上、好ましくは0.02ml/g以上、より好ましくは0.03ml/g以上、さらに好ましくは0.05g/ml以上である。また、その上限値は、球状活性炭の圧潰強力低下を防止する観点から、0.24ml/g以下、好ましくは0.22ml/g以下、より好ましくは0.20ml/g以下、さらに好ましくは0.18ml/g以下である。

[0030] また、本実施形態に係る球状活性炭における、細孔径10nm以上、10000nm以下の範囲における細孔容積の下限値は、球状活性炭の生産性の低下を抑制する観点から、0.01ml/g以上であり、好ましくは0.02ml/g以上であり、より好ましくは0.03ml/g以上であり、さらに好ましくは0.04ml/g以上である。また、その上限値は、球状活性炭の圧潰強力低下を防止する観点から、0.28ml/g以下であり、好ましくは0.27ml/g以下であり、より好ましくは0.26ml/g以下であり、さらに好ましくは0.25ml/gであり、最も好ましくは0.24ml/g以下である。

[0031] 本実施形態によれば、球状活性炭が上記の範囲を満たすことで、後述する

不融化時に必要な孔を十分に形成することができるため、効率良く不融化を行うことができ、球状の活性炭をつくることができる。また、球状活性炭の吸着能に関与しにくい細孔容積が増えることを抑制することができるため、球状活性炭の密度が高くなり、球状活性炭の体積当たりの性能が向上する。

[0032] 本実施形態において、細孔容積は、例えば公知の水銀圧入法によって評価することができる。

[0033] (圧潰強力)

本実施形態に係る球状活性炭は、一次粒子であることから、凝集粒子の焼結による従来の球状活性炭に比べて高い機械的強度を有する。本実施形態の球状活性炭の圧潰強力は、好ましくは1.20kg/個以上であり、より好ましくは1.25kg/個以上であり、さらに好ましくは1.30kg/個である。圧潰強力は、例えば球状活性炭の用途に応じて十分な大きさを有していればよく、例えば、10.0kg/個以下であってよい。

[0034] 圧潰強力は、以下の方法によって測定することができる。すなわち、球状活性炭の試料粒子を（例えば32粒）無造作に抜き出し、簡易粒体硬度計（筒井理化学器械株式会社製）を用い、試料粒子が潰れた瞬間の硬度を測定する。そして、硬度の測定値のうちの最大値、最小値を除き、残りの測定値（例えば30粒の測定値）の平均値を算出し、これをその球状活性炭の圧潰強力とする。

[0035] (ダスト量)

本明細書において、ダストとは、球状活性炭に含まれる微粉を意味する。また、ダスト量とは、このダストの量を意味し、具体的には後述するダスト量の測定により算出される量である。

[0036] 本実施形態において、球状活性炭1gあたりに含まれるダスト量は、球状活性炭の充填層における圧力損失の上昇を抑制する観点、および、球状活性炭の分離能を十分に発現させる観点から、好ましくは2000 $\mu$ g以下であり、より好ましくは1500 $\mu$ g以下であり、さらに好ましくは1200 $\mu$ g以下であり、最も好ましくは1000 $\mu$ g以下ある。ダスト量は、少ない

ほど好ましく、その下限値は0  $\mu\text{g}$  以上であってよい。

[0037] 本実施形態に係る球状活性炭のダスト量は、後述する特定の方法によって測定することができる。ダスト量は、例えば、一体成型による製造方法によって低減させることが可能である。

[0038] (水中振とう摩耗率)

球状活性炭を水中に入れ、水中で振とうすると、球状活性炭同士が衝突することによって球状活性炭が削れ、剥がれ落ちる。本実施形態では、このときの剥がれ落ちた球状活性炭の量から水中振とう摩耗率を算出する。具体的には、水中振とう摩耗率は、以下の式から算出することができる。

[0039] 水中振とう摩耗率 (%) = (A - B) / A × 100 (%) . . . (式1)

A : 水中振とう前の球状活性炭の質量 (g)

B : 水中振とう後の球状活性炭の質量 (g)

本実施形態に係る球状活性炭の水中振とう摩耗率は、好ましくは5%以下であり、より好ましくは4.5%以下である。なお、水中振とう摩耗率が低いほど、球状活性炭の強度は大きくなるため、球状活性炭同士が衝突することによって発生するダスト量は少なくなる。

[0040] (比表面積)

比表面積とは、評価する物質に気体分子を吸着させ、吸着した気体分子の量と、気体分子の吸着断面積の比から求められるものである。具体的には、比表面積は、窒素吸着量をBET法により計算し、窒素分子の吸着断面積を0.162  $\text{nm}^2$ として求められる。なお、比表面積はspecific surface area(SSA)と呼ばれることもある。

[0041] 本実施形態に係る比表面積は、気体分子に窒素を用い、液体窒素温度下で窒素を球状活性炭に吸着させたときの比表面積である。比表面積は、例えば、後述の賦活の程度によって調整することが可能である。

[0042] 本実施形態に係る球状活性炭の比表面積は、球状活性炭の吸着機能の発揮の観点から、好ましくは100  $\text{m}^2/\text{g}$  以上であり、より好ましくは300  $\text{m}^2/\text{g}$  以上である。

$2/g$  以上であり、さらに好ましくは  $400 m^2/g$  以上である。比表面積が  $100 m^2/g$  以上であれば、球状活性炭による吸着機能が十分に発揮されるものと考えられる。比表面積は、大きいほど上記の観点から好ましいが、球状活性炭の所期の吸着機能が十分に得られる範囲にあればよく、例えば  $4000 m^2/g$  以下であってよい。

[0043] 本実施形態に係る球状活性炭は、他の物質が添着されていてもよい。他の物質としては、例えば、酸、アルカリ、および金属等の、活性炭に添着することの可能な公知の物質が挙げられる。酸としては、具体的には、例えば、リン酸、硫酸等の不揮発性の酸、クエン酸、リンゴ酸等の有機酸等を挙げることができる。また、アルカリとしては、具体的には、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等を挙げることができる。また、金属としては、具体的には、例えば、白金、銀、鉄、コバルト等の遷移元素およびその化合物等を挙げることができる。

