

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4576463号
(P4576463)

(45) 発行日 平成22年11月10日 (2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年8月27日 (2010.8.27)

(51) Int.Cl. F I
C 1 O B 57/06 (2006.01) C 1 O B 57/06
C 1 O B 57/04 (2006.01) C 1 O B 57/04

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-23053 (P2009-23053)	(73) 特許権者	000004444
(22) 出願日	平成21年2月3日 (2009.2.3)		J X 日鉱日石エネルギー株式会社
(65) 公開番号	特開2010-180287 (P2010-180287A)		東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(43) 公開日	平成22年8月19日 (2010.8.19)	(73) 特許権者	000005968
審査請求日	平成22年6月29日 (2010.6.29)		三菱化学株式会社
早期審査対象出願			東京都港区芝4丁目14番1号
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100106909
			弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100129403
			弁理士 増井 裕士
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 コークス製造用粘結材の製造方法およびコークスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原油を常圧蒸留して得られる常圧蒸留残油、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られる減圧蒸留残油から選ばれる少なくとも1種を含む残油を、原油を常圧蒸留して分留されるナフサ留分を接触改質装置で改質した後に分離されたライトリフォーメートを溶剤として抽出処理し、分離された溶剤脱れきピッチからなるコークス製造用粘結材を得ることを特徴とするコークス製造用粘結材の製造方法。

【請求項 2】

前記抽出処理は、抽出温度を150℃～200℃、前記溶剤と前記残油との流量比（溶剤／残油）を5／1～8／1として行うことを特徴とする請求項1に記載のコークス製造用粘結材の製造方法。

【請求項 3】

前記溶剤脱れきピッチの軟化点が140～200℃であり、前記溶剤脱れきピッチ中に残留する炭素の含有量が30質量％～70質量％であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のコークス製造用粘結材の製造方法。

【請求項 4】

原油を常圧蒸留して得られる常圧蒸留残油、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られる減圧蒸留残油から選ばれる少なくとも1種を含む残油を、原油を常圧蒸留して分留されるナフサ留分を接触改質装置で改質した後に分離されたライトリフォーメートを溶剤として抽出処理し、分離された溶剤脱れきピッチからなるコークス製造用粘結材を得る工程と

10

20

、
前記コークス製造用粘結材を含むコークス製造用原料炭を乾留することによりコークスを得る工程とを備えることを特徴とするコークスの製造方法。

【請求項 5】

前記コークス製造用原料炭中に、前記コークス製造用粘結材が 0.5～10 質量%含まれていることを特徴とする請求項 4 に記載のコークスの製造方法。

【請求項 6】

前記コークス製造用原料炭中に、非微粘結炭が 10～50 質量%含まれていることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載のコークスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、コークス製造用粘結材の製造方法およびコークスの製造方法に関し、特に、原油を原料として得られるコークス製造用粘結材の製造方法およびコークスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高炉コークスは、鉱石類を溶融する熱源として、また鉄鉱石を鉄に還元する還元剤として、さらには高炉内でのガスの通気性と溶融物の通液性とを保つための高温に耐える支持材として、高炉操業において不可欠である。したがって、コークスには、高炉内の充填層の圧力に耐えて大きな空隙率を達成できる十分に高い強度が必要であるとともに、微粉の発生を十分に小さくできる高い耐摩耗性が必要とされている。このような高い強度と高い耐摩耗性を有し、空隙率を保持できるコークスを製造するためには、コークス製造用原料炭中に一定の割合以上の強粘結炭を含有させることが好ましい。しかし、強粘結炭の産出は地域的、数量的、さらに価格的な制限があり、また資源的にも近い将来枯渇が予想されている。このため、コークス製造用原料炭中における強粘結炭の含有量を低減させることが要求されている。

20

【0003】

また、原油は、一般に、精製工程において常圧蒸留を行うことにより、ガス、LPG、ナフサ、灯油、軽質軽油、重質軽油、常圧蒸留残油に分離されている。

30

常圧蒸留を行うことにより分離されたナフサは、通常、水素化精製装置で硫黄分を除去した後、軽質ナフサと重質ナフサとに分離される。重質ナフサは、接触改質装置によって改質されて芳香族系炭化水素を主体とするリフォーメートとされる。その後、リフォーメートが精留装置によって分離され、炭素数 5 の炭化水素を主成分とするライトリフォーメートと、炭素数 6 以上の芳香族系炭化水素を主成分とする留分とに分離される。

