

(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2月1日(01.02.2018)



(10) 国際公開番号  
WO 2018/021246 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 32/342 (2017.01) B01J 20/28 (2006.01)  
B01J 20/20 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/026711
- (22) 国際出願日: 2017年7月24日(24.07.2017)
- (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 2016-145630 2016年7月25日(25.07.2016) JP
- (71) 出願人: 大阪ガスケミカル株式会社 (OSAKA GAS CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 Osaka (JP), ジャコビ・カーボン

ズ・インコーポレイテッド(JACOBI CARBONS INC.) [US/US]; 43213 オハイオ州コロンバス、マコーミックブルバード 4 3 2 Ohio (US).

(72) 発明者: 関建司(SEKI Kenji); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP), 藤原裕己(FUJIWARA Hiromi); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP), 岩島良憲(IWASHIMA Yoshinori); 〒5500023 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内 Osaka (JP).

(54) Title: ACTIVATED CARBON PRODUCTION METHOD, ACTIVATED CARBON AND CANISTER

(54) 発明の名称: 活性炭の製造方法及び活性炭及びキャニスタ

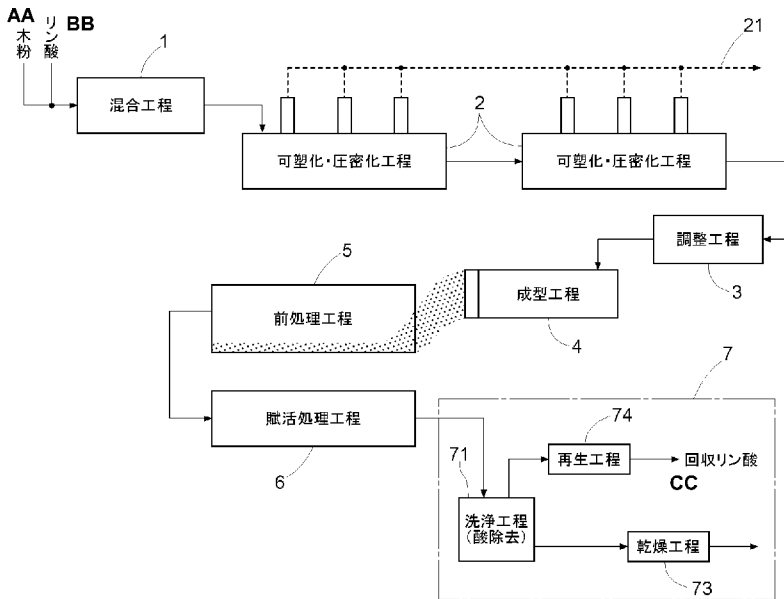


FIG. 1:  
 1 Mixing step  
 2 Plasticizing and compacting step  
 3 Adjustment step  
 4 Molding step  
 5 Pre-processing step  
 6 Activation processing step  
 71 Washing step (acid removal)  
 73 Drying step  
 74 Regeneration step  
 AA Wood flour  
 BB Phosphoric acid  
 CC Recovered phosphoric acid

(57) Abstract: The objective of the invention is to provide an activated carbon production method capable of producing activated carbon that can be uniformly fired and molded, and whereof the quality is stable. The method comprises: a plasticizing and compacting step of plasticizing and compacting a mixture of wood material and phosphate compound, using a uniaxial or biaxial extruder-kneader under pressing and heating conditions until the loss on heating at 140 ° C for 30 minutes is between 10% by mass and 25% by mass exclusive, to obtain a carbon material; an adjustment step of heat-treating, until the loss on heating at 140 ° C for 30 minutes is between 3% by mass and 12% by mass exclusive, the carbon material that has undergone the plasticizing and compacting step; and an activation processing step of activating, under a heating condition of between 400°C and 600°C inclusive, the carbon material that has undergone the plasticizing



WO 2018/021246 A1

(74) 代理人: 特許業務法人 R & C (R&C IP LAW FIRM); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番3号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

and compacting step.

(57) 要約: 均質に焼成、成型でき、品質の安定した活性炭を製造できる活性炭の製造方法を提供すること。木質材料とリン酸化合物との混合物を、一軸または二軸押出混練機にて加圧・加熱条件下に140℃、30分での加熱減量が10質量%を超えて25質量%未満になるまで可塑化、圧密化した炭素質材料を得る可塑化・圧密化工程と、可塑化・圧密化工程を経た炭素質材料を、140℃、30分での加熱減量が3質量%を超えて12質量%未満になるまで加熱処理する調整工程と、可塑化・圧密化工程を経た炭素質材料を400℃以上600℃以下の加熱条件で賦活する賦活処理工程とを行う。

## 明 細 書

**発明の名称**：活性炭の製造方法及び活性炭及びキャニスタ

### 技術分野

[0001] 本発明は、活性炭の製造方法及び活性炭及びキャニスタに関する。

### 背景技術

[0002] 従来から、リン酸賦活活性炭が知られている。即ち、炭素質原料にリン酸、リン酸ナトリウムなどのリン酸塩等の薬品を含浸した後焼成すると、非常に発達した多孔体の焼成炭が得られる。こうして得られたリン酸賦活活性炭は、一般的に比較的多くのメソポアを有する細孔分布を持つことから、キャニスタ用として好適に用いられている。

[0003] 上述の焼成は通常、炭素質原料とリン酸を混合器を用いて混合し、ロータリーキルンのような加熱機を用いて、低温で可塑化して半炭化状態にするとともに、その可塑化した炭素質材料を、更に高温で加熱することにより行われる（たとえば特許文献1参照）。

[0004] しかし、可塑化した炭素質材料を焼成する場合に、炭素質材料の性状によっては、粘稠な塊になったり、バサバサした性状のものになったりして、成型性が大きく低下する場合があります。取り扱いが困難になるとともに、加熱した際の温度斑や、加熱装置内部における滞留時間の斑が大きく、成型賦活しても吸着能力の十分に発揮される均質な多孔質構造とならないという問題があった。

[0005] このため、先の特許文献1によると、炭素質材料の水分率や加熱温度を調整したのち、押し出し成型機及びピンミキサでペレット化、加熱焼成を行うことが提案されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特許2618583号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、特許文献1による活性炭の製造方法によっても、生産性を高く維持した状態で炭素質材料を均質に焼成して成型することは困難で、結果として、吸着性能が高く、品質の安定した活性炭を効率よく提供することができない現状にあり、改善が望まれている。

[0008] したがって、本発明は上記実状に鑑み、可塑化、半炭化、成型でき、品質の安定した活性炭を製造できる活性炭の製造方法及び活性炭を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するための本発明の活性炭の製造方法の特徴構成は、  
木質材料とリン酸化合物との混合物を、一軸または二軸押出混練機にて混練・加熱条件下に140℃、30分での加熱減量が10質量%を超えて25質量%未満になるまで可塑化、圧密化した炭素質材料を得る可塑化・圧密化工程と、

可塑化・圧密化工程を経た炭素質材料を、140℃、30分での加熱減量が3質量%を超えて12質量%未満になるまで加熱処理した炭素質材料を得る調整工程と、

調整工程を経た炭素質材料を400℃以上600℃以下の加熱条件で賦活する賦活処理工程とを行う点にある。

[0010] 木質材料とリン酸化合物とを混合すると、リン酸化合物による強い脱水作用により木質材料の炭化が促進するため、木質材料の炭素骨格が均質な多孔質構造を形成しやすく、良質な活性炭を製造するのに寄与する。一軸または二軸押出混練機にてこの反応が進むと、上記作用による可塑化が進むとともに、他にバインダ等を添加することなく、混練により木質材料が加圧されつつ混合されるので、圧密化が進んだ炭素質材料となる。本発明者らは、この炭素質材料の物性を、加熱減量に基づいて制御することにより、取り扱い容易で、生産性を高く維持した状態で成型することができ、加熱処理による賦活を行った場合にも、成型性が高く、吸着能力の高い活性炭が得られること