[0044] このように、本実施形態に係る球状活性炭は、当該球状活性炭  $1 g$  当たりに含まれるダスト量が  $2000 \mu g$  以下であることが好ましい。

[0045] さらに、本実施形態に係る球状活性炭は、水中振とう摩耗率が  $5\%$  以下であることが好ましい。

[0046] さらに、本実施形態に係る球状活性炭は、アスペクト比が  $0.7$  以上であることが好ましい。

[0047] さらに、本実施形態に係る球状活性炭は、アルカリ又は酸が添着されていくことが好ましい。

[0048] 本実施形態に係る球状活性炭によれば、圧力損失およびダスト量が抑制される。そのため、このような球状活性炭を多用途に用いることができる。また、従来の活性炭と比較して、本実施形態に係る球状活性炭は、耐割れ性も良好である。

[0049] 本実施形態に係る球状活性炭の製造方法は、上述した特徴を有する球状活性炭が得られるものであれば特に限定されるものではない。以下では、本実施形態に係る球状活性炭の製造方法（以下、単に「本製造方法」ともいう）

の一実施形態について説明する。

[0050] [球状活性炭の製造方法]

(原料)

本製造方法では、球状活性炭の原料として、重質炭化水素油を使用する。重質炭化水素油としては、例えば、石油タール、石炭タールまたはエチレンボトム油等からなる群から選択される1種または2種以上を挙げることができる。

[0051] このうちエチレンボトム油であれば、エチレン製造時に生成するボトム油の軽質分を減圧蒸留して得ることができる。

[0052] また、フラン樹脂またはフェノール樹脂を含む、化石燃料由来もしくは植物由来の樹脂を球状活性炭の原料としてもよい。

[0053] 本製造方法は、詳細には、(1) 架橋重質化ピッチの製造、(2) 架橋重質化ピッチへの添加剤の添加、(3) 架橋重質化ピッチの成形、(4) 添加剤の抽出、(5) 不融化および(6) 焼成・賦活の6つの工程を含むものである。以下、各工程について順に説明する。

[0054] (1) 架橋重質化ピッチの製造

本製造方法では、初めに架橋重質化ピッチを製造する。この架橋重質化ピッチの製造工程は、後述するように、芳香族化合物からなる粘度調整用添加剤との適度な非相溶性を確保し、さらには添加剤の抽出工程において、球状ピッチの多孔化に必要な工程である。

[0055] 架橋重質化ピッチは、例えば、常温で液状の重質炭化水素油を架橋処理および熱処理をすればよい。これにより、常温で固体の架橋重質化ピッチを得ることができる。架橋重質化ピッチの具体的な製造方法は、例えば特許第4349627号公報に記載されている。

[0056] (2) 架橋重質化ピッチへの添加剤の添加

次に、得られた架橋重質化ピッチに添加剤を加えることで、架橋重質化ピッチの粘度を調整し、架橋重質化ピッチを球状化に適した粘度にする。

[0057] 添加剤としては、例えば後述するナフタレン等の粘度調整用添加剤等を挙

げることができる。

- [0058] 架橋重質化ピッチに対し添加剤を加えて加熱混合した後、架橋重質化ピッチを成形することで球状ピッチが得られる。
- [0059] 本製造方法において、重質炭化水素油由来の架橋重質化ピッチに加える添加剤は、沸点200℃以上、好ましくは205℃以上、より好ましくは210℃以上であり、2または3環の芳香族化合物又はその混合物であることが好ましい。
- [0060] このような好ましい添加剤の具体例としては、例えば、ナフタレン、メチルナフタレン、フェニルナフタレン、ベンジルナフタレン、メチルアントラセン、フェナンスレン、ビフェニル等からなる群から選択される1種または2種以上を挙げるることができる。このうち、添加剤はナフタレンであることが好ましい。
- [0061] 架橋重質化ピッチに対する添加剤の添加量は、架橋重質化ピッチと添加剤との混合物の全量を100質量%とする場合、その下限値は、好ましくは26質量%以上、より好ましくは27質量%以上、さらに好ましくは28質量%である。添加剤の添加量が下限値以下の場合、得られる多孔性球状ピッチに対して十分な孔を形成することができないことがある。また、その上限値は、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは45質量%以下であり、さらに好ましくは40質量%以下である。添加剤の添加量が上限値以上の場合、架橋重質化ピッチと添加剤との混合物中の架橋重質化ピッチ量が相対的に少なくなるために、製造効率が低下することがある。また、後述する工程において必要以上の抽出孔が形成されるため、得られる球状活性炭の強度が不十分になることがある。添加剤の量をこの範囲とすることで、後述する工程において、球状ピッチから添加剤を効率良く抽出し、得られる多孔性球状ピッチに対して十分な孔を形成することができる。なお、多孔性ピッチの孔が十分であれば、後述する不融化工程において、多孔性球状ピッチ成の内部まで酸化反応による架橋反応が進行し、多孔性球状ピッチの球状を保ちながら炭素化を行うことができる。なお、例えばナフタレン添加量を25質

量%とすると、多孔性ピッチの孔が不十分となり溶融することがある。

[0062] なお、上記添加剤によって形成される孔は、細孔径が50nm以上、1000nm以下の範囲における球状活性炭の細孔容積の一部に含まれる。

[0063] (3) 架橋重質化ピッチの成形

次に、添加剤を加えた架橋重質化ピッチを成形する。その際、予め架橋重質化ピッチと添加剤との混合物を均一にしておくことが好ましい。架橋重質化ピッチと添加剤との混合物は、加熱することで溶融混合物とすることが好ましい。

[0064] 架橋重質化ピッチの成形は、溶融混合物の状態で行ってもよく、あるいは、溶融混合物を冷却後粉碎し、熱水中で攪拌する等によって行ってもよい。なお、後の添加剤の抽出工程を容易にするためには、粒子径6.0mm以下の球状ピッチとなるように架橋重質化ピッチを成形することが好ましい。