【0004】

また、常圧蒸留を行うことにより分離された常圧蒸留残油は、通常、減圧蒸留装置を用いてさらに分離され、減圧蒸留を行うことにより分離された減圧蒸留残油は、SDA (SDA; Solvent Deasphalting Process) プロセスと呼ばれる溶剤抽出法や、ユリカプロセスやコーカープロセスなどの熱分解法などによってさらに精製される。

40

減圧蒸留残油の SDA プロセスでは、溶剤により、減圧蒸留残油を構成している比較的分子量のオイルとレジンとからなるマルテン分が選択的に分離されて除去されるとともに、減圧蒸留残油に含まれていたアルキル側鎖や水素を有するアスファルテンが濃縮されて、粘稠な SDA ピッチが生成される。

【0005】

また、減圧蒸留残油に対して熱分解法を行った場合、減圧蒸留残油の熱分解反応によって、水素含有量の多い軽質油と、ユリカピッチなどの高炭素質で高軟化点の石油ピッチとに分解される。減圧蒸留残油に対して熱分解法を行うと、熱分解反応によって減圧蒸留残油に含まれるアスファルテンの側鎖が脱アルキル化されて、脱水素化反応が起きる。したがって、石油ピッチに含まれるアスファルテンは、減圧蒸留残油に含まれるアスファルテ

50

ンが変性したものであり、重縮合化の進行した芳香族性の高いものである。

【0006】

従来から、ユリカピッチなどの石油ピッチからなるコークス製造用粘結材は、製鉄用のコークス製造時に原料炭に添加して用いられており、コークス製造用の原料炭中の非微粘結炭の配合割合を増加できることが知られている。また、コークス製造用粘結材としては、アスファルテンの変性が少なく、石炭との共炭素化反応時に光学的異方性組織構造が発達しやすいものが好ましく、そのような粘結材を使用すればコークスの強度を向上させることができ、非微粘結炭の配合割合を増加させることができる（非特許文献1参照）。

【0007】

原油を原料とするコークス製造用粘結材としては、例えば、特許文献1～特許文献4に記載されているものが挙げられる。

特許文献1には、ブタン、ペンタンもしくはヘキサンを単独または混合して溶剤として使用し、石油系重質油より得られた軟化点100℃以上の脱れきアスファルトを、粘結材として添加・配合する技術が記載されている。

特許文献2には、ブタン、ペンタンまたはヘキサンを溶剤として抽出した脱れきアスファルトを、熱処理によって改質してなる人造粘結炭の製造方法が記載されている。

【0008】

また、特許文献3には、ヘキサンに可溶な成分：20%超90%以下、トルエンに不溶な成分：1%以下を含有し、残部がヘキサンに不溶でトルエンに可溶な成分及び不可避免的残留成分からなる粘結補填材が記載されている。

また、特許文献4には、石油系重質油から溶剤抽出または蒸留処理により軽質油を分離して石油ピッチを得る第一工程と、石油ピッチを水素化改質処理して改質物を得る第二工程と、改質物を溶剤抽出または蒸留抽出により軽質油と重質残渣とに分離する第三工程とを有するコークス製造用粘結材の製造法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開昭59-179586号公報

【特許文献2】特開昭56-139589号公報

【特許文献3】特開2006-291190号公報

【特許文献4】特開2007-321067号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】「炭素化学の基礎」大谷杉郎，真田雄三著 オーム社出版P222～P226

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、特許文献1に記載の粘結材は、軟化点が低く、軽質なパラフィンを多く含むものであるため揮発分が多く、コークス製造用粘結材として用いる場合に好ましくないという不都合があった。