を新たに見出し、本発明を完成するに至った。

- [0011] つまり、一軸または二軸押出混練機にて加圧・加熱条件下に140℃、30分での加熱減量が10質量%を超えて25質量%未満になるまで可塑化、圧密化した炭素質材料を、140℃、30分での加熱減量が3質量%を超えて12質量%未満になるまで加熱処理する調整工程を行うことにより、炭素質材料は、適度に炭化反応が進み、均質で成型性が高いものとなり、成型して得られた炭素質材料は、賦活した際に、均質で空孔率の高い多孔質構造となることが明らかになった。そのため、この炭素質材料を用いて、400℃以上600℃以下の加熱条件で賦活する賦活処理工程を行うと、均質で空孔率の高い多孔質構造を有する良質な活性炭を得られる。
- [0012] したがって、上記調整工程による加熱処理を行うことで、賦活工程に供される炭素質材料の物性をばらつきの少ない均質なものとし、かつ、賦活された際に良質な多孔質構造が得られるものに調整することができ、比較的簡易な作業工程の追加で、得られる活性炭の品質を大きく向上させ、安定的に得られるようになった。
- [0013] また、調整工程を、100℃以上200℃以下の加熱条件で行うことができる。
- [0014] 調整工程では、可塑化・圧密化工程で得られた炭素質材料を、140℃、30分での加熱減量が3質量%を超えて12質量%未満になるまで加熱処理するのであるが、このような物性の結果物を得るには、100℃以上200℃以下の加熱条件とすることで、速やかにかつ穏やかな（望ましくない副反応が起きにくい）条件で処理することができるので好ましい。
- [0015] また、可塑化・圧密化工程における加熱条件が、一軸または二軸押出混練機内の炭素質材料を少なくとも100℃以上230℃以下まで加熱する加熱条件を含むものとすることができ、可塑化・圧密化工程において前記一軸または二軸押出混練機内を、 $-0.001\text{ MPa G}$ ～ $-0.067\text{ MPa G}$ に減圧した状態で行うことができる。
- [0016] 可塑化・圧密化工程は、炭素質材料の混練による可塑化度を調整するもの

であり、一軸または二軸押出混練機内の炭素質材料を少なくとも100℃以上230℃以下の加熱条件を含むものとする好適に行われるので好ましい。また、可塑化の進行とともに炭素質材料から種々のガス（揮発成分）が発生するが、このような揮発成分を除去することで、より一層可塑化、圧密化を進行させることができる。そのため、一軸または二軸押出混練機内を、 $-0.001\text{ MPa G}$ ～ $-0.067\text{ MPa G}$ に減圧した状態で行うことにより、種々のガスを除去しつつ、効率の良い可塑化、圧密化を進行させることができる。

[0017] なお、既存の設備における圧密化では、真空状態で行うものではないため、混練機に揮発分が残量し、炭素質材料に対する機械的な圧力がかかりにくく、高密度化しにくいものと考えられる。なお、既存設備における可塑化・圧密工程では、トータル処理時間が62hかかる場所、上述の可塑化・圧密化工程を行うと、3分～30分程度で完了できる場合がある。

[0018] また、前記賦活処理工程に供する炭素質材料を、あらかじめペレット状に成型する成型工程を行うことができる。

[0019] 活性炭は、各種製品に対する適用が容易であることから、ペレット状に成型してあると好ましい。ここで、賦活された活性炭をペレット状に成型すると、用いるバインダ成分等により、あるいは、成型圧により活性炭の多孔質構造自体が崩れて活性炭の物性が低下することが考えられるのに対して、中間状態の炭素質材料をペレット化した後に賦活すると、得られるペレットの全量が活性炭となり、高い物性が期待できるとともに、賦活の際、ペレット全体が一体化されるため、成型強度の高いものとなることが期待できる。ペレット化に際しては、一般的な押し出し混練機が用いられる。

[0020] また、さらに、前記賦活処理工程に供する炭素質材料を、あらかじめ熱処理により硬化・反応させる前処理工程を行うこともできる。

[0021] また、前処理工程は、後述の実施例より、210℃以上320℃以下の条件で行うことができる。

[0022] なお、前処理工程を、不活性ガス中または燃焼排ガス中に行うことができ

る。

[0023] 成型された炭素質材料は、賦活処理工程により活性炭に変換されるが、賦活処理工程の際に成型された炭素質材料が、変形したり、崩れたりする問題が想定される。それに対して、あらかじめ前処理により硬化させておくことにより、賦活処理工程における上記問題が起きにくくなり、一体成型性が高く、優れた物性の活性炭とすることができる。

[0024] 前処理工程においては、可塑化・圧密化工程を経た炭素質材料を硬化反応させて成型容易な形態とするが、酸化により炭素質材料の多孔質構造が十分に成長しない状況が想定される。そのため、このような副反応を抑制して炭素質材料の多孔質構造を安定的に形成させる趣旨から、前処理工程を、不活性ガス中または燃焼排ガス中（酸素の少ない環境）で行うことが好ましい。

[0025] また、活性炭の特徴構成は、上記製造方法により得られた点にある。

[0026] また、活性炭の特徴構成は、

ASTM D5228のBWCが、17未満であり、

77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C1法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $VA_{0.9}$ ）に対する、相対圧0.168に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量の吸着量（ $VA_{0.168}$ ）の第一比（ $VA_{0.168}/VA_{0.9}$ ）が、0.64以下であり、

77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C1法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $VA_{0.9}$ ）に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径（C1法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.168に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量との差（ $VA_{0.484} - VA_{0.168}$ ）の第二比（ $(VA_{0.484} - VA_{0.168})/VA_{0.9}$ ）が、0.20以上であり、

77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C1法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $VA_{0.9}$ ）に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径以下（C1法により算出した値）の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔

径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量との差（ $V A_{0.9} - V A_{0.484}$ ）の第三比（ $(V A_{0.9} - V A_{0.484}) / V A_{0.9}$ ）が、0.13以上である、

もしくは、

ASTM D5228のBWCが、17以上であり、

77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V A_{0.9}$ ）に対する、相対圧0.168に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量の吸着量（ $V A_{0.168}$ ）の第一比（ $V A_{0.168} / V A_{0.9}$ ）が、0.70以下であり、

77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V A_{0.9}$ ）に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.168に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量との差（ $V A_{0.484} - V A_{0.168}$ ）の第二比（ $(V A_{0.484} - V A_{0.168}) / V A_{0.9}$ ）が、0.13以上であり、

77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V A_{0.9}$ ）に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量との差（ $V A_{0.9} - V A_{0.484}$ ）の第三比（ $(V A_{0.9} - V A_{0.484}) / V A_{0.9}$ ）が、0.07以上である点にある。

なお、ASTM D5228のBWCが17未満の場合、第一比は0.64以下であるが、より好ましくは0.63以下、さらに好ましくは0.61以下である。同様に第二比は、0.20（0.2）以上であるが、好ましくは0.21以上であり、好ましくは0.23以上である。同様に第三比は、



0.13以上であるが、好ましくは0.14以上、より好ましくは0.15以上である。

また、ASTM D5228のBWCが17以上の場合、第一比は0.70以下であるが、好ましくは0.68以下である。同様に第二比は、0.13以上であるが、好ましくは0.14以上、より好ましくは0.15以上、より好ましくは0.24以上である。同様に第三比は、0.07以上であるが、好ましくは0.08以上、より好ましくは0.09以上である。

