

(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
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175121 A1

- (51) 国際特許分類:
C10L 5/00 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060741
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 15 日(15.04.2014)
- (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 2013-094208 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO STEEL, LTD.)) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目 2 番 4 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 和田 祥平(WADA Shohei). 濱口 眞基(HAMAGUCHI Maki). 奥山 憲幸(OKUYAMA Noriyuki). 矢野 貴洋(SHISHIDO Takahiro). 堺 康爾(SAKAI Koji).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

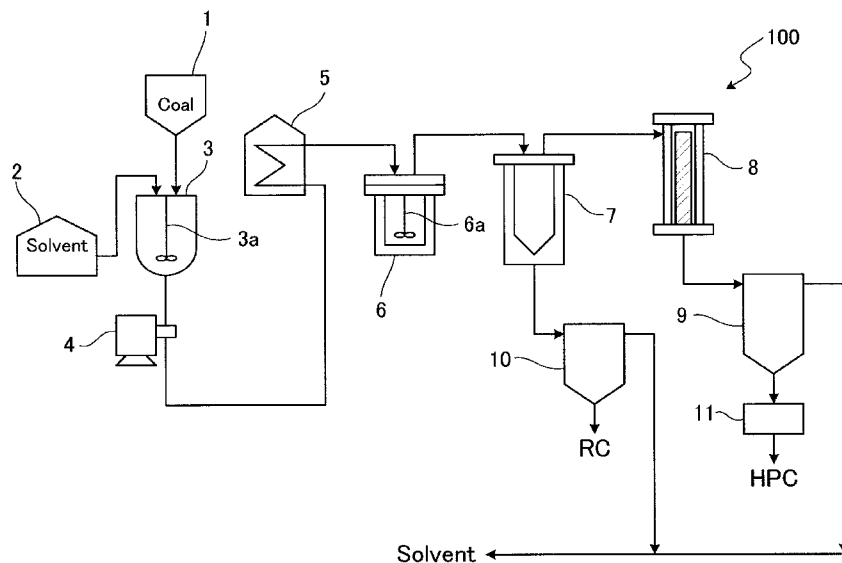
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ASHLESS COAL, AND METHOD FOR MANUFACTURING CARBON MATERIAL

(54) 発明の名称: 無灰炭の製造方法および炭素材料の製造方法



(57) Abstract: A dryer (11) wherein ashless coal is heat-treated in a gas including oxygen, and the atomic ratio (O/C) of oxygen and carbon is increased to or above a predetermined value from the value thereof prior to heat treatment. The expansibility of the ashless coal can thereby be inexpensively suppressed.

(57) 要約: 乾燥機 11 において、酸素を含むガス中で無灰炭を加熱処理して、酸素と炭素の原子数比 (O/C) を加熱処理前の値から所定値以上増加させる。これにより、無灰炭の膨張性を安価に抑制することができる。

WO 2014/175121 A1

明 細 書

発明の名称： 無灰炭の製造方法および炭素材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、石炭から灰分を除去した無灰炭を得るための無灰炭の製造方法、および、無灰炭から炭素材料を得るための炭素材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 非鉄金属還元用コークスの主原料としては、一般に石油精製プロセスの残渣から製造される石油コークスが使用される。しかし、石油コークスには、ガソリン等の輸送用燃料と併産されるために、原料供給量に制約があることや、原油に含まれる硫黄等の不純物がアルミニウム純度に悪影響を及ぼすことがある等の問題点がある。

[0003] 一方、高炉法製鉄に使われる石炭コークスは、炭素としては石油コークスに近い性質を有しており、非鉄金属還元用コークスの主原料としては十分すぎるほどの量が市場に出回っている。しかし、石炭由来の灰分を10質量%程度含むことから、品質面で問題があるため、この用途には使用されていない。

[0004] そこで、低灰分の炭素材料の原料として、実質的に灰分を含まない無灰炭（ハイパーコール）を挙げることができる。

[0005] 特許文献1には、無灰炭の製造方法が開示されている。この製造方法では、一般炭に粘結炭を混合した石炭原料と溶剤とを混合してスラリーを調製し、得られたスラリーを加熱して溶剤に可溶性石炭成分を抽出し、石炭成分を抽出したスラリーから、重力沈降法により、溶剤に可溶性石炭成分を含む溶液と、溶剤に不溶性石炭成分を含む固形分濃縮液とを分離し、分離された溶液から溶剤を分離して無灰炭を得ている。