また、特許文献2に記載の人造粘結炭は、脱れきアスファルトを熱処理によって改質しているため、アスファルテンが変性しており、コークス製造用粘結材として用いた場合に、石炭との共炭素化反応時に光学的異方性組織構造の発達を十分に促すことができず、コークスの強度を向上させる効果が不足して、非微粘結炭の配合割合を十分に増加させることができない場合があった。

【0012】

また、以下に示すように、従来の技術は、いずれも揮発分が少なく、コークスの強度を効果的に向上させることができる良好なコークス製造用粘結材を歩留まりよく製造することは困難であった。

すなわち、コークスの強度を効果的に向上させることができるコークス製造用粘結材を得るためには、熱分解反応によるアスファルテンの変性を防止するために、減圧蒸留残油を精製する方法として熱分解法ではなく溶剤抽出法を用いることが考えられる。また、溶剤抽出法においては、用いる溶剤が重質であるほど、得られるコークス製造用粘結材の揮発分が少なくなるし、得られるコークス製造用粘結材の分子構造が石炭の単位構造に似た芳香族性の高いものとなり、コークスの強度を効果的に向上できるものとなるため好ましい。したがって、揮発分の少ない良好なコークス製造用粘結材を得るためには、S D Aプロセスにおいて通常用いられるプロパンよりも重質な（分子量の大きい）炭化水素であるブタンやペンタンを、溶剤抽出法の溶剤として用いる方法が考えられる。

【0013】

10

しかし、プロパンよりも重質な炭化水素であるブタンを溶剤として用いた場合であっても、得られるコークス製造用粘結材が、軟化点の低い軽質なパラフィンを多く含むものとなるため、揮発分の十分に少ないものとはならない。このため、揮発分の少ない良好なコークス製造用粘結材を得るためには、ブタンよりも重質な炭化水素を溶剤として用いる必要がある。しかし、使用する溶剤が重質であるほど、得られたコークス製造用粘結材の粘度や軟化点が高くなるので、溶剤抽出装置内からコークス製造用粘結材を取り出すことが困難となり、コークス製造用粘結材の生産性および歩留まりが低下する。

【0014】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、コークスの強度を効果的に向上させることができ、揮発分の少ない良好なコークス製造用粘結材を歩留まりよく製造できるコークス製造用粘結材の製造方法を提供することを課題とする。

20

また、本発明は、本発明のコークス製造用粘結材を含むコークス製造用原料炭を用いることにより、コークス製造用原料炭中に高い含有量で非微粘結炭を添加でき、しかも高強度のコークスが得られるコークスの製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成した。即ち、本発明は以下に関する。

(1) 原油を常圧蒸留して得られる常圧蒸留残油、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られる減圧蒸留残油から選ばれる少なくとも1種を含む残油を、原油を常圧蒸留して分離されるナフサ留分を接触改質装置で改質した後に分離されたライトリフォーメートを溶剤として抽出処理し、分離された溶剤脱れきピッチからなるコークス製造用粘結材を得ることを特徴とするコークス製造用粘結材の製造方法。

30

(2) 前記抽出処理は、抽出温度を150℃～200℃、前記溶剤と前記残油との流量比（溶剤／残油）を5／1～8／1として行うことを特徴とする(1)に記載のコークス製造用粘結材の製造方法。

(3) 前記溶剤脱れきピッチの軟化点が140～200℃であり、前記溶剤脱れきピッチ中に残留する炭素の含有量が30質量％～70質量％であることを特徴とする(1)または(2)に記載のコークス製造用粘結材の製造方法。

【0016】

40

(4) 原油を常圧蒸留して得られる常圧蒸留残油、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られる減圧蒸留残油から選ばれる少なくとも1種を含む残油を、原油を常圧蒸留して分離されるナフサ留分を接触改質装置で改質した後に分離されたライトリフォーメートを溶剤として抽出処理し、分離された溶剤脱れきピッチからなるコークス製造用粘結材を得る工程と、前記コークス製造用粘結材を含むコークス製造用原料炭を乾留することによりコークスを得る工程とを備えることを特徴とするコークスの製造方法。