[0027] また、ASTM D5228のBWCが、17未満である場合、Butane retentivityが、2g/100ml以下であることが好ましく、

ASTM D5228のBWCが、17以上である場合、Butane retentivityが、2.7g/100ml以下であることが好ましい。

[0028] また、蛍光X線によりリンの含有量を測定した場合に、リン含有量が3質量%以下であることが好ましい。

なお、これら活性炭は、上記製造方法により製造することができる。

[0029] このような活性炭によると、吸着性能が高く、バインダ等によらず成形性が高いために、品質の安定した活性炭となる。

[0030] また、上記活性炭を吸着材として備えるキャニスタとすると好適である。

### 発明の効果

[0031] したがって、吸着性能が高く、（特にブタンの吸着脱離性能が高く、）品質の安定した活性炭を効率よく提供することができるようになり、自動車等に搭載されるキャニスタとして有用に用いられる。

### 図面の簡単な説明

[0032] [図1]活性炭製造装置のフロー図

[図2]実施例4の結果を示すグラフ

[図3]実施例5の結果を示すグラフ

### 発明を実施するための形態

[0033] 以下に、本発明の実施形態にかかる活性炭の製造方法を説明する。尚、以下に好適な実施形態を記すが、これら実施形態はそれぞれ、本発明をより具体的に例示するために記載されたものであって、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々変更が可能であり、本発明は、以下の記載に限定されるものではない。

[0034] [活性炭製造装置]

本発明の実施形態にかかる活性炭の製造方法を行う活性炭製造装置を、図1に示す。活性炭製造装置は、木質材料とリン酸化合物とを混合する混合機1と、得られた混合物を加熱条件下に可塑化、圧密化する一軸または二軸押出混練機2と、得られた炭素質材料に含まれる揮発成分量を調整するための加熱処理を行う加熱処理装置3と、熱処理された炭素質材料を成型する押出成型装置4と、押し出し成型された炭素質材料を熱処理により硬化・反応させる加熱前処理装置5と、硬化・反応した炭素質材料を加熱して賦活する賦活炉6とを備えている。これにより活性炭製造装置は、混合工程（混合機1）、可塑化・圧密化工程（一軸または二軸押出混練機2）、調整工程（加熱処理装置3）、成型工程（押出成型装置4）、前処理工程（加熱前処理装置5）、賦活処理工程（賦活炉6）を順に行えるように構成してある。また、得られた活性炭は、定法に従い、後処理装置7を経て製品活性炭とされる。

[0035] [混合機]

混合機には、いわゆるリボンミキサーを用い、木質材料とリン酸化合物とを一様に混合して反応を開始させる。混合比率は、求める物性に依じて適宜変更することができるが、以下の例では、木質材料として木粉を用い、（木粉／リン酸）の比率（質量比）を1.6として混合した。また、原料として使用する木質材料としては、ウッドチップ、木粉、ココナッツの殻、クルミの殻、果実の核、カーネル、オリーブの核、クルミの核からなるリグノセルロースなどがあげられる。また、リン酸化合物としては、リン酸、ポリリン酸、ピロリン酸、メタリン酸やこれらの塩（たとえばリン酸ナトリウム、リン酸カルシウム）などが挙げられる。

## [0036]〔二軸押出混練機・可塑化・圧密化工程〕

二軸押出混練機としては、混合機にて混合された各材料を加熱しつつ混練し、可塑化するとともに、圧密化できるものであれば、任意のものを採用することができる。また、内部に混練用の羽根やスクリーを備えた多軸押出成形装置が好適に用いられる。ここでは、混練の際に発生した揮発成分を減圧により外部に排出する排気部を備えたものを用い、加熱条件等の制御を精密に行うために、同性能の2機を連続的に使用する形態で用いる。なお、2機の二軸押出混練機は、それぞれ異なる運転条件で稼働されるものであってもよく、一軸押出混練機を用いることもできる。

これにより可塑化・圧密化工程を、後述の試験結果より、下流側の二軸押出混練機の内部における炭素質材料温度が100℃以上230℃以下となる条件下で行い、可塑化するとともに圧密化する。

なお、可塑化・圧密化工程は、加圧・加熱条件下に140℃、30分での加熱減量が10質量%を超えて25質量%未満になるまで行われ、また、可塑化・圧密化工程において前記一軸または二軸押出混練機内は、 $-0.001\text{ MPa G}$ ～ $-0.067\text{ MPa G}$ に減圧された状態で行われる。

## [0037]〔加熱処理装置・調整工程〕

加熱処理装置としては、可塑化・圧密化工程で得られた炭素質材料を連続的に所定時間加熱して、炭素質材料の加熱減量が所定の範囲になるように調整可能なものであれば、任意のものを採用することができる。

加熱減量は、炭素質材料を加熱した時に、水分、分解生成物等の揮発成分が揮発して減量する傾向を測定し、加熱処理後の炭素質材料を投入試料として140℃で30分間試験加熱し、得られた炭素質材料の質量と投入試料の質量との差を投入試料の質量で除した値として求められる。

これにより、調整工程を、後述の試験結果より、140℃、30分での加熱減量が3質量%を超えて12質量%未満になるまで加熱する条件下で行う。好ましくは6質量%を超えて12質量%未満になるまで加熱する条件下で行う。加熱減量が3質量%を超えて6質量%未満の場合は、後工程の成型工

程の際に、水を加え成型性の調整をする必要がある。

この加熱減量は、140℃、30分で適正な値として3質量%を超えて12質量%未満、好ましくは6質量%を超えて12質量%未満に設定するものであるが、異なる測定条件（温度、時間）として、140℃、30分での加熱減量が3質量%を超えて12質量%未満、好ましくは6質量%を超えて12質量%未満に対応するように設定値を設けることもできる。

なお、調整工程は、100℃以上200℃以下の加熱条件で行われる。

#### [0038] 〔押出成型装置・成型工程〕

押出成型装置は、調整工程にて得られた炭素質材料を、加熱混練しつつ、先端の押出ノズルより押し出し、所定の形状に加工可能なものであれば、任意のものを利用することができる。

これにより、調整工程にて得られた炭素質材料を、たとえば、粒径2～3mmのペレット状に加工する成型工程を行うことができる。

#### [0039] 〔乾燥処理装置・前処理工程〕

乾燥処理装置としては、たとえば、ベルトドライヤー、流動層型乾燥機を用いる。流動層型乾燥機は、下方から熱風の供給される流動床の上で炭素質材料を移動させつつ加熱乾燥するもので、210℃以上320℃以下の条件で、15分～60分間乾燥を行う。

#### [0040] 〔賦活炉・賦活処理工程〕

賦活炉としては、たとえば、活性炭製造にて一般的に用いられているロータリーキルン型加熱装置を用いる。賦活炉では、炉内の材料温度が、400℃以上600℃以下となる加熱条件で、可塑化・圧密化工程を経た炭素質材料を加熱する。なお、可塑化・圧密化工程、調整工程、成型工程及び前処理工程が記載順に行われた後に、賦活処理工程を行うことが好ましい。

#### [0041] 〔後処理装置〕

また、得られた活性炭（リン酸賦活活性炭）は、定法に従い、後処理装置7にて洗浄工程（洗浄装置71）、乾燥工程（乾燥装置73）を経て製品とされる。なお、図中酸再生装置74は、洗浄装置71で再利用可能となった

リン酸化合物を再生して混合機 1 に返送する（再生工程）ものである。

[0042] 以下では、好適条件を求めるために各種実験を行った結果を示す。

## 実施例

[0043] [試験例 7]