[0006] 無灰炭には、灰分を含まない、軟化溶融性がある、という特長がある。よって、無灰炭は、製鉄用コークスを製造するときの粘結性補填材として好適である。また、灰分を含まないことは、非鉄金属還元用コークスの主原料と

して好ましい性質である。しかし、無灰炭には、炭素化時に発泡する、という性質があり、非鉄金属還元用コークスを製造する上で問題となる。すなわち、製造したままの無灰炭を炭素化すると、炭素化時に生成する低分子化合物ガス（水蒸気、CO、CO₂、炭化水素など）による気孔がそのまま残るため、緻密なコークスは生成しない。また、無灰炭は炭素化時に膨張するため、大容量の炉が必要となる。

[0007] そこで、特許文献2には、無灰炭を用いた炭素材料の製造方法が開示されている。この製造方法では、無灰炭を製造し、この無灰炭を加熱処理し、次に、無灰炭を炭素化处理して炭素材料を得ている。そして、加熱処理後の無灰炭の水素と炭素の原子数比（H/C）を0.6～0.67とすることで、炭素化处理の際に無灰炭が発泡するのを抑制している。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特開2009-227718号公報

特許文献2：日本国特開2011-1240号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献2の炭素材料の製造方法においては、無灰炭の膨張性を抑制するために、無灰炭を溶剤と混合してスラリー状にして、不活性ガス中で400℃以上の高温で加熱処理している。そのため、加熱処理に溶剤と高圧容器とを必要とし、且つ、多大な加熱エネルギーを消費するために、コストが増大するという問題がある。

[0010] 本発明の目的は、無灰炭の膨張性を安価に抑制することが可能な無灰炭の製造方法および炭素材料の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明における無灰炭の製造方法は、石炭と溶剤とを混合してスラリーを得るスラリー調製工程と、前記スラリーを加熱して溶剤に可溶な石炭成分を

抽出する抽出工程と、前記抽出工程で得られたスラリーを、溶剤に可溶な石炭成分が溶解した溶液と、溶剤に不溶な石炭成分が濃縮した固形分濃縮液とに分離する分離工程と、前記分離工程で分離された溶液から溶剤を蒸発分離して無灰炭を得る無灰炭取得工程と、前記無灰炭取得工程で得られた無灰炭を加熱処理する無灰炭加熱工程と、を備え、前記無灰炭加熱工程において、酸素を含むガス中で無灰炭を加熱処理して、酸素と炭素の原子数比（ O/C ）を加熱処理前の値から所定値以上増加させることを特徴とする。

[0012] また、本発明における炭素材料の製造方法は、上記の無灰炭の製造方法で製造された無灰炭を炭素化処理して炭素材料とすることを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明の無灰炭の製造方法および炭素材料の製造方法によると、無灰炭の膨張性を安価に抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]無灰炭製造設備の模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の好適な実施の形態について、図面を参照しつつ説明する。

[0016] （無灰炭の製造方法）

本実施形態による無灰炭の製造方法に用いられる無灰炭製造設備100は、図1に示すように、無灰炭（HPC）製造工程の上流側から順に、石炭ホッパ1・溶剤タンク2、スラリー調製槽3、移送ポンプ4、予熱器5、抽出槽6、重力沈降槽7、フィルターユニット8、溶剤分離器9・10、および、乾燥機11を備えている。

[0017] 無灰炭の製造方法は、スラリー調製工程、抽出工程、分離工程、無灰炭取得工程、副生炭取得工程、および、無灰炭加熱工程を有する。以下、各工程について説明する。なお、本製造方法において原料とする石炭に、特に制限はなく、抽出率の高い瀝青炭を用いてもよいし、より安価な劣質炭（亜瀝青炭、褐炭）を用いてもよい。また、無灰炭とは、灰分が5重量%以下、好ましくは3重量%以下のものをいう。

[0018] (スラリー調製工程)

スラリー調製工程は、石炭と溶剤とを混合してスラリーを調製する工程である。このスラリー調製工程は、図 1 中、スラリー調製槽 3 で実施される。原料である石炭が石炭ホッパ 1 からスラリー調製槽 3 に投入されるとともに、溶剤タンク 2 からスラリー調製槽 3 に溶剤が投入される。スラリー調製槽 3 に投入された石炭および溶剤は、攪拌機 3 a で混合されて石炭と溶剤とからなるスラリーとなる。