(5) 前記コークス製造用原料炭中に、前記コークス製造用粘結材が0.5～10質量％含まれていることを特徴とする(4)に記載のコークスの製造方法。

(6) 前記コークス製造用原料炭中に、非微粘結炭が10～50質量％含まれていることを特徴とする(4)または(5)に記載のコークスの製造方法。

50

【発明の効果】

【0017】

本発明のコークス製造用粘結材の製造方法は、常圧蒸留残油及び／又は減圧蒸留残油を、原油を常圧蒸留して分留されるナフサ留分を接触改質装置で改質した後に分離されたライトリフォーメートを溶剤として抽出処理し、分離された溶剤脱れきピッチからなるコークス製造用粘結材を得る方法であるので、熱分解法を行う場合のように熱分解反応によるアスファルテンの変性が生じることはなく、ユリカピッチなどと比較して、コークスの強度を効果的に向上させることができる優れたコークス製造用粘結材が得られる。

また、本発明のコークス製造用粘結材の製造方法によれば、ライトリフォーメートを溶剤として残油を抽出処理するので、溶剤としてブタンを用いた場合と比較して揮発分が少なく、溶剤としてヘキサンを用いた場合と比較して溶剤抽出装置から取り出しやすい、良好なコークス製造用粘結材を歩留まりよく製造できる。

10

【0018】

また、本発明のコークスの製造方法は、本発明のコークス製造用粘結材を含むコークス製造用原料炭を乾留することによりコークスを得る工程を備える方法であるので、コークス製造用原料炭中に高い含有量で非微粘結炭を添加でき、しかも高強度のコークスが得られるので、強粘結炭のコークス製造用原料炭中における含有量を低減させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

20

【図1】図1は、本発明のコークス製造用粘結材の製造方法およびコークスの製造方法の一例を説明するためのフローチャート図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明のコークス製造用粘結材の製造方法およびコークスの製造方法について、詳細に説明する。

図1は、本発明のコークス製造用粘結材の製造方法およびコークスの製造方法の一例を説明するためのフローチャート図である。図1に示す本実施形態の製造方法では、溶剤抽出装置において、ライトリフォーメートを溶剤として残油を抽出処理し、分離された溶剤脱れきピッチからなるコークス製造用粘結材を製造している。

30

【0021】

図1に示すように、本実施形態においては、残油として、原油の精製工程において用いられる常圧蒸留装置によって原油を常圧蒸留することにより分離された常圧蒸留残油を、さらに減圧蒸留装置によって減圧蒸留することにより分離された減圧蒸留残油を用いている。

なお、残油は、図1に示すように、原油を常圧蒸留および減圧蒸留することにより分離された減圧蒸留残油とすることができるが、例えば、原油を常圧蒸留することにより分離された常圧蒸留残油であってもよいし、常圧蒸留残油と減圧蒸留残油との混合物であってもよい。

【0022】

40

また、本実施形態において、溶剤として用いるライトリフォーメートは、図1に示すように、原油を常圧蒸留して分留されるナフサ留分を接触改質装置で改質した後に分離されたものである。より詳細には、ライトリフォーメートは、以下に示すようにして得られたものである。

まず、原料である原油を図1に示す常圧蒸留装置によって分留して、ナフサ留分（主に30～230℃の留分）を得る。ナフサ留分は、常圧蒸留装置によって軽質ナフサ留分（例えば沸点30～90℃相当）と重質ナフサ留分（例えば沸点80～180℃相当）とに予め分留して、その後水素化精製（水素化脱硫処理）しても良いし、水素化精製（水素化脱硫処理）装置でナフサ留分を処理した後、軽質ナフサと重質ナフサに分留しても良い。

続いて、接触改質装置によって重質ナフサ（主として沸点80～180℃）を改質して

50

芳香族系炭化水素を主体とするリフォーメートとする。このようにして得られたリフォーメートは、密度が $0.78 \sim 0.81 \text{ g/cm}^3$ 、リサーチ法オクタン価が $96 \sim 104$ 、モーターオクタン価が $86 \sim 89$ であり、芳香族分を $50 \sim 70$ 容量%、飽和分を $30 \sim 50$ 容量%含むものである。