混合工程（混合機 1）：木炭とリン酸の比率を質量比で木粉／リン酸 = 1 . 6 として混合機 1 で混合した。

可塑化・圧密化工程（一軸または二軸押出混練機 2）：混合工程で混合された木炭とリン酸混合物をフィード量 275 . 3 kg / h で一軸または二軸押出混練機 2 に導入し、上流側の材料温度が 186 . 7℃、下流側の材料温度が 175 . 6℃となるように加熱しつつ混練し、可塑化するとともに、圧密化して炭素質材料を得た。このときの一軸または二軸押出混練機 2 での平均処理量は 148 . 8 kg / h であった。この可塑化・圧密化工程は、加圧・加熱条件下に 140℃、30 分での加熱減量が 10 質量%を超えて 25 質量%未満になる範囲で行われ、一軸または二軸押出混練機 2 内は、-0 . 001 MPa G ~ -0 . 067 MPa G の範囲において減圧された状態で行われた。

調整工程（加熱処理装置 3）：可塑化・圧密化工程で得られた炭素質材料を加熱処理装置 3 に導入し、140℃、30 分での加熱減量が 6 質量%を超えて 12 質量%未満の範囲になるまで加熱した。

成型工程（押出成型装置 4）：調整工程にて得られた炭素質材料を押出成型装置 4 に導入し、粒径 2 mm のペレット状に加工した。

前処理工程（加熱前処理装置 5）：成型工程を経たペレット状の炭素質材料を加熱前処理装置 5 に導入し、空気雰囲気の中で、150℃、1 時間の乾燥を行った。

賦活処理工程（賦活炉 6）：前処理工程を経た材料を賦活炉 6 に導入し、炉内の材料温度が 500℃、20 分となる加熱条件で加熱して活性炭を製造した。

[可塑化・圧密化工程の好適条件]

可塑化・圧密化工程の好適条件を求めるために、試験例1～9において可塑化・圧密化工程の条件を種々変更して得られた炭素質材料について評価を行った。結果を表1に示す。試験例1～6、8、9は、フィード量、上流側の材料温度、下流側の材料温度、平均処理量を表1のように設定した以外は、試験例7と同様の方法で活性炭を製造した。

以下の表1において、各試験例の活性炭について、ASTM D5228によるBWCが14.8以上であるものについては○、ASTM D3802による硬度が70以上であるものについては○、比較的多くのメソポアを有する細孔分布となっているものには○とし、それ以外は×とした。

表1より、可塑化・圧密化工程を行う場合には、主な反応を180℃以上230℃以下で行い、可塑化・圧密化される炭素質材料温度が100℃以上230℃以下となる範囲で混練することが好ましいことが分かった。

[0044] [表1]

試験例			1	2	3	4	5	6	7	8	9
木粉とリン酸混合物のフィード量	kg/h		83.9	208.2	220.4	220.4	275.3	275.3	275.3	318.4	
木粉とリン酸の割合	-		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
平均処理量	kg/h			143.8	135.2	118.4	171	147	148.8	140.2	140.2
上流側の材料温度	℃		154.4	181.7	184.4	187.2	185	188.3	186.7	210.6	232.2
下流側の材料温度	℃		54.4	121.1	134.4	162.8	172.2	175.6	175.6	199.4	232.2
活性炭の性能	BWC		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	硬度		○	○	○	○	○	○	○	○	×
	細孔分布		×	○	○	○	○	○	○	○	×

[0045] [前処理工程での好適条件]

成型工程を経たペレット状の炭素質材料について、種々の条件で前処理工程を行った結果を表2に示す。表2において、同一のロットから得られたペレットを同じサンプル番号で示し、温度は、前処理工程における材料温度の平均値、ブタン吸着性能は、ASTM D5228によるブタン吸着性能 (Butane Activity 質量%) を指し、BWCは、ASTM D5228によるブタンワーキングキャパシティーを指し、硬度は、AST

M D 3 8 0 2 で求めたペレット硬さである。複数のサンプル 1～3 では、前処理工程を表 2 に示す雰囲気及び温度の条件に設定した以外は、試験例 7 と同様の方法で活性炭を製造した。

表 2 より、賦活処理工程前の加熱処理としては、210℃以上320℃以下で行うことが好ましく、温度が高いほど吸着性能は向上するが、吸着性能の上昇とともに硬度が低下する傾向にあることが分かった（サンプル 1）。また、空気雰囲気で熱処理するのに代えて、燃焼排ガス雰囲気（還元性雰囲気）で熱処理すると、加熱処理温度の上昇に伴うペレットの硬度の低下が抑制されていることも分かった（サンプル 2, 3）。

[0046] [表2]

サンプル	雰囲気	温度	ブタン吸着性能 (%)	BWC	硬度
1	空気	—	51.7	15.2	74
1	空気	185	51.9	15.7	70
1	空気	199	52	15.7	75
1	空気	210	55	16.2	65
1	空気	220	56.5	16.5	68
1	空気	230	57.3	16.4	66
1	空気	250	59.1	16.2	64
1	空気	320	59.2	15.5	57
2	燃焼排ガス	—	53.9	15.6	68
2	燃焼排ガス	210	54.8	15.9	84
2	燃焼排ガス	230	56.4	16	87
2	燃焼排ガス	250	57.8	16.2	74
3	燃焼排ガス	—	54.6	15.2	71
3	燃焼排ガス	220	55.8	15.7	74
3	燃焼排ガス	230	60.7	16.4	84
3	燃焼排ガス	240	60	16.7	83
3	燃焼排ガス	250	59.9	16.7	77
3	燃焼排ガス	270	59.2	16.1	86
3	燃焼排ガス	290	59	16	71
3	空気	230	61.7	16.8	55

[0047] [調整工程の好適条件]

可塑化・圧密化工程を経た炭素質材料について、調整工程を行う条件を種

々変更して得られた生成物の成形性を調べたところ、表3のようになった。用いた試料は、前処理工程での乾燥減量を種々変更した以外は、試験例7と同様の方法で活性炭を製造した。

表3より、調整工程における加熱減量が大きすぎる場合ペレットが粘稠なものとなって十分な強度が得られず、加熱減量が小さすぎる場合には、ペレットの一体化が十分に進まず十分な強度が得られないことがわかり、後工程の成型時に水を加えない場合は、140℃、30分での加熱減量が6質量%を超えて12質量%未満になるまで加熱処理することが好ましいことが分かった。また、後工程の成型時に水を加える場合は、140℃、30分での加熱減量が3質量%を超えて6質量%未満になるまで加熱処理しても良好な成型物が得られることが分かった。

[0048] [表3]

乾燥減量 (%)	成型性	硬度	成型前の水添加 (混錬品に対する添加割合)
2	良好	低	有 (13%)
3	良好	高	有 (11%)
6	良好	高	有 (9%)
6	亀裂あり	低	無
7.5	良好	高	無
9	良好	高	無
12	ペレット同士のくつき発生	低	無

(%は質量%)

[0049] [細孔径と細孔容積 (10g 微分細孔容積) の関係]

得られた活性炭は、いずれも、

ASTM D5228のBWCが、17未満の場合、77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量 ( $V_{A_{0.9}}$ ) に対する、相対圧0.168に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量の吸着量 ( $V_{A_{0.168}}$ ) の第一比 ( $V_{A_{0.168}}/V_{A_{0.9}}$ ) が、0.64以下で



あり、77 Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量 ( $V_{A_{0.9}}$ ) に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.168に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量との差 ( $V_{A_{0.484}} - V_{A_{0.168}}$ ) の第二比 ( $(V_{A_{0.484}} - V_{A_{0.168}}) / V_{A_{0.9}}$ ) が、0.20 (0.2) 以上であり、77 Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量 ( $V_{A_{0.9}}$ ) に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量との差 ( $V_{A_{0.9}} - V_{A_{0.484}}$ ) の第三比 ( $(V_{A_{0.9}} - V_{A_{0.484}}) / V_{A_{0.9}}$ ) が、0.13以上となっており、