[0019] 溶剤に対する石炭の混合比率は、例えば、乾燥炭基準で 10～50 重量%であり、より好ましくは、20～35 重量%である。

[0020] (抽出工程)

抽出工程は、スラリー調製工程で得られたスラリーを加熱して溶剤に可溶性石炭成分を抽出する（溶剤に溶解させる）工程である。この抽出工程は、図 1 中、予熱器 5 および抽出槽 6 で実施される。スラリー調製槽 3 にて調製されたスラリーは、移送ポンプ 4 によって、予熱器 5 に供給されて所定温度まで加熱された後、抽出槽 6 に供給され、攪拌機 6 a で攪拌されながら所定温度で保持されて抽出が行われる。

[0021] 石炭と溶剤とを混合して得られるスラリーを加熱して溶剤に可溶性石炭成分を抽出するにあたっては、石炭に対して大きな溶解力を持つ溶媒、多くの場合、芳香族溶剤（水素供与性あるいは非水素供与性の溶剤）と石炭とを混合して、それを加熱し、石炭中の有機成分を抽出することになる。

[0022] 非水素供与性溶剤は、主に石炭の乾留生成物から精製した、2 環芳香族を主とする溶剤である石炭誘導体である。この非水素供与性溶剤は、加熱状態でも安定であり、石炭との親和性に優れているため、溶剤に抽出される可溶性成分（ここでは石炭成分）の割合（以下、抽出率ともいう）が高く、また、蒸留等の方法で容易に回収可能な溶剤である。非水素供与性溶剤の主な成分としては、2 環芳香族であるナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレン等が挙げられ、その他の非水素供与性溶剤の成分として、脂肪族側鎖を有するナフタレン類、アントラセン類、フルオレ

ン類、また、これらにビフェニルや長鎖脂肪族側鎖を有するアルキルベンゼンが含まれる。

[0023] なお、上記の説明では非水素供与性化合物を溶剤として用いる場合について述べたが、テトラリンを代表とする水素供与性の化合物（石炭液化油を含む）を溶剤として用いてもよいことは勿論である。水素供与性溶剤を用いた場合、無灰炭の収率が向上する。

[0024] また、溶剤の沸点は特に制限されるものではない。抽出工程および分離工程での圧力低減、抽出工程での抽出率、無灰炭取得工程などでの溶剤回収率などの観点から、例えば、180～300℃、特に240～280℃の沸点の溶剤が好ましく使用される。

[0025] 抽出工程でのスラリーの加熱温度は、溶剤可溶成分が溶解され得る限り特に制限されず、溶剤可溶成分の十分な溶解と抽出率の向上の観点から、例えば、300～420℃であり、より好ましくは、360～400℃である。

[0026] また、加熱時間（抽出時間）もまた特に制限されるものではないが、十分な溶解と抽出率の向上の観点から、例えば、10～60分間である。加熱時間は、図1中、予熱器5および抽出槽6での加熱時間を合計したものである。

[0027] なお、抽出工程は、窒素などの不活性ガスの存在下で行う。抽出槽6内の圧力は、抽出の際の温度や用いる溶剤の蒸気圧にもよるが、1.0～2.0 MPaが好ましい。抽出槽6内の圧力が溶剤の蒸気圧より低い場合には、溶剤が揮発して液相に閉じ込められず、抽出できない。溶剤を液相に閉じ込めるには、溶剤の蒸気圧より高い圧力が必要となる。一方、圧力が高すぎると、機器のコスト、運転コストが高くなり、経済的ではない。

[0028] （分離工程）

分離工程は、抽出工程で得られたスラリーを、重力沈降法により、溶剤に可溶な石炭成分が溶解した溶液と、溶剤に不溶な石炭成分（溶剤不溶成分、例えば灰分）が濃縮した固形分濃縮液（溶剤不溶成分濃縮液）とに分離する工程である。この分離工程は、図1中、重力沈降槽7で実施される。抽出工

程で得られたスラリーは、重力沈降槽 7 内で、重力にて、溶液としての上澄み液と、固形分濃縮液とに分離される。重力沈降槽 7 の上部の上澄み液は、必要に応じてフィルターユニット 8 を経て、溶剤分離器 9 へ排出されるとともに、重力沈降槽 7 の下部に沈降した固形分濃縮液は溶剤分離器 10 へ排出される。