【0023】

その後、精留装置によってリフォーメートを、炭素数5の炭化水素を主成分とするライトリフォーメートと、C6+留分とに分離する。C6+留分は、炭素数6以上の芳香族系炭化水素を主成分とするものであり、他に炭素数6以上の飽和炭化水素、オレフィン系炭化水素、及びナフテン系炭化水素などの成分を含むものである。ライトリフォーメート及びC6+留分に含まれる各成分は、例えば、GC（ガスクロマトグラフ）分析（JIS K 2536「石油製品 - 成分試験方法」）などにより求めることができる。

10

ライトリフォーメートとC6+留分との分離条件は、ライトリフォーメート中にベンゼンが含まれないように分離できれば特に限定されるものではないが、例えばライトリフォーメート中のC6+留分が 30 容量%以下となるように適宜調整される。

このようにして得られたライトリフォーメートは、ブタンを $6 \sim 12$ 容量%、ペントンを $60 \sim 70$ 容量%、ヘキサンを $10 \sim 30$ 容量%含むものである。なお、ここでいうブタン、ペント、ヘキサンとは、各々炭素数4、5、6のノルマルパラフィンとイソパラフィンの混合物であっても良い。

【0024】

ライトリフォーメートを溶剤として残油を抽出処理する際には、溶剤抽出装置のミキサーなどの混合装置によって、残油と溶剤とを混合してから、溶剤の臨界圧力以上で臨界温度以下の一定の条件に保たれている溶剤抽出装置のアスファルテン分離槽に供給される。アスファルテン分離槽内では、残油に含まれるアスファルトが沈殿する。沈殿物は、アスファルテン分離槽の底部から連続的に拔出され、ストリッパーによってわずかに含まれる溶剤が除去されて、溶剤脱れきピッチ（コークス製造用粘結材）とされる。なお、アスファルテン分離槽の上部から抜き出された油は脱れき油（DAO：Deasphalted Oil）として利用される。

20

【0025】

ライトリフォーメートを溶剤として残油を抽出処理する際には、抽出温度を $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ とし、溶剤と残油との流量比（溶剤／残油）を $5/1 \sim 8/1$ として行うことが好ましい。

30

残油の抽出温度は、残油の性状に応じて適宜決定されるものであって、溶剤脱れきピッチの軟化点が一定となるように調整される。抽出温度が 150°C 未満であると、溶剤脱れきピッチの軟化点が 200°C 以上となり、溶剤抽出装置内からコークス製造用粘結材を取り出すことが困難となり、コークス製造用粘結材の生産性および歩留まりが低下する。抽出温度が 200°C を超えると、溶剤脱れきピッチの軟化点が 140°C 以下となり、原料石炭への配合が困難になったり、夏場の貯炭場で溶融固着したりする恐れがあり、ハンドリング面で好ましくない。

また、溶剤と残油との流量比（溶剤／残油）が $5/1$ 未満であると、溶剤が少ないため、アスファルテン分離槽での抽出効率が低下し、溶剤脱れきピッチの軟化点が 140°C 以下となり、原料石炭への配合が困難になったり、夏場の貯炭場で溶融固着したりする恐れがあり、ハンドリング面で好ましくない。溶剤と残油との比（溶剤／残油）が $8/1$ を超えると、必要以上の溶剤を循環させることで、溶剤抽出装置のエネルギー消費量が増大し、非経済的な運転となり、好ましくない。

40

【0026】

このようにして得られた溶剤脱れきピッチ（コークス製造用粘結材）は、軟化点が $140 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、溶剤脱れきピッチ中に残留する炭素の含有量（残留炭素分）が 30 質量% ~ 70 質量%、水素と炭素との比（H／C比）が 1.2 以下のものとなる。

なお、ここでいう軟化点とは、JIS K 2207「石油アスファルト - 軟化点試験方法（環球法）」により測定した値であり、残留する炭素の含有量（残留炭素分）とは、J

50

IS K 2 2 7 0「原油及び石油製品 - 残留炭素分試験方法」により測定した値であり、水素と炭素との比(H/C比)とは、ASTM D 5 2 9 1 “Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants”に準拠して、測定される値である。