ASTM D5228のBWCが、17以上の場合、

77 Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量 ( $V_{A_{0.9}}$ ) に対する、相対圧0.168に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量の吸着量 ( $V_{A_{0.168}}$ ) の第一比 ( $V_{A_{0.168}} / V_{A_{0.9}}$ ) が、0.70以下であり、

77 Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量 ( $V_{A_{0.9}}$ ) に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.168に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量との差 ( $V_{A_{0.484}} - V_{A_{0.168}}$ ) の第二比 ( $(V_{A_{0.484}} - V_{A_{0.168}}) / V_{A_{0.9}}$ ) が、0.13以上であり、

77 Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量 ( $V_{A_{0.9}}$ ) に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量との差 ( $V_{A_{0.9}} - V_{A_{0.484}}$ ) の第三比 ( $(V_{A_{0.9}} - V_{A_{0.484}}) / V_{A_{0.9}}$ ) が、0.07以上となっており、孔径分布がブタン吸着放出の繰り返しに適した領域に集中していることが

明らかになった。

[0050] なお、ASTM D5228のBWCが17未満の場合、好ましい第一比は0.64以下であり、好ましくは0.63以下、より好ましくは0.61以下である。同様に好ましい第二比は、0.20（0.2）以上であり、好ましくは、0.21以上であり、好ましくは0.23以上である。同様に好ましい第三比は、0.13以上であり、好ましくは0.14以上、より好ましくは0.15以上である。

また、ASTM D5228のBWCが17以上の場合は、好ましい第一比は0.70以下であり、好ましくは0.68以下である。同様に好ましい第二比は、0.13以上であり、好ましくは0.14以上、より好ましくは0.15以上、より好ましくは0.24以上である。同様に第三比は、0.07以上であり、好ましくは0.08以上、より好ましくは0.09以上である。

[0051] また、BWC性能低下率（ガソリンの吸着脱離試験を200回繰り返した後のBWCの初期値に対する低下率）及びガソリン吸着性能低下率（ガソリンの吸脱着を200回繰り返し実施した後の、GWC（ガソリン吸着性能、EPA認証ORVRテスト）の初期に対する低下率）についても、B：試験例1や、D：既製活性炭では大きな低下が認められるのに対して、大きな低下が認められず、きわめて性能の高い活性炭になっていることが分かった。

[0052] [表4]

	第一比	第二比	第三比	BWC性能低下率	吸着性能低下率	リン残存量	ブタン保持容量
A：試験例7	0.59	0.2	0.21	7%		1.0	1.8
B：試験例1	0.68	0.21	0.11	11%		3.3	1.7
C：試験例2	0.59	0.25	0.16		8%	1.6	1.5
D：既製活性炭	0.65	0.2	0.14		16%	2.9	2.7

[0053] [リン酸残存量とブタン保持容量の関係]

上記条件にて賦活製造された試験例2～7を含む活性炭のブタン保持容量

(ASTM D5228のButane retentivity)と残存リン濃度との関係を調べたところ図3のようになった。残存リン濃度は、得られた活性炭を蛍光X線により得られたPのピーク比より求めた。その結果、ブタン保持容量 (ASTM D5228のButane retentivity) が  $2\text{ g}/100\text{ ml}$  以下である活性炭は、BWCが高く、高い吸脱着性能を有することがわかった。また、ブタン保持容量は、活性炭中の残存リン濃度と関係があり、リン濃度を3質量%以下であると、高い吸脱着性能を有する。

[0054] BWCの値と、ブタン保持容量の間にも最適値の相関があり、BWCが17未満の場合、77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径 (C I法により算出した値) 以下の細孔におけるガス吸着量 ( $VA_{0.9}$ ) に対する、相対圧0.168に対する細孔径 (C I法により算出した値) 以下の細孔におけるガス吸着量の吸着量 ( $VA_{0.168}$ ) の第一比 ( $VA_{0.168}/VA_{0.9}$ ) が、0.64以下であり、

77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径 (C I法により算出した値) 以下の細孔におけるガス吸着量 ( $VA_{0.9}$ ) に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径 (C I法により算出した値) 以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.168に対する細孔径 (C I法により算出した値) 以下の細孔におけるガス吸着量との差 ( $VA_{0.484} - VA_{0.168}$ ) の第二比 ( $(VA_{0.484} - VA_{0.168}) / VA_{0.9}$ ) が、0.20 (0.2) 以上であり、

77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径 (C I法により算出した値) 以下の細孔におけるガス吸着量 ( $VA_{0.9}$ ) に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径 (C I法により算出した値) 以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径 (C I法により算出した値) 以下の細孔におけるガス吸着量との差 ( $VA_{0.9} - VA_{0.484}$ ) の第三比 ( $(VA_{0.9} - VA_{0.484}) / VA_{0.9}$ ) が、0.13以上であることが望ましく、ブタン保持容量が  $2\text{ g}/100\text{ ml}$  以下であることが望

ましいことが分かった。

なお、ASTM D5228のBWCが17未満の場合、第一比は0.64以下であるが、より好ましくは0.63以下、さらに好ましくは0.61以下である。同様に第二比は、0.20（0.2）以上であるが、好ましくは、0.21以上であり、好ましくは0.23以上である。同様に第三比は、0.13以上であるが、好ましくは0.14以上、より好ましくは0.15以上である。

[0055] [BWCの値とブタン保持容量の相関]

試験例10として、表5に示す条件で、可塑化・圧密化工程を行い、上記条件にて賦活製造された活性炭の性能を測定したところ、BWC = 17.7の活性炭が得られた。試験例10では、可塑化・圧密化工程において、上流側の材料温度が230℃、下流側の材料温度が174℃となるようにした以外は試験例7と同様の方法で活性炭を製造した。

[0056] [表5]

試験例			10
木粉とリン酸混合物のフィード量		kg/h	-
木粉とリン酸の割合		-	1.6
平均処理量		kg/h	-
上流側の材料温度		℃	230
下流側の材料温度		℃	174
活性炭の性能	ブタン吸着性能		質量%
	BWC		63.3
	ブタン保持率		17.7
	硬度		2.61
	細孔分布	第一比	71
		第二比	0.68
第三比		0.24	
			0.08

[0057] その結果、BWCが17以上の場合、

77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C1法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V_{A_{0.9}}$ ）に対する、相対圧

0.168に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量の吸着量（ $V A_{0.168}$ ）の第一比（ $V A_{0.168} / V A_{0.9}$ ）が、0.70以下であり、

77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V A_{0.9}$ ）に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.168に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量との差（ $V A_{0.484} - V A_{0.168}$ ）の第二比（ $(V A_{0.484} - V A_{0.168}) / V A_{0.9}$ ）が、0.13以上であり、

77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V A_{0.9}$ ）に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量との差（ $V A_{0.9} - V A_{0.484}$ ）の第三比（ $(V A_{0.9} - V A_{0.484}) / V A_{0.9}$ ）が、0.07以上が望ましく、

ブタン保持容量が2.7g/100ml以下程度であることが望ましいことがわかった。

また、この場合、第一比は0.70以下であるが、好ましくは0.68以下である。同様に第二比は、0.13以上であるが、好ましくは0.14以上、より好ましくは0.15以上、より好ましくは0.24以上である。同様に第三比は、0.07以上であるが、好ましくは0.08以上、より好ましくは0.09以上である。

[0058] [マイクロポア領域に対するメソポア領域の割合]

次に、本発明者らは、キャニスタ用の活性炭における最適な孔径分布を有する細孔領域について検討した。キャニスタ用の活性炭の最適な細孔領域としては、ブタンおよびガソリンの少なくともいずれかを繰り返し吸脱させた直後においても活性炭の吸着性能が高いものが好ましい。吸着性能は、例えばASTM D5228で測定される。そして、本発明者らは、鋭意検討し