[0065] 球状ピッチは、例えば懸濁剤を含む水を分散媒とし、常圧又は加圧下で、架橋重質化ピッチと添加剤の均一混合物を溶融分散することで得ることができる。

[0066] その他、球状ピッチを得るための方法として、例えば特公昭59-10930号公報に開示の方法を参考としてもよい。具体的には、架橋重質化ピッチと粘度調整用添加剤との混合物を溶融状態で押出して棒状としたもの、またはそれを延伸したものを冷却固化し、得られる棒状ピッチを破砕して、長さ/直径の比が5以下の棒状ピッチとした後、棒状ピッチの軟化点以上の温度で、懸濁剤含有熱水中に攪拌混合させて球状に成形してもよい。

[0067] 本実施形態では、上述した棒状ピッチのサイズが球状活性炭の平均粒子径を決定づける。したがって、球状活性炭の平均粒子径を1.5mm以上、4.0mm以下とするためには、棒状ピッチの長手方向のサイズは、1.5~10mm程度とすることが好ましい。また、棒状ピッチを押し出す際の口金の口径は、1.5mm~10mm程度とすることが好ましい。

[0068] 上記のようにして得られた棒状ピッチを、架橋重質化ピッチと添加剤との混合物の軟化点以上に加熱した熱水中に入れることで、棒状ピッチは軟化変

形し、球状ピッチとなる。

[0069] また、架橋重質化ピッチと添加剤との溶融混合物を冷却後粉碎し、熱水中で攪拌する際の熱水の温度（以下、この温度を「球状化温度」という）は、架橋重質化ピッチと添加剤との溶融混合物の粘度に応じて適宜設定すればよい。

[0070] 本実施形態において、球状化温度の下限値は、好ましくは95℃以上、より好ましくは97℃以上、さらに好ましくは98℃以上である。また、その上限値は、好ましくは120℃以下、より好ましくは115℃以下、さらに好ましくは110℃以下である。球状化温度をこの範囲に設定することで、球状ピッチを効率よく得ることができる。なお、球状化温度が低いと、架橋重質化ピッチと添加物との混合物が変形しないため、棒状ピッチを効率良く球状化することができない虞がある。一方、球状化温度が高すぎると、架橋重質化ピッチと添加物との溶融混合物が俵状になったり、またはこの溶融混合物がちぎれたりするため、最終的に得られる球状活性炭の粒子径が小さくなる虞がある。

[0071] なお、熱水中で棒状ピッチを球状化する際には、攪拌等を行うことが好ましい。その際、攪拌力が弱いと、球状ピッチが沈降するとともに、球状ピッチ同士が融着してしまう虞がある。一方で、攪拌力が高すぎると、せん断力により球状ピッチの引きちぎれが発生してしまう虞がある。このようなことから、熱水中で球状ピッチが浮遊・流動するような最適な攪拌機構および攪拌回転数を適宜選択することが好ましい。なお、球状ピッチを流動させる手段としては、攪拌に限定されず、その他の適切な方法を用いてもよい。

[0072] さらに、本実施形態では、上記架橋重質化ピッチと上記添加剤との混合物を懸濁剤の存在下で熱水中に溶融懸濁分散させることがより好ましい。すなわち、棒状ピッチを球状化する際には、熱水中に懸濁剤を添加することがより好ましい。懸濁剤を含有する熱水は、球状ピッチの分散性を向上させるとともに、球状ピッチ同士が互いに融着することを防止する役割がある。このようなことから、本実施形態では、架橋重質化ピッチと添加剤との混合物を

熱水中に溶融懸濁分散させて、球状ピッチを得ることが好ましい。

[0073] 本実施形態において、懸濁剤としては、例えばポリビニルアルコール（以下、「PVA」ともいう）、キサンタンガム、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸及びその塩類、ポリエチレングリコール及びそのエーテル誘導体、エステル誘導体澱粉、ゼラチン等の水溶性高分子化合物等を挙げることができる。

[0074] その際、懸濁剤の濃度は、適宜設定すればよい。なお、懸濁剤の濃度が高いほど、球状ピッチの沈降速度が低下する、これによれば、より小さい攪拌力で球状ピッチを分散させることができるとともに、せん断力による球状ピッチの引きちぎれ等を抑制することができる。

[0075] 本実施形態では、懸濁剤としてPVAを用いた場合、上述した熱水に対するPVAの含有量の下限值は、0.1質量%以上、好ましくは0.15質量%以上、より好ましくは0.23質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上である。また、その上限値は、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。

[0076] 熱水の温度の下限值は、好ましくは95℃以上、より好ましくは97℃以上、さらに好ましくは98℃以上である。また、その上限値は、好ましくは120℃以下、より好ましくは115℃以下、さらに好ましくは110℃以下である。

[0077] さらに、本実施形態では、懸濁剤とともに増粘剤を併用してもよく、あるいは増粘剤のみを単独で使用してもよい。

[0078] 球状化する際に、棒状ピッチと懸濁剤を含有する熱水との量比については、液比が高いことが好ましい。これにより、棒状ピッチ同士の衝突等による小粒子径化や異形化の影響が低減される。