このような溶剤脱れきピッチは、軟化点の低い軽質パラフィンの含有量が十分に少なく、揮発分も十分に少ないものであり、コークス製造用粘結材として用いた場合に、優れた結合性が得られるものとなる。

【0027】

10

また、図1に示す本実施形態の製造方法では、コークス炉を用いて、上記のようにして得られたコークス製造用粘結材と非微粘結炭と粘結炭とを含むコークス製造用原料炭を乾留することによりコークスを製造している。

コークス製造用原料炭中には、コークス製造用粘結材が0.5質量%以上含まれていることが好ましく、1質量%以上で含まれていることがより好ましい。また、コークス製造用原料炭中に含まれるコークス製造用粘結材の量は10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

コークス製造用原料炭中にコークス製造用粘結材が0.5～10質量%含まれている場合、コークス製造用原料炭中に含まれる非微粘結炭の割合を10～50質量%にしたとしても、粘結材の添加によりコークス強度の向上を図ることが可能となる。

20

【0028】

本発明に係る粘結材の添加効果を十分得るためには、コークス製造用原料炭中に、非微粘結炭が10質量%以上含まれていることが好ましく、15質量%以上含まれていることがより好ましい。また、コークス製造用原料炭中に含まれている非微粘結炭の量は50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることが好ましい。

コークス製造用原料炭中に含まれる非微粘結炭が上述の範囲であれば、粘結材の添加によりコークス強度の向上を図ることができ、またコークス強度を維持しつつコークス製造用原料炭中における強粘結炭の含有量を低減できるという効果が得られる。

【0029】

本実施形態のコークス製造用粘結材の製造方法は、ライトリフォーメートを溶剤として残油を抽出処理し、分離された溶剤脱れきピッチからなるコークス製造用粘結材を得る方法であるので、熱分解法を行う場合のように熱分解反応によるアスファルテンの変性が生じることはなく、コークスの強度を効果的に向上させることができる優れたコークス製造用粘結材が得られる。また、本実施形態のコークス製造用粘結材の製造方法によれば、ライトリフォーメートを溶剤として残油を抽出処理するので、揮発分の少ない良好なコークス製造用粘結材を歩留まりよく製造できる。

30

【0030】

また、本実施形態のコークスの製造方法は、本実施形態のコークス製造用粘結材を含むコークス製造用原料炭を乾留することによりコークスを得る方法であるので、コークス製造用原料炭中に高い含有量で非微粘結炭を添加でき、しかも高強度のコークスが得られるので、強粘結炭のコークス製造用原料炭中における含有量を低減させることができる。

40

すなわち、本実施形態のコークスの製造方法においては、コークス製造用原料炭に本実施形態のコークス製造用粘結材が含まれているので、コークス製造用原料炭を乾留することにより、コークス製造用粘結材が、石炭粒子の接着性を向上させるとともに、石炭との共炭素化反応時に光学的異方性組織構造の発達が促される。このことにより、コークスの強度が向上する。

【実施例】

【0031】

次に、本発明の実施例について説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明の効果を確認するための例であり、本発明は、この例に限定されるものではない。本発明は、本発

50

明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限りにおいて、種々の条件を採用し得るものである。

【0032】

図1に示す原油の精製工程において用いられる常圧蒸留装置によって原油を常圧蒸留して得られる常圧蒸留残油を、さらに減圧蒸留装置によって減圧蒸留して得られる減圧蒸留残油である残油を、表1に示す溶剤を用いて抽出処理し、分離された溶剤脱れきピッチからなる表1においてA～Bに示すコークス製造用粘結材を得た。

また、原油の精製工程において用いられる常圧蒸留装置によって原油を常圧蒸留して得られる常圧蒸留残油を、さらに減圧蒸留装置によって減圧蒸留して得られる減圧蒸留残油である残油を、ユリカプロセスによってさらに熱分解して得られたユリカピッチからなる

10

コークス製造用粘結材Cを得た。
このようにして得られたコークス製造用粘結材A～Cの密度、軟化点、残留炭素、工業分析結果、元素分析結果、組成分析結果を、試験法とともに表1に示す。