[0029] 重力沈降法は、スラリーを槽内に保持することにより、重力を利用して溶剤不溶成分を沈降・分離させる方法である。溶剤に可溶な石炭成分が溶解した溶液よりも比重が大きい、溶剤不溶成分（例えば灰分）は重力沈降槽 7 の下部に重力により沈降する。スラリーを槽内に連続的に供給しながら、上澄み液を上部から、固形分濃縮液を下部から連続的に排出することにより、連続的な分離処理が可能である。

[0030] 重力沈降槽 7 内は、石炭から溶出した溶剤可溶成分の再析出を防止するため、保温（または加熱）したり、加圧したりしておくことが好ましい。保温（加熱）温度は、例えば、300～380℃であり、槽内圧力は、例えば、1.0～3.0 MPa とされる。

[0031] なお、抽出工程で得られたスラリーから、溶剤に溶解している石炭成分を含む溶液を分離する方法として、重力沈降法以外に、濾過法、遠心分離法などがある。

[0032] （無灰炭取得工程）

無灰炭取得工程は、分離工程で分離された溶液（上澄み液）から溶剤を蒸発分離して無灰炭（HPC）を得る工程である。この無灰炭取得工程は、図 1 中、溶剤分離器 9 で実施される。重力沈降槽 7 で分離された溶液は、フィルターユニット 8 で濾過された後、溶剤分離器 9 に供給され、溶剤分離器 9 内で上澄み液から溶剤が蒸発分離される。ここで、溶液からの溶剤の蒸発分離は、窒素などの不活性ガスの存在下で行うことが好ましい。本実施形態においては、溶剤分離器 9 内に導入した窒素ガス中で溶液から溶剤を蒸発分離している。

[0033] 溶液（上澄み液）から溶剤を分離する方法は、一般的な蒸留法、蒸発法な

どを用いることができる。溶剤分離器 9 にて分離された溶剤は、溶剤タンク 2 に戻されて、循環して繰り返し使用される。なお、溶剤を循環使用することは好ましいが必須ではない（後述する副生炭取得工程においても同様）。上澄み液から溶剤を分離することで、実質的に灰分を含まない無灰炭（H P C）を得ることができる。

[0034] 無灰炭は、灰分をほとんど含まず、水分は皆無であり、原料石炭よりも高い発熱量を示す。さらに、製鉄用コークスの原料として特に重要な品質である軟化溶融性（流動性）が大幅に改善され、原料石炭が軟化溶融性を有しなくとも、得られた無灰炭（H P C）は良好な軟化溶融性を有する。したがって、無灰炭は、例えばコークス原料の配合炭として使用することができる。また、灰分をほとんど含まない無灰炭は、燃焼効率がよく且つ石炭灰の発生を低減できるので、ガスタービン燃焼による高効率複合発電システムのガスタービン直噴燃料としての用途も注目されている。

[0035] （副生炭取得工程）

副生炭取得工程は、分離工程で分離された固形分濃縮液から溶剤を蒸発分離して副生炭を得る工程である。この副生炭取得工程は、図 1 中、溶剤分離器 10 で実施される。なお、副生炭取得工程は、必須の工程ではない。重力沈降槽 7 で分離された固形分濃縮液は溶剤分離器 10 に供給され、溶剤分離器 10 内で固形分濃縮液から溶剤が蒸発分離される。ここで、固形分濃縮液からの溶剤の蒸発分離は、窒素などの不活性ガスの存在下で行うことが好ましい。本実施形態においては、溶剤分離器 10 内に導入した窒素ガス中で固形分濃縮液から溶剤を蒸発分離している。

[0036] 固形分濃縮液から溶剤を分離する方法は、前記した無灰炭取得工程と同様に、一般的な蒸留法、蒸発法を用いることができる。溶剤分離器 10 にて分離された溶剤は、溶剤タンク 2 に戻されて、循環して繰り返し使用される。溶剤の分離により、固形分濃縮液からは灰分などを含む溶剤不溶成分が濃縮された副生炭（R C、残渣炭ともいう）を得ることができる。

[0037] 副生炭は、灰分が含まれるものの水分が皆無であり、発熱量も十分に有し

ている。副生炭は軟化熔融性を示さないが、含酸素官能基が脱離されているため、配合炭として用いた場合に、この配合炭に含まれる他の石炭の軟化熔融性を阻害するようなものではない。したがって、この副生炭は、通常の非微粘結炭と同様に、コークス原料の配合炭の一部として使用することができ、また、コークス原料炭とせずに、各種の燃料用として使用することも可能である。

[0038] (無灰炭加熱工程)