[0079] (4) 添加剤の抽出

次に、得られる球状ピッチ中に含まれる添加剤を除去し、後の不融化工程において、球状ピッチの内部まで酸化性ガスが拡散するための孔を形成する。

- [0080] 本実施形態において、架橋重質化ピッチは添加剤との非相溶性を有することから、球状ピッチの内部は、架橋重質化ピッチと添加剤との海島構造をしていると推測される。このようなことから、本製造方法では、溶剤を用いて球状ピッチ中に含まれる添加剤部分を除去することによって、後の不融化工程において球状ピッチに対して酸素ガスの通り道となる孔を形成することが好ましい。
- [0081] 溶剤と球状ピッチのスラリーとの質量比は、好ましくは7以上であり、より好ましくは9以上であり、さらに好ましくは13である。溶剤と球状ピッチのスラリーとの質量比が7未満であると、粒子内部の添加剤が十分に抽出できないことがあり、後の不融化工程において球状ピッチに対して酸素ガスの通り道となる孔を形成することができないことがある。
- [0082] 球状ピッチから添加剤を抽出し除去するための溶剤としては、脂肪族化合物が挙げられる。この脂肪族化合物には、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ナフサ、ケロシン等の脂肪族炭化水素主体の混合物、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の脂肪族アルコール類等が挙げられ、中でもn-ヘキサンが好適に用いられる。
- [0083] その際、n-ヘキサンと球状ピッチのスラリーとの質量比は、好ましくは7以上であり、より好ましくは9以上であり、さらに好ましくは13以上である。n-ヘキサンと球状ピッチのスラリーとの質量比が7未満であると、粒子内部の添加剤が十分に抽出できないことがあり、後の不融化工程において球状ピッチに対して酸素ガスの通り道となる孔を形成することができないことがある。
- [0084] 本実施形態では、不融化時の酸素を内部まで拡散させるための孔を十分に形成させることが好ましい。そのためには、球状ピッチからの添加剤の抽出を十分に行うことが好ましい。
- [0085] このように溶剤を用いれば、球状ピッチの形状を維持したまま、添加剤のみを効率よく除去することができる。
- [0086] 本製造方法において球状ピッチから添加剤を除去すると、球状ピッチには

添加剤が抽出されたことによる抜け穴が形成され、これにより均一な多孔性を有する多孔性球状ピッチが得られる。

[0087] 本実施形態では、多孔性球状ピッチの軟化点は、架橋重質化ピッチの軟化点に大きく影響される。なお、軟化点が低すぎると後述する不融化のための熱処理時に、多孔性球状ピッチが軟化あるいは溶融する虞があり好ましくない。

[0088] 本実施形態において、多孔性球状ピッチの軟化点は高いほど好ましい。多孔性球状ピッチの軟化点を高くするには、架橋ピッチの重質化を進行させることが好ましい。この軟化点が高すぎると、架橋ピッチ中に異方性成分が生成し、架橋重質化ピッチの球状化、添加物の抽出、および後述する均一な賦活処理等が難しくなる虞がある。

[0089] このようなことから、本実施形態において、多孔性球状ピッチの軟化点は、好ましくは150℃以上、350℃以下であり、より好ましくは200℃以上、300℃であり、さらに好ましくは220℃以上、280℃以下である。

[0090] ところで、多孔性球状ピッチのトルエン不溶分はピッチからの炭化収率と良い相関関係があり、トルエン不溶分が高いほど炭素化収率が高くなる傾向がある。したがって、トルエン不溶分は、好ましくは40%以上であり、より好ましくは50%以上である。上記トルエン不溶分は、公知の方法によって測定することが可能であり、例えば、特許文献1の段落0030に記載の方法によって測定することが可能である。

[0091] (5) 不融化

続いて、多孔性球状ピッチから、熱に対して不融性の多孔性球状不融化ピッチを形成する。本製造方法では、そのために、球状ピッチから添加剤を抽出することによって形成された孔を利用して、多孔性球状ピッチの内部まで均一に酸化性ガスを拡散させ、架橋処理を施す。これにより、多孔性球状不融化ピッチを形成することができる。より具体的には、例えば、流動層中で多孔性球状ピッチに対してガスを流し、100℃以上、350℃以下、好ま

しくは120℃以上、320℃以下、より好ましくは130℃以上、300℃以下で加熱すればよい。

[0092] 酸化性ガスとしては、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $SO_3$ 、 $NO_2$ 、空気等の酸化性ガス、あるいはこれら酸化性ガスを窒素、炭酸ガス、水蒸気等の不活性気体で希釈した混合ガスを用いることができる。

[0093] また、架橋処理の程度は、例えば元素分析により求めた酸化処理後の多孔性ピッチの元素分析による酸素含有量によって判断することができる。その際、酸素含有量は5質量%以上であればよく、好ましくは8質量%以上、25質量%以下、より好ましくは10質量%以上、23質量%以下、さらに好ましくは11質量%以上、21質量%以下となるように酸化処理を行うことが好ましい。

[0094] (6) 焼成・賦活

最後に、多孔性球状不融化ピッチを焼成して炭素とし、この炭素に細孔を形成させる。なお、不融化工程で形成された球状活性炭の孔は、不融化時に酸素を拡散させるためのものである。この焼成・賦活工程を経た後で、最終的な吸着能をつかさどる細孔が球状活性炭に形成される。例えば、多孔性球状不融化ピッチを非酸化性雰囲気ガス中、600℃以上、好ましくは650℃以上、より好ましくは700℃以上で熱処理することによって、球状炭素成形体を得ることができる。

[0095] 次いで、常法により、球状炭素成形体を焼成し、賦活化する。その際、二酸化炭素及び水蒸気等の穏和な酸化性ガスを主成分とする賦活性ガス雰囲気中、球状炭素成形体に対して、賦活処理する。これにより、本実施形態に係る球状活性炭を得ることができる。

[0096] 本実施形態では、球状炭素成形体に対して、好ましくは600℃以上、より好ましくは650℃以上、さらに好ましくは700℃以上で賦活性ガスを作用させる。これにより、球状炭素成形体の炭素化および賦活を同時に進行させることもができるため、工程経済の観点から好ましい。

[0097] 本実施形態では、上述のようにして得られた球状活性炭に対して、さらに

酸、アルカリ、又は金属等の他の物質を添着してもよい。球状活性炭に対する他の物質の添着は、公知の方法を用いればよい。例えば球状活性炭に金属を添着または担持させれば、この球状活性炭を触媒等として用いることができる。

## 実施例

[0098] 次に、実施例を示しながら本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0099] [平均粒子径]