【0033】

【表 1】

抽出溶剤		試験法		ライト リフォーメート	ブタン (C4)	ユリカピッチ※
密度	@15°C	g/cm ³	JIS K2207	1.15	1.13	1.21
軟化点		°C	JIS K2207	179	138	226
残留炭素		質量%	JIS K2270	51.4	43.5	-
工業分析	灰分	質量%	JIS M8812	0.1	0.1	0.2
	揮発分	質量%	JIS M8812	55.5	63.0	40.0
	固定炭素	質量%	JIS M8812	40.4	33.0	59.5
元素分析	C	質量%	ASTM D5291	82.9	82.8	85.6
	H	質量%	ASTM D5291	8.2	8.7	6.2
	N	質量%	ASTM D5291	0.8	0.8	1.2
	S	質量%	ASTM D5291	7.5	7.0	5.7
	H/C比		ASTM D5291 準拠	1.18	1.26	0.87
組成分析	飽和分	質量%	JPI-5S-22	0.1	3.2	2.2
	芳香族分	質量%	JPI-5S-22	11.4	20.5	18.1
	レジン	質量%	JPI-5S-22	17.4	19.8	14.3
	アスファルテン	質量%	JPI-5S-22	71.1	56.5	4.5
	トルエン不溶分	質量%	JPI-5S-22	0.0	0.0	60.9
コークス製造用粘結材				A	B	C

※ユリカプロセスから得られる市販石油系ピッチ

【0034】

なお、表1に示す溶剤において、ライトリフォーメートは、ブタン（ノルマルブタンとイソブタンの混合物）を7容量%、ペンタン（ノルマルペンタンとイソペンタンの混合物）を66容量%、ヘキサン（ノルマルヘキサンとイソヘキサンの混合物）を27容量%含む

10

20

30

40

50

ものであった。

表1に示すように、溶剤としてライトリフォーメートを用いたコークス製造用粘結材Aの軟化点は、溶剤としてブタンを用いたコークス製造用粘結材Bと比較して高く、ユリカピッチからなるコークス製造用粘結材Cと比較して低く、コークス製造用粘結材として好ましい範囲であった。

また、コークス製造用粘結材Aは、残留炭素分や水素と炭素との比（H／C比）もコークス製造用粘結材として好ましい範囲であった。

【0035】

続いて、コークス炉を用いて、非微粘結炭20質量％と粘結炭80質量％とを含むコークス製造用原料炭を乾留することにより比較例1のコークスを製造した。

また、比較例1のコークスを製造時に使用したコークス製造用原料炭に、表1に示すコークス製造用粘結材Aまたはコークス製造用粘結材Cを5質量％添加し、乾留することにより実施例1および参考例1のコークスを製造した。

【0036】

【表2】

	実施例1	比較例1	参考例1
粘結材	A	-	C
粘結材配合率（質量％）	5	0	5
熱間強度（CSR）	60.0	54.4	57.1
磨耗強度（％）	86.2	85.6	86.5

【0037】

このようにして得られた実施例1、比較例1、参考例1のコークスについて、熱間反応後強度（CSR：Coke Strength after- CO_2 Reaction）と磨耗強度とを測定した。その結果を表2に示す。

なお、CSRは、以下に示す方法により測定した。すなわち、粒度20mmのコークス200gを1100℃の高温で CO_2 ガスと2時間反応させたのち、室温でI型ドラムにより回転強度を測定する方法により行った。

磨耗強度は、鋼鉄製の直径130mm、長さ700mmの円形の筒内に、粒径20mmのコークスを200g投入して密閉し、回転速度20rpmで600回転させた後の9.5mm篩上重量残率によって評価した。

【0038】

表2より、溶剤としてライトリフォーメートを用いて得られたコークス製造用粘結材Aを用いた実施例1のコークスでは、コークス製造用粘結材を用いない比較例1のコークスや、ユリカピッチであるコークス製造用粘結材Cを用いた参考例1のコークスと比較して、CSRが高いことが確認できた。これは、実施例1のコークスでは、溶剤としてライトリフォーメートを用いて得られたコークス製造用粘結材によって石炭軟化熔融時に炭素基質が改質されたため、コークス炭素基質の強度が向上したためであると考えられる。