無灰炭加熱工程は、無灰炭取得工程で得られた無灰炭を加熱処理する工程である。この無灰炭加熱工程は、図1中、乾燥機11で実施される。一般に、無灰炭は、製造されたままの状態では膨張性が激しいので、炭素化時に発泡しないように、膨張性を抑制する必要がある。

[0039] 無灰炭の加熱処理は、酸素を含むガス中、好ましくは空気中や希薄空気（酸素が薄い空気）中で行う。即ち、本実施形態の加熱処理は、無灰炭を酸化させる酸化処理である。酸素雰囲気下における加熱方法は、特に限定されるものではなく、バッチ式加熱、流動層反応機など公知の方法を用いて行うことができる。

[0040] また、本実施形態においては、加熱処理後の無灰炭の酸素と炭素の原子数比（O/C）が加熱処理前の値から所定値以上増加するように加熱処理する。例えば、加熱処理前のO/C原子数比が0.06であれば、O/C原子数比が加熱処理前の値から0.019以上増加するように加熱処理する。酸素を含むガス中で無灰炭を加熱処理することで、無灰炭の酸化反応が進行し、無灰炭の表面に酸素原子が付着していく。これにより、無灰炭のO/C原子数比は徐々に増加していく。加熱条件は、無灰炭の原料石炭種や製造条件に依存するが、加熱温度を150℃以上350℃以下、加熱時間を30分～6時間の範囲に適宜調整することで、O/C原子数比を加熱処理前の値から所定値以上増加させることができる。

[0041] ここで、石炭が、分子量が数百～数千あるいはそれ以上のマクロ分子から構成されているのに対して、無灰炭は、縮合芳香環が2ないし3個の比較的

低分子量の成分から、5、6環程度の高分子量成分まで広い分子量分布を有している。このような無灰炭を酸化させると、無灰炭の表面に付着した酸素原子が分子同士をつなぐ役割を果たし、無灰炭の膨張性が低下する。

[0042] 酸化処理しない、製造されたままの状態の無灰炭のO/C原子数比は、原料炭種や、無灰炭の製造条件によって異なるが、概ね0.02~0.08の範囲であり、膨張率（倍）は12倍以上である。しかし、この無灰炭を加熱処理により酸化させて、O/C原子数比を加熱処理前の値から所定値以上増加させると、膨張率（倍）は2倍程度まで低下する。ここで、膨張率（倍）は、炭素化処理前の無灰炭の体積に対する炭素化処理後の炭素材料の体積の割合である。

[0043] そこで、無灰炭を酸化させて、無灰炭の表面に酸素原子を付着させることで、無灰炭に元々含まれている酸素原子とは別に、分子同士をつなぐ酸素原子を増やす。そして、無灰炭に含まれる酸素原子の量を増加させて、酸素と炭素の原子数比（O/C）を加熱処理前の値から所定値以上増加させると、無灰炭を炭素材料としたときの膨張率が2倍程度になる。これにより、無灰炭の膨張性を抑制することができる。しかも、無灰炭を酸化させる加熱処理に溶剤や高圧容器は不要であり、特許文献2に開示されているような溶剤を用いた加熱処理よりも低温・短時間で膨張性を抑制することができるので、消費エネルギーを抑えることができる。

[0044] 加熱処理した無灰炭は、そのまま乾留してコークスにしたり、固めて炭素材にしたり、鉄鉱石などと混ぜて別の製品にしたりすることができる。

[0045] （炭素材料の製造方法）

本実施形態による炭素材料の製造方法は、上記の無灰炭の製造方法で製造された無灰炭を炭素化処理して炭素材料とするものである。

[0046] 炭素化処理の方法や条件は、特に限定されるものではなく、公知の技術を用いて行うことができる。典型的には、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気中で、1000℃程度で蒸し焼きにして加熱処理し、炭素に変える。また、昇温速度は、0.1~5℃/分程度とすればよい。この炭素化処理は熱間静水

圧プレス装置等を用いて、加圧下で行ってもよい。また、必要により、アスファルトピッチやタール等のバインダー成分を添加してもよい。さらに、加熱処理した無灰炭を適当に成形してから、炭素化処理に供してもよい。炭素化に用いる熱処理炉の形式にも特に制約はなく、公知のものを用いることができる。例えば、ポット炉、リードハンマー炉、キルン、ロータリーキルン、シャフト炉、あるいは室炉等を挙げることができる。しかし、これらに限定されるものではなく、この他のものを用いてもよい。