た結果、ブタンおよびガソリン等の吸脱着性能が高い細孔の領域は、メソポア領域の細孔であり、特に前記の窒素吸着等温線の相対圧が、0.168以上0.484以下に対応するメソポアが適していることを見出した。

また、相対圧が0.168以下に対応するマイクロポアは、ブタンおよびガソリン等の初期の吸着性能は高い。しかし、マイクロポアを有する活性炭においてブタン及びガソリン等の吸脱着を繰り返し実施した後は、細孔内にブタンおよびガソリン等が非常に強い相互作用により吸着されている。よって、脱着後の細孔内にブタン及びガソリン等が多く残存する。結果的に、マイクロポアを有するキャニスタを繰り返し使用すると、BWCの低下を招く。

一方、相対圧が0.484以上のメソポアおよびマクロポアの場合、細孔が大きすぎて、ブタンおよびガソリン等との吸着相互作用が弱く、結果的に、吸着性能が低くなる。

[0059] 以上より、前記のメソポア領域の容積である  $V A_{0.484} - V A_{0.168}$  の全体の細孔に対する割合を極力高く、また、マイクロポア領域の容量を示す  $V A_{0.168}$  の全体の細孔に対する割合を極力少なくすることが好ましい。つまり、前記の両者の関係を示す指標としての  $( (V A_{0.484} - V A_{0.168}) / V A_{0.9} ) / ( V A_{0.168} / V A_{0.9} )$  の第四比が大きいことが好ましい。この第四比が大きい場合、ブタンおよびガソリン等を活性炭に繰り返し吸脱させた直後の吸着性能が高くなる。ここで、 $( V A_{0.484} - V A_{0.168} ) / V A_{0.9}$  は、77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量 ( $V A_{0.9}$ ) に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.168に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量との差 ( $V A_{0.484} - V A_{0.168}$ ) の比 (前記の第二比) である。また、 $( V A_{0.168} / V A_{0.9} )$  は、77Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量 ( $V A_{0.9}$ ) に対する、相対圧0.168に対する細孔径以下の細孔におけるガス吸着量の吸着量 ( $V A_{0.168}$ ) の比 (前記第一比) である。

[0060] 以下の条件にて実施例及び比較例による活性炭を製造し、活性炭の性能を測定した結果を表6に示す。以下の結果より、実施例では第四比が0.32以上の場合、ブタン保持容量が低く、2.0g/100mlであるのが分かる。また、実施例では、BWC性能低下率及び吸着性能低下率も低いことが分かる。よって、第四比の値としては、0.32以上、好ましくは0.34以上、より好ましくは0.38以上である。

実施例として、表1の試験例2, 3, 6, 7、表2のサンプル3、試験例10を用いた。また、本実施例として用いた表2のサンプル3は、表2の複数のサンプル3のうち、雰囲気：燃焼排ガス、温度：240℃の条件で前処理工程を行ったものを用いた。

比較例としては、表4のサンプルD（既成活性炭）、表1の試験例1、比較試験例（Ingevity製BAX1700）を用いた。

[表6]

	a)	b)	b)/a)	BWC	ブタン 保持容量 g/100ml	BWC性能 低下率	吸着性能 低下率
実施例							
表1 試験例2	0.59	0.25	0.42	14.7	1.5		8%
表1 試験例3	0.60	0.24	0.40	15.5	1.5		
表1 試験例6	0.59	0.25	0.42	14.7	1.4		
表2 サンプル3	0.63	0.24	0.38	16.7	1.9		
表1 試験例7	0.59	0.20	0.34	11.4	1.8	7%	
試験例10	0.68	0.24	0.35	17.7	2.6		
比較例							
表4 サンプルD	0.65	0.20	0.31	15.1	2.7		16%
表1 試験例1	0.68	0.21	0.31	14.7	1.7	11%	
比較試験例	0.67	0.21	0.31	17.2	2.8		

$$a) = \frac{VA_{0.168}}{VA_{0.9}} \quad b) = \frac{(VA_{0.484} - VA_{0.168})}{VA_{0.9}}$$

### 産業上の利用可能性

[0061] 本発明で得られた活性炭は、ブタンの吸着脱離性能が高く、自動車等に搭載されるキャニスタとして有用に用いられる。

### 符号の説明

[0062] 2 : 二軸押出混練機



## 請求の範囲

- [請求項1] 木質材料とリン酸化合物との混合物を、一軸または二軸押出混練機にて混練・加熱条件下に140℃、30分での加熱減量が10質量%を超えて25質量%未満になるまで可塑化、圧密化した炭素質材料を得る可塑化・圧密化工程と、
- 前記可塑化・圧密化工程を経た炭素質材料を、140℃、30分での加熱減量が3質量%を超えて12質量%未満になるまで加熱処理した炭素質材料を得る調整工程と、
- 前記調整工程を経た炭素質材料を400℃以上600℃以下の加熱条件で賦活する賦活処理工程とを行う活性炭の製造方法。
- [請求項2] 前記調整工程を、100℃以上200℃以下の加熱条件で行う請求項1に記載の活性炭の製造方法。
- [請求項3] 前記可塑化・圧密化工程における加熱条件が、前記一軸または二軸押出混練機内の炭素質材料を少なくとも100℃以上230℃以下まで加熱する加熱条件を含む請求項1又は2に記載の活性炭の製造方法。
- [請求項4] 前記可塑化・圧密化工程において前記一軸または二軸押出混練機内を、 $-0.001\text{ MPa G}$ ～ $-0.067\text{ MPa G}$ に減圧した状態で行う請求項1～3のいずれか一項に記載の活性炭の製造方法。
- [請求項5] 前記賦活処理工程に供する炭素質材料を、あらかじめペレット状に成型する成型工程を行う請求項1～4のいずれか一項に記載の活性炭の製造方法。
- [請求項6] 前記賦活処理工程に供する炭素質材料を、あらかじめ熱処理により硬化・反応させる前処理工程を行う請求項1～5のいずれか一項に記載の活性炭の製造方法。
- [請求項7] 前記前処理工程を、210℃以上320℃以下の加熱条件で行う請求項6に記載の活性炭の製造方法。
- [請求項8] 前記前処理工程を、不活性ガス中または燃焼排ガス中で行う請求項

6 または 7 に記載の活性炭の製造方法。

[請求項9] 請求項 1 ～ 8 の何れか一項に記載の活性炭の製造方法により得られた活性炭。

[請求項10] ASTM D 5 2 2 8 の BWC が、17 未満であり、  
77 K における窒素吸着等温線の相対圧 0.9 に対する細孔径（C I 法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V A_{0.9}$ ）に対する、相対圧 0.168 に対する細孔径（C I 法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量の吸着量（ $V A_{0.168}$ ）の第一比（ $V A_{0.168} / V A_{0.9}$ ）が、0.64 以下であり、

77 K における窒素吸着等温線の相対圧 0.9 に対する細孔径（C I 法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V A_{0.9}$ ）に対する、窒素吸着等温線の相対圧 0.484 に対する細孔径（C I 法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧 0.168 に対する細孔径（C I 法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量との差（ $V A_{0.484} - V A_{0.168}$ ）の第二比（ $(V A_{0.484} - V A_{0.168}) / V A_{0.9}$ ）が、0.20 以上であり、

77 K における窒素吸着等温線の相対圧 0.9 に対する細孔径（C I 法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V A_{0.9}$ ）に対する、窒素吸着等温線の相対圧 0.9 に対する細孔径（C I 法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧 0.484 に対する細孔径（C I 法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量との差（ $V A_{0.9} - V A_{0.484}$ ）の第三比（ $(V A_{0.9} - V A_{0.484}) / V A_{0.9}$ ）が、0.13 以上である活性炭。