また、コークス製造用粘結材Aを用いた実施例1のコークスでは、コークス製造用粘結材を用いない比較例1のコークスと比較して、磨耗強度が優れていることが確認できた。

【0039】

次に、表1に示すA～Cのコークス製造用粘結材について、コークス冷間強度を向上させるという点で重要な要素である流動性を評価した。その結果を表3に示す。

流動性の評価は、以下に示す方法により行った。すなわち、非微粘結炭をベース炭とし、A～Cのコークス製造用粘結材をベース炭に対して5質量％添加し、ギーセラープラストメーター法（JIS M 8801）による流動性評価試験を実施し、最高流動度（MF：Maximum Fluidity）を得た。粘結材見掛けMF（log-ddpm（Dial Division Per Minute））と流動温度範囲幅の拡大率（

%)とを求めた。

【0040】

【表3】

粘結材	A	B	C
見掛MF (log-ddpm)	7.9	6.8	6.2
流動温度範囲幅拡大率 (%)	13.7	2.4	9.5

10

【0041】

なお、粘結材見掛MF (log-ddpm) は、コークス製造用粘結材の見掛けの最高流動度であり、次の式によって求めた。

粘結材見掛MF = ((粘結材を配合したベース炭最高流動度 - ベース炭最高流動度) × ベース炭含有率) / 粘結材含有率

また、流動温度範囲幅の拡大率(%)は、ベース炭の流動温度範囲幅(固化温度 - 軟化開始温度)からコークス製造用粘結材の添加により拡大した流動温度範囲幅の拡大率(%)である。

【0042】

20

表3に示すように、溶剤としてライトリフォーメートを用いて得られたコークス製造用粘結材Aでは、溶剤としてブタンを用いて得られたコークス製造用粘結材Bや、ユリカピッチであるコークス製造用粘結材Cと比較して、粘結材見掛MF (log-ddpm) も流動温度範囲幅の拡大率(%)も大きく、流動性及び流動温度範囲幅を向上させる効果が大きいことが分かった。

なお、流動温度範囲幅を広げている要因は、軟化開始温度の低下であり、コークス製造用粘結材A～Cにおける流動温度範囲幅の差は、アスファルテン含有率の違いによるものと推察される。

【産業上の利用可能性】

【0043】

30

前述したように、本発明は非微粘結炭の配合割合を増加させても高強度コークスを製造することが可能なものであり、産業上の利用性の高いものである。

```

graph TD
    A[原油] --> B[常圧蒸留装置]
    B --> C[常圧蒸留残油]
    B --> D[ナフサ]
    D --> E[水素化精製装置]
    E --> F[重質ナフサ]
    F --> G[接触改質装置]
    G --> H[リフォーメート]
    H --> I[精留装置]
    I --> J[燃素数6以上の芳香族炭化水素]
    C --> K[減圧蒸留装置]
    K --> L[減圧蒸留残油(軽油)]
    L --> M[溶剤抽出装置]
    M --> N[脱わき油  
(DAO: Deasphalted Oil)]
    M --> O[溶剤脱れきヒツツ  
(コークス製造用結晶材)]
    O --> P[コークス炉]
    P --> Q[非微結炭]
    P --> R[粘結炭]
    Q --> S[コークス]
    R --> S
  
```

フロントページの続き

- (72)発明者 中村 好和
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内
- (72)発明者 長島 拓司
東京都港区西新橋一丁目3番12号 新日本石油株式会社内
- (72)発明者 松岡 献二郎
岡山県倉敷市水島海岸通四丁目2番地 新日本石油精製株式会社内
- (72)発明者 井上 孝一
東京都港区芝四丁目14番1号 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 安楽 太介
香川県坂出市番の州1番 三菱化学株式会社内

審査官 森 健一

- (56)参考文献 特開昭59-179586 (JP, A)
特開昭56-118486 (JP, A)
特公平2-16356 (JP, B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| C10B | 57/06 |
| C10C | 3/08 |
| C10G | 21/14 |
| C10G | 67/04 |