活性炭の平均粒子径は J I S K 1 4 7 4 に準じて評価した。具体的には、J I S K 1 4 7 4 に準じて粒度累計線図を作成し、横軸の 5 0 % の点の垂直線と粒度累計線図との交点から、縦軸に水平線を引いて交点の示すふるいの目開き (mm) を求めて、この目開きの値を平均粒子径とした。

[0100] [細孔径および細孔容積]

活性炭の細孔径および細孔容積について、水銀圧入法による細孔容積水銀ポロシメーター (MICROMERITICS 社製「AUTOPORE 9200」) を用いて活性炭の細孔径および細孔容積を測定した。具体的には、活性炭を試料容器に入れ、2.67 Pa 以下の圧力で 30 分間脱気した。次いで、水銀を試料容器内に導入し、徐々に加圧して水銀を活性炭の細孔へ圧入した。そして、このときの圧力と水銀の圧入量との関係から、以下の各計算式を用いて活性炭の細孔容積分布を計算した。

[0101] 細孔直径の算出は、直径 (D) の円筒形の細孔に水銀を圧力 (P) で圧入する場合、水銀の表面張力を「 $\gamma$ 」、水銀と細孔壁との接触角を「 $\theta$ 」とすると、表面張力と細孔断面に働く圧力のつり合いから、

$$-\pi D \gamma \cos \theta = \pi (D/2)^2 \cdot P \quad \dots (式2)$$

の関係式が成り立つ。従って、

$$D = (-4 \gamma \cos \theta) / P \quad \dots (式3)$$

となる。

[0102] 本明細書においては、水銀の表面張力を 484 dyne/cm、水銀と炭

素との接触角を130度、圧力PをMPa、そして細孔直径Dを $\mu\text{m}$ で表示し、下記式

$$D = 1.24 / P \quad \dots \text{(式4)}$$

により圧力Pと細孔直径Dの関係を求めた。

[0103] なお、本実施例における細孔直径50～10000nmの範囲の細孔容積とは、対応する水銀圧入圧の範囲に圧入された水銀の体積に相当する。

[0104] [ダスト量の評価]

活性炭のダスト量を以下の手順で評価した。

1) あらかじめメンブレンフィルター（ADVANTEC製直径47mm、目開き1 $\mu\text{m}$ ）を110℃で1時間乾燥後、デシケーター中で放冷し、その後、精密科学天秤で0.1mgまで秤量した。

2) 乾燥試料を100mlの三角フラスコに5gとり、精密科学天秤で0.1mgまで秤量した。

3) 三角フラスコに純水を100ml加え、超音波洗浄機（日本エマソン製ブランソニック卓上型超音波洗浄器1510J-MT）に3分間かけた。

4) 超音波後の懸濁液を目開き106 $\mu\text{m}$ のふるいでろ過し、ろ液をミリポアフィルター吸引装置にセットしたメンブレンフィルターでろ過した。上記3)の工程の三角フラスコ壁面は純水で流し、これもメンブレンフィルターでろ過した。

5) 上記4)の工程でふるい上に残った試料を三角フラスコに戻し、純水100mlを加えた後、上記3)と上記4)の操作を計3回繰り返した。

6) ろ過後のメンブレンフィルターを110℃で1時間乾燥後、デシケーターの中で30分間放冷し、その後、精密科学天秤で0.1mgまで秤量した。

7) カーボンダスト量は次の式により算出した。

[0105] カーボンダスト量 =  $(B - A) / S \quad \dots \text{(式5)}$

A : ろ過前のメンブレンフィルターの質量 (g)

B : ろ過後のメンブレンフィルターの質量 (g)

S : 試料の質量 (g)

[水中振とう摩耗率]

活性炭の水中振とう摩耗率を以下の方法で評価した。

- 1) あらかじめ 110℃ で 1 時間乾燥したメンブレンフィルター (目開き 0.3 μm) を、デシケーター中で放冷後、精密科学天秤で 0.1 mg まで秤量した。
- 2) 乾燥試料約 10 g を 0.1 mg の桁まで計りとり、200 ml 分液ロートに移し入れ、純水を 50 ml 加えた後、振とう機 (いわき産業製 KM-SHAKER モデル V-S 振幅 40 mm、振とう数 250 往復/分) で 120 分間振とうした。
- 3) 懸濁液を目開き 150 μm のふるいでろ過し、メンブレンフィルターを用いてろ液を吸引ろ過した。上記 2) の工程における分液ロート壁面は純水で流し、これもメンブレンフィルターでろ過した。
- 4) メンブレンフィルターを 110℃ 30 分乾燥後、デシケーターで 30 分間放冷し、メンブレンフィルターの質量を 0.1 mg まで正しく計った。
- 5) 次式により、水中振とう摩耗率を計算した。

[0106] 水中振とう摩耗率 (%) = (b - a) / s × 100 . . . (式 6)

a : ろ過前のメンブレンフィルターの質量 (g)

b : ろ過後のメンブレンフィルターの質量 (g)

s : 試料の質量 (g)

[比表面積]

比表面積連続流通式のガス吸着法による比表面積測定器 (MICROMERITICS 社製「FLOWSORB III」) を用いて、試料 (炭素質材料) のガス吸着量を測定し、BET の式により比表面積を計算した。

[0107] 具体的には、試料を試料管に充填し、その試料管に窒素 30 vol% を含有するヘリウムガスを流しながら以下の操作を行い、試料への窒素吸着量を求めた。すなわち、試料管を -196℃ に冷却し、試料に窒素を吸着させた。次に、試料管を室温に戻した。このとき多孔性球状炭素質物質試料から脱

離してくる窒素量を熱伝導度型検出器で測定し、吸着ガス量（ $v$ ）とした。それから、BETの式から誘導された近似式：

$$V_m = 1 / (v \cdot (1 - x)) \quad \dots \quad (\text{式7})$$

を用いて液体窒素温度における、窒素吸着による1点法（相対圧力  $x = 0.3$ ）により  $V_m$  を求め、次式：

$$\text{比表面積} = 4.35 \times V_m \text{ (m}^2/\text{g)} \quad \dots \quad (\text{式8})$$