[請求項11] ASTM D 5 2 2 8 の BWC が、17 以上であり、  
77 K における窒素吸着等温線の相対圧 0.9 に対する細孔径（C I 法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V A_{0.9}$ ）に対する、相対圧 0.168 に対する細孔径（C I 法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量の吸着量（ $V A_{0.168}$ ）の第一比（ $V$

$A_{0.168} / V A_{0.9}$ ) が、0.70以下であり、

77 Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V A_{0.9}$ ）に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.168に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量との差（ $V A_{0.484} - V A_{0.168}$ ）の第二比（ $(V A_{0.484} - V A_{0.168}) / V A_{0.9}$ ）が、0.13以上であり、

77 Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V A_{0.9}$ ）に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量との差（ $V A_{0.9} - V A_{0.484}$ ）の第三比（ $(V A_{0.9} - V A_{0.484}) / V A_{0.9}$ ）が、0.07以上である活性炭。

[請求項12] ASTM D5228のBWCが、17未満であり、Butane retentivityが、 $2 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ 以下である請求項10に記載の活性炭。

[請求項13] ASTM D5228のBWCが、17以上であり、Butane retentivityが、 $2.7 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ 以下である請求項11に記載の活性炭。

[請求項14] 蛍光X線によりリンの含有量を測定した場合に、リン含有量が3質量%以下である請求項9～13のいずれか一項に記載の活性炭。

[請求項15] 請求項9～14のいずれか一項に記載の活性炭を吸着材として備えるキャニスタ。

[請求項16] 77 Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径（C I法により算出した値）以下の細孔におけるガス吸着量（ $V A_{0.9}$ ）に対する、相対圧0.168に対する細孔径（C I法により算出した値

) 以下の細孔におけるガス吸着量の吸着量 ( $V A_{0.168}$ ) の第一比 ( $V A_{0.168} / V A_{0.9}$ ) と、

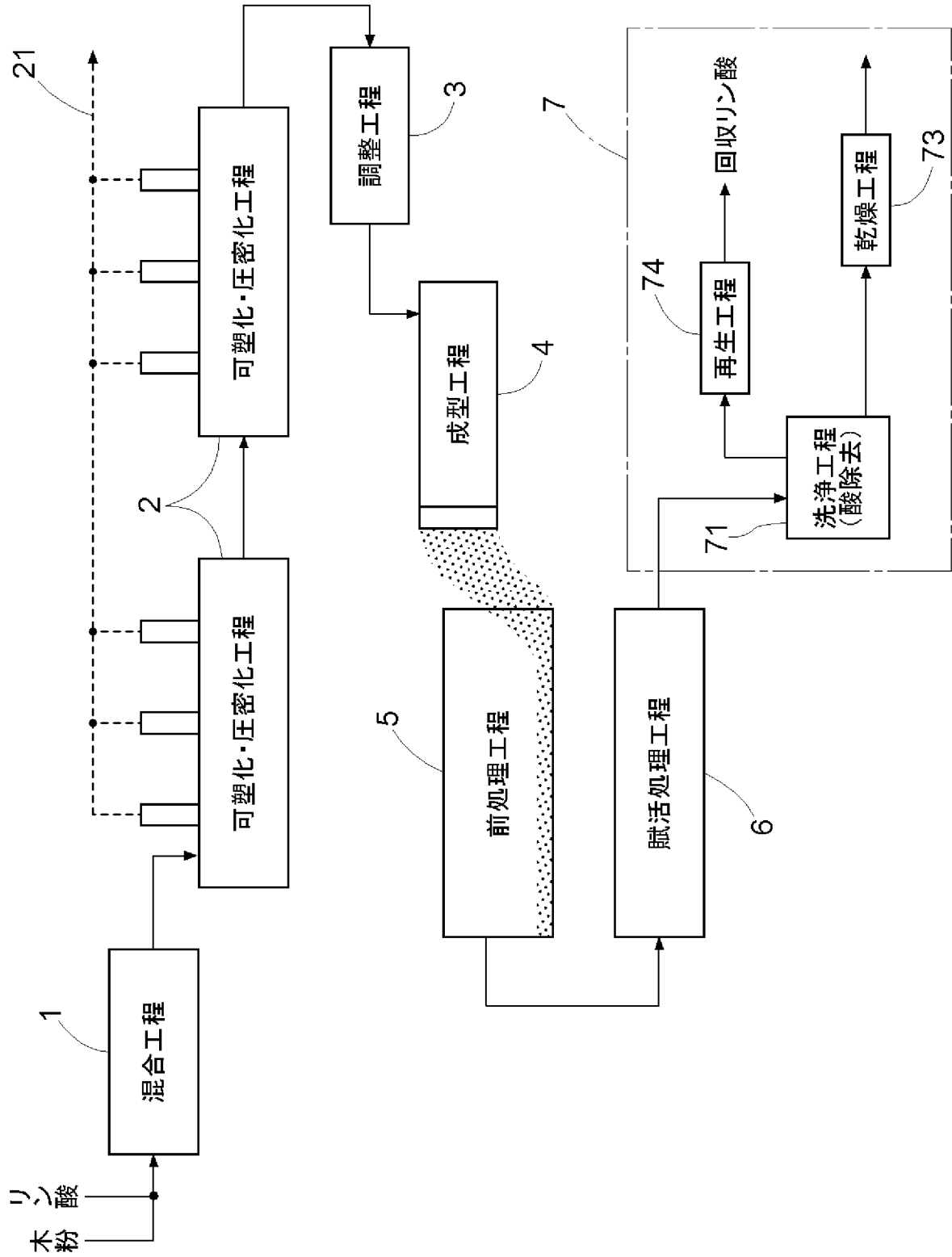
77 Kにおける窒素吸着等温線の相対圧0.9に対する細孔径 (C I法により算出した値) 以下の細孔におけるガス吸着量 ( $V A_{0.9}$ ) に対する、窒素吸着等温線の相対圧0.484に対する細孔径 (C I法により算出した値) 以下の細孔におけるガス吸着量と窒素吸着等温線の相対圧0.168に対する細孔径 (C I法により算出した値) 以下の細孔におけるガス吸着量との差 ( $V A_{0.484} - V A_{0.168}$ ) の第二比 ( $(V A_{0.484} - V A_{0.168}) / V A_{0.9}$ ) と、

より計算される第四比である ( $(V A_{0.484} - V A_{0.168}) / V A_{0.9}$ ) / ( $V A_{0.168} / V A_{0.9}$ ) が、0.32以上であることを特徴とする活性炭。