[0047] ここで、先の無灰炭加熱工程により無灰炭の膨張性が抑制されているので、炭素化処理の際に無灰炭が発泡するのが抑制される。これにより、高純度（無灰）の炭素材料を好適に製造することができる。

[0048] 得られた炭素材料は、非鉄金属還元用コークスの主原料として、好適に使用することができる。また、非鉄金属還元剤、構造用炭素材、または、電気材料用炭素材として用いることもでき、あるいは、非鉄金属還元剤、構造用炭素材、または、電気材料用炭素材の原料として用いることもできる。ここで、非鉄金属還元剤とは、シリコンやチタン等の非鉄金属の還元用いる還元剤をいい、構造用炭素材とは、例えば、炭素製断熱材や、るつぼ等の炭素製の構造材の原料として用いる炭材をいい、電気材料用炭素材とは、アルミニウム電解製造用アノードや、炭素製電極等の炭素製の電気材料の原料として用いる炭材をいう。なお、これらの原料として用いるとしたのは、例えば、炭素材料に、熱処理等の二次的な処理を施すことが必要な場合があるためである。

[0049] （膨張率評価）

次に、無灰炭を加熱処理により酸化させて膨張率を評価した。具体的には、瀝青炭を原料炭として無灰炭を製造し、この無灰炭を粒子径分布が0.25～1 mmとなるように粒度調整した後に、乾燥機内で空気雰囲気下で加熱処理して酸化させた。その際、加熱温度および加熱時間を異ならせた。評価結果を表1に示す。ここで、膨張率（倍）は、炭素化処理前の無灰炭の体積に対する炭素化処理後の炭素材料の体積の割合である。また、VM（％）は

揮発分（質量％）である。

[0050] [表1]

サンプルNo.	1	2	3	4	5	6
Ash(%)	0.2	—	—	—	0.2	0.1
VM(%)	49.3	40	38.8	37.4	34.6	35.8
MOIST(%)	1.3	0.4	0.7	0.5	0.6	0.2
C(%)	85.2	83.9	83.5	82.5	79.6	81.7
H(%)	5.5	5.1	5.1	4.9	4.2	4.8
N(%)	1.9	2	2	2	1.9	1.9
S(%)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
diff.O(%)	6.8	8.4	8.8	10.1	13.7	11.1
温度(°C)	なし	200	200	200	150～200	150～200
時間(h)	なし	1	3	5	10h以上	15h以上
粒径分布(mm)	0.25-1	0.5-1	0.5-1	0.5-1	0.25-1	0.25-1
膨張率(倍)	12.2	13.6	1.8	2.1	2	1.9
H/C	0.77	0.73	0.74	0.72	0.64	0.70
O/C	0.06	0.075	0.079	0.091	0.129	0.102
炭化収率(%)	59.1	66.8	73	73.9	77.5	76.4
結果	×	×	○	○	○	○

[0051] 表1の6つのサンプルのうち、サンプルNo. 1（以下、No. 1）は加熱処理していないものであり、O/C原子数比は0.06である。200℃で1時間加熱したサンプルNo. 2は、O/C原子数比がNo. 1に対して0.015増加したが、膨張率は低下しなかった。一方、200℃で3時間加熱したサンプルNo. 3は、O/C原子数比がNo. 1に対して0.019増加し、膨張率は2倍程度に低下した。また、サンプルNo. 4～6は、O/C原子数比がNo. 1に対して0.019以上増加し、膨張率は2倍程度に低下した。また、サンプルNo. 3～6では、炭化収率の上昇も認められた。

[0052] このことから、加熱処理前のO/C原子数比の値が0.06のときに、2

0 0℃前後の比較的低温で加熱処理して、O／C原子数比を加熱処理前の値から0. 0 1 9以上増加させると、無灰炭の膨張性を抑制することができることがわかる。

[0053] (効果)

以上に述べたように、本実施形態に係る無灰炭の製造方法によると、酸素を含むガス中で無灰炭を加熱処理することで、無灰炭を酸化させて、酸素と炭素の原子数比（O／C）を加熱処理前の値から所定値以上増加させる。石炭が、分子量が数百～数千あるいはそれ以上のマクロ分子から構成されているのに対して、無灰炭は、縮合芳香環が2ないし3個の比較的低分子量の成分から、5、6環程度の高分子量成分まで広い分子量分布を有している。このような無灰炭を酸化させると、無灰炭の表面に付着した酸素原子が分子同士をつなぐ