により試料の比表面積を計算した。なお、前記の各計算式で、 $v$  は実測される吸着量（ $\text{cm}^3/\text{g}$ ）であり、 $x$  は相対圧力である。

[0108] [充填密度]

JIS K1474-1991法に準じ、充填密度を測定した。

[0109] [アスペクト比]

デジタルマイクロスコープ（KEYENCE社製「VHX-700F」）を用いて、試料のアスペクト比を計算した。

[0110] 具体的には、平均的な抽出となるように試料粒子30粒をシャーレに広げ、1粒子の長軸と短軸の長さをデジタルマイクロスコープで測定した。そして、最大1となるように、長軸と短軸の長さ比からアスペクト比を算出した。以下の実施例等では、30粒子のアスペクト比の平均値をアスペクト比とした。

[0111] [圧潰強力]

圧潰強力は、以下の方法によって求められた。すなわち、球状活性炭の試料粒子32粒を無造作に抜き出し、簡易粒体硬度計（筒井理化学器械株式会社製）を用い、試料粒子が潰れた瞬間の硬度を測定した。硬度の測定値からその最大値および最小値を除き、30粒の試料粒子の硬度の測定値の平均値を算出してその試料粒子の圧潰強力、とした。

[0112] [実施例1]

内容積25リットルのステンレス製耐圧容器に比重（15℃における試料の質量と4℃における等体積の純水の質量との比）1.08のエチレンの製造時に生成するボトム油（エチレンボトム油）10.0kgを仕込んだ。反

応容器の下部より3.7 L/minで空気を吹き込み0.4 MPaの加圧下、230から250℃で、エアブローイング反応を4時間20分行った。こうして、9.5 kgのエアブローイングタールを得た。得られたエアブローイングタール3.0 kgを385℃で熱重質化したのち、さらに軽質分を減圧留去することにより、エアブローイングピッチ1.4 kgを得た。得られたピッチは、軟化点が203℃、トルエン不溶分が58%であった。

[0113] 上記エアブローイングピッチ0.72 kgと、ナフタレン0.28 kgを、攪拌翼のついた内容積1.5 Lの耐圧容器に仕込み、200℃で熔融混合を行った後、140～160℃に冷却して押し出し、直径2 mmの棒状成形体を得た。次いで、この棒状成形体を長さが約2.0 mmから2.8 mmになるように破碎した。懸濁剤としての1.2重量%のポリビニルアルコール（ケン化度＝88%）を溶解して100℃に加熱した水溶液1 L中に、前記の破碎物約450 mlを投入した。破碎物を攪拌分散により球状化した後、冷却し、前記のポリビニルアルコール水溶液を水で置換することにより球状ピッチ成形体スラリーを得た。大部分の水をろ過により除去した後、球状ピッチスラリーの7倍重量のn-ヘキサンで球状ピッチスラリー中のナフタレンを抽出除去し、多孔性球状ピッチを得た。このようにして得た多孔性球状ピッチを、流動床を用いて、加熱空気を通じながら、室温から150℃まで1時間で昇温したのち、150℃から20℃/hの昇温速度で260℃まで昇温した後、260℃にて1時間保持して酸化した。こうして、熱に対して不融性の多孔性球状不融化ピッチを得た。続いて、多孔性球状不融化ピッチを、流動床を用い、50 vol%の水蒸気を含む窒素ガス雰囲気中850℃で充填密度0.79 g/mlになるまで賦活処理して、球状活性炭を得た。得られた球状活性炭の、平均粒子径、細孔径分布、ダスト量、水中振とう摩耗率、比表面積、アスペクト比および圧潰強力について評価した。

[0114] [実施例2～8]

表1および2に示すように、エアブローイングピッチとナフタレンとを

溶融混合する際のピッチ量ナフタレン量、球状化時の棒状成型体仕込み量、球状化温度、ポリビニルアルコール濃度、ナフタレンを抽出する際のn-ヘキサン量および賦活後の充填密度をそれぞれ変更した以外は、実施例1と同じ操作によって実施例2~8の活性炭を得た。

[0115] [実施例9]

表1に示すように、エアブローイングピッチとナフタレンとを溶融混合する際のピッチ量、ナフタレン量、棒状成型体サイズ、球状化時の棒状成型体仕込み量、球状化温度、ポリビニルアルコール濃度、ナフタレンを抽出する際のn-ヘキサン量を調整した以外は、実施例1と同じ操作で、多孔性球状ピッチを得た。

[0116] 得られた多孔性球状ピッチを、静置層で、加熱空気を通じながら、室温から150℃まで1時間で昇温したのち、150℃から20℃/hの昇温速度で260℃まで昇温した後、260℃にて1時間保持して酸化した。こうして、熱に対して不融性の多孔性球状不融化ピッチを得た。続いて、多孔性球状不融化ピッチを、静置層で、50vol%の水蒸気を含む窒素ガス雰囲気中850℃で充填密度0.70g/mlになるまで賦活処理して、活性炭を得た。

[0117] [実施例10]

表1に示すように、エアブローイングピッチとナフタレンとを溶融混合する際のピッチ量、ナフタレン量、棒状成型体サイズ、球状化時の棒状成型体仕込み量、球状化温度、ポリビニルアルコール濃度、ナフタレンを抽出する際のn-ヘキサン量を調整した以外は、実施例1と同じ操作で、多孔性球状ピッチを得た。

[0118] 得られた多孔性球状ピッチを、静置層で、加熱空気を通じながら、室温から150℃まで1時間で昇温したのち、150℃から20℃/hの昇温速度で300℃まで昇温した後、300℃にて1時間保持して酸化した。こうして、熱に対して不融性の多孔性球状不融化ピッチを得た。続いて、多孔性球状不融化ピッチを、静置層で、50vol%の水蒸気を含む窒素ガス雰囲気