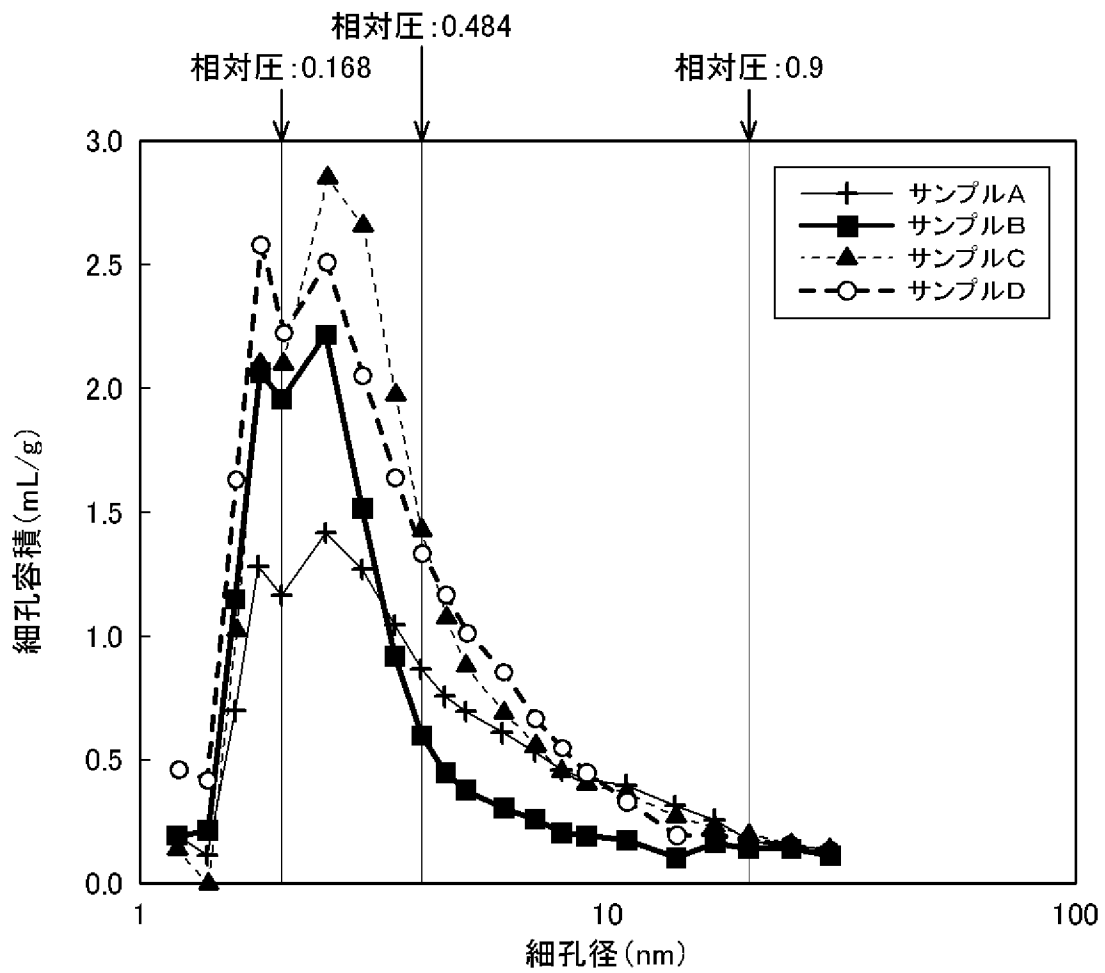
[請求項17] 請求項1～8の何れか一項に記載の活性炭の製造方法により得られた請求項16に記載の活性炭。

[請求項18] 請求項16または17に記載の活性炭を吸着材として備えるキャニスタ。

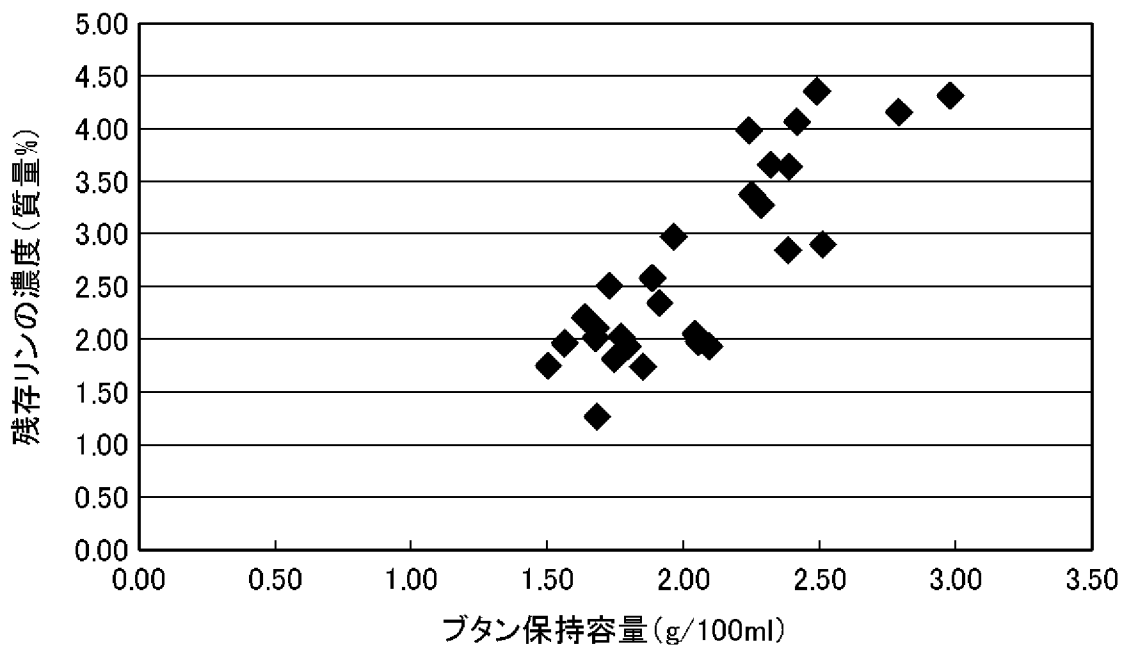
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/026711

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C01B32/342(2017.01)i, B01J20/20(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C01B32/342, B01J20/20, B01J20/28, B01J20/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-313611 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 November 2000 (14.11.2000), claims; paragraphs [0008] to [0022], [0033]; examples (Family: none)	1-3, 5-18 4
X Y	JP 11-349320 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 December 1999 (21.12.1999), claims; paragraphs [0002], [0007] to [0016]; examples (Family: none)	1-18 4

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 August 2017 (16.08.17)	Date of mailing of the international search report 29 August 2017 (29.08.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026711

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-056416 A (Westvaco Corp.), 01 March 1994 (01.03.1994), claims; paragraphs [0001] to [0015]; examples & US 5250491 A column 1, line 5 to column 7, line 14; examples; claims & EP 583174 A1                      & DE 583174 T & CA 2092351 A                      & MX 9301916 A	9-18
X	JP 6-009208 A (Westvaco Corp.), 18 January 1994 (18.01.1994), claims; paragraphs [0001] to [0015]; examples & US 5204310 A column 1, line 5 to column 6, line 68; examples; claims & EP 557208 A1                      & DE 69320385 C & CA 2089925 A                      & MX 9300898 A	9-18
A	CN 104628000 A (Fuzhou University), 20 May 2015 (20.05.2015), entire text (Family: none)	1-18



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B32/342(2017.01)i, B01J20/20(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)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. C01B32/342, B01J20/20, B01J20/28, B01J20/30

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2000-313611 A (三菱化学株式会社) 2000.11.14, 特許請求の範囲、[0008] ~ [0022]、[0033]、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5-18 4
X Y	JP 11-349320 A (三菱化学株式会社) 1999.12.21, 特許請求の範囲、[0002]、[0007] ~ [0016]、実施例 (ファミリーなし)	1-18 4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

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

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

国際調査を完了した日

16.08.2017

国際調査報告の発送日

29.08.2017

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)

山口 俊樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

5077

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
X	JP 6-056416 A (ウェストヴァコ コーポレイション) 1994. 03. 01, 特許請求の範囲、[0001] ~ [0015]、実施例 & US 5250491 A 1 欄 5 行 ~ 7 欄 1 4 行、実施例、請求の範囲 & EP 583174 A1 & DE 583174 T & CA 2092351 A & MX 9301916 A	9-18
X	JP 6-009208 A (ウェストヴァコ コーポレイション) 1994. 01. 18, 特許請求の範囲、[0001] ~ [0015]、実施例 & US 5204310 A 1 欄 5 行 ~ 6 欄 6 8 行、実施例、請求の範囲 & EP 557208 A1 & DE 69320385 C & CA 2089925 A & MX 9300898 A	9-18
A	CN 104628000 A (福州大学) 2015. 05. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-18