中850℃で充填密度0.68g/mlになるまで賦活処理して、活性炭を得た。

[0119] [実施例11]

懸濁剤としてキサンタンガムを使用し、表1に示すように、エアブローイングピッチとナフタレンとを溶融混合する際のピッチ量、ナフタレン量、棒状成形体サイズ、球状化時の棒状成型体仕込み量、球状化温度、キサンタンガム濃度、ナフタレンを抽出する際のn-ヘキサン量を調整した以外は、実施例1と同じ操作で、多孔性球状ピッチを得た。

[0120] 得られた多孔性球状ピッチを、静置層で、加熱空気を通じながら、室温から150℃まで1時間で昇温したのち、150℃から20℃/hの昇温速度で300℃まで昇温した後、300℃にて1時間保持して酸化した。こうして、熱に対して不融性の多孔性球状不融化ピッチを得た。続いて、多孔性球状不融化ピッチを、静置層で、50vol%の水蒸気を含む窒素ガス雰囲気中850℃で充填密度0.70g/mlになるまで賦活処理して、活性炭を得た。

[0121] [比較例1]

ピッチ0.75kg、ナフタレン量を0.25kgとした以外は、実施例1と同じ操作で活性炭を作成したところ、焼成・賦活の工程で多孔性球状不融化ピッチ成形体が溶融し、その形状（球状）を維持できなかった。

[0122] [比較例2]

表1に示すように、エアブローイングピッチとナフタレンの量、球状化温度、ポリビニルアルコール濃度およびヘキサン量を調整した以外は、実施例1と同様の操作で活性炭を作成したところ、焼成・賦活の工程で多孔性球状不溶性ピッチ成形体が溶融し、その形状（球状）を維持できなかった。

[0123] [比較例3]

表1に示すように、エアブローイングピッチとナフタレンの量、球状化温度およびポリビニルアルコール濃度を調整した以外は、実施例1と同様の操作で活性炭を作成した。その結果、架橋重質化ピッチの成形工程で得られ

たピッチ成形体の形状は全てが小判状であった。

[0124] [比較例 4]

直径 1.0 mm の棒状成形体を長さが約 1.0 mm から 1.5 mm になるように破碎するとともに、表 1 に示すように、エアブローイングピッチとナフタレンの量、球状化温度、ポリビニルアルコール濃度およびヘキサン量を調整した以外は、実施例 1 と同じ操作によって活性炭を得た。

[0125] [比較例 5]

球状白鷺 X 7000H (大阪ガスケミカル株式会社) について実施例 1 と同じ評価を行った。

[0126] [比較例 6]

クラレコール SW (クラレケミカル株式会社) について実施例 1 と同じ評価を行った。

[0127] 上述した各実施例および比較例の結果を表 1 及び 2 にまとめる。

[0128] 表 1 中、「サイズ」は、棒状成形体のサイズを意味し、「仕込み量」は、棒状成形体の仕込み量を意味する。また、「懸濁剤」は、例えば PVA である。また、「Rhex」は、抽出時のヘキサン質量比を意味し、より具体的には球状ピッチスラリーに対する n-ヘキサンの質量比 (n-ヘキサン量 / 球状ピッチスラリー量) を意味する。

[0129] 表 2 中、「D1」は、溶融を意味し、「D2」は、全てが小判状であることを意味する。また、「Vp1」は、10~10000 nm の範囲における細孔容積を意味し、「Vp2」は、50~10000 nm の範囲における細孔容積を意味する。また、「Asw」は、水中振とう摩耗率を意味し、「Rasp」は、アスペクト比を意味し、「Sp」は、圧潰強力を意味する。



[表2]

表2

	活性炭の物性								
	平均粒径 (mm)	充填密度 (g/mL)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (mg/L)		ダスト量 ( $\mu$ g/g)	Asw (%)	Rasp (-)	Sp (kg/個)
				Vp1	Vp2				
実施例 1	1.7	0.79	485	0.06	0.05	690	0.04	0.82	2.80
実施例 2	1.7	0.61	859	0.12	0.09	780	0.12	0.94	2.35
実施例 3	1.7	0.79	495	0.07	0.06	460	0.08	0.98	2.98
実施例 4	1.7	0.80	420	0.07	0.06	560	0.17	0.95	3.19
実施例 5	1.6	0.61	958	0.11	0.08	230	0.05	0.96	2.09
実施例 6	1.8	0.60	960	0.11	0.08	240	0.05	0.98	2.15
実施例 7	1.6	0.80	420	0.10	0.07	310	0.03	0.94	2.73
実施例 8	1.5	0.51	1409	0.21	0.12	620	0.04	0.90	1.31
実施例 9	2.6	0.70	472	0.13	0.09	399	1.78	0.98	2.30
実施例 10	3.3	0.68	451	0.14	0.09	570	0.53	0.98	3.52
実施例 11	3.0	0.70	461	0.13	0.09	510	0.50	0.98	3.58
比較例 1	D1	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	D1	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 3	D2	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 4	0.7	0.60	1100	0.09	0.05	270	0.03	0.99	0.72
比較例 5	1.5	0.51	770	0.29	0.25	2340	7.00	0.99	1.19
比較例 6	1.7	0.54	1006	0.39	0.34	2200	1.55	0.86	0.92

## 産業上の利用可能性

[0130] 本発明は、例えば分離プロセス、精製、触媒、または溶剤回収等のための

活性炭として好適に利用することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 平均粒子径が1.5 mm以上、4.0 mm以下であり、一体成形された球状活性炭であって、  
細孔径が50 nm以上、10000 nm以下の範囲における細孔容積が0.01 ml/g以上、0.24 ml/g以下の範囲であることを特徴とする球状活性炭。
- [請求項2] 圧潰強力が1.20 kg/個以上であることを特徴とする請求項1に記載の球状活性炭。
- [請求項3] 上記球状活性炭1 gあたりに含まれるダスト量が2000  $\mu$ g以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の球状活性炭。
- [請求項4] 水中振とう摩耗率が5%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の球状活性炭。
- [請求項5] アスペクト比が0.7以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の球状活性炭。
- [請求項6] アルカリ又は酸が添着されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の球状活性炭。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の球状活性炭を製造する方法であって、  
重質炭化水素油由来の架橋重質化ピッチに対して、添加剤として沸点が200℃以上の2または3環の芳香族化合物を加える工程と、  
上記架橋重質化ピッチと上記添加剤との混合物を熱水中に溶融懸濁分散させて、これにより得られる球状ピッチから溶剤を用いて添加剤を抽出し、多孔性球状ピッチを得る工程と、  
上記多孔性球状ピッチを不融化および焼成・賦活する工程とを含み、  
上記重質炭化水素油は、石油タール、石炭タールおよびエチレンボトム油からなる群から選択される1種またはそれ以上であり、  
上記熱水の温度は、95℃以上、120℃以下であり、

上記溶剤は、脂肪族化合物であり、

上記球状ピッチに対する上記溶剤の質量比が7以上であることを特徴とする球状活性炭の製造方法。

[請求項8] 上記架橋重質化ピッチと上記添加剤との混合物の全量を100質量%とする場合、上記添加剤の添加量は、26質量%以上、50質量%以下であることを特徴とする、請求項7に記載の球状活性炭の製造方法。

[請求項9] 上記添加剤がナフタレンであることを特徴とする請求項7または8に記載の球状活性炭の製造方法。

[請求項10] 上記架橋重質化ピッチと上記添加剤との混合物を懸濁剤の存在下で熱水中に熔融懸濁分散させることを特徴とする、請求項7～9のいずれか1項に記載の球状活性炭の製造方法。

[請求項11] 上記懸濁剤は、ポリビニルアルコールおよびキサンタンガムの一方または両方であることを特徴とする請求項10に記載の球状活性炭の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/044861

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  Int.Cl. C01B32/30 (2017.01) i, C01B32/33 (2017.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  Int.Cl. C01B32/30, C01B32/33</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:70%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1971-2018</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1996-2018</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1994-2018</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                  JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018	Registered utility model specifications of Japan	1996-2018	Published registered utility model applications of Japan	1994-2018										
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996																			
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018																			
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018																			
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018																			
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2005-119947 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 12 May 2005, paragraphs [0023], [0027], example 1 &amp; US 2005/0069481 A1, paragraph [0031], example 1 &amp; EP 1518825 A2 &amp; CN 1607174 A</td> <td align="center">1-11</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>WO 2014/129614 A1 (KUREHA CORPORATION) 28 August 2014 &amp; US 2015/0374743 A1 &amp; EP 2959906 A1</td> <td align="center">1-11</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2010-269994 A (KUREHA CORPORATION) 02 December 2010 (Family: none)</td> <td align="center">1-11</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 56-005313 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 20 January 1981 &amp; US 4761284 A1 &amp; GB 2053176 A &amp; DE 3023848 A1 &amp; FR 2459660 A1</td> <td align="center">1-11</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>WO 2010/008072 A1 (KUREHA CORPORATION) 21 January 2010 (Family: none)</td> <td align="center">1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2005-119947 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 12 May 2005, paragraphs [0023], [0027], example 1 & US 2005/0069481 A1, paragraph [0031], example 1 & EP 1518825 A2 & CN 1607174 A	1-11	A	WO 2014/129614 A1 (KUREHA CORPORATION) 28 August 2014 & US 2015/0374743 A1 & EP 2959906 A1	1-11	A	JP 2010-269994 A (KUREHA CORPORATION) 02 December 2010 (Family: none)	1-11	A	JP 56-005313 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 20 January 1981 & US 4761284 A1 & GB 2053176 A & DE 3023848 A1 & FR 2459660 A1	1-11	A	WO 2010/008072 A1 (KUREHA CORPORATION) 21 January 2010 (Family: none)	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	JP 2005-119947 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 12 May 2005, paragraphs [0023], [0027], example 1 & US 2005/0069481 A1, paragraph [0031], example 1 & EP 1518825 A2 & CN 1607174 A	1-11																		
A	WO 2014/129614 A1 (KUREHA CORPORATION) 28 August 2014 & US 2015/0374743 A1 & EP 2959906 A1	1-11																		
A	JP 2010-269994 A (KUREHA CORPORATION) 02 December 2010 (Family: none)	1-11																		
A	JP 56-005313 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 20 January 1981 & US 4761284 A1 & GB 2053176 A & DE 3023848 A1 & FR 2459660 A1	1-11																		
A	WO 2010/008072 A1 (KUREHA CORPORATION) 21 January 2010 (Family: none)	1-11																		
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align:top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align:top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>																
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>																			
<p>Date of the actual completion of the international search                  31 January 2018 (31.01.2018)</p>		<p>Date of mailing of the international search report                  13 February 2018 (13.02.2018)</p>																		
<p>Name and mailing address of the ISA/                  Japan Patent Office                  3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,                  Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>																		

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C01B32/30(2017.01)i, C01B32/33(2017.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C01B32/30, C01B32/33

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2018年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2018年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 JSTPlus /JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-119947 A (呉羽化学工業株式会社) 2005.05.12, 段落 0023, 0027, 実施例 1 & US 2005/0069481 A1( [0031] ,Example1) & EP 1518825 A2 & CN 1607174 A	1-11
A	WO 2014/129614 A1 (株式会社クレハ) 2014.08.28, & US 2015/0374743 A1 & EP 2959906 A1	1-11
A	JP 2010-269994 A (株式会社クレハ) 2010.12.02, (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 31.01.2018	国際調査報告の発送日 13.02.2018
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 塩谷 領大 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G	4665
--------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 56-005313 A (呉羽化学工業株式会社) 1981. 01. 20, & US 4761284 A1 & GB 2053176 A & DE 3023848 A1 & FR 2459660 A1	1-11
A	WO 2010/008072 A1 (株式会社クレハ) 2010. 01. 21, (ファミリーなし)	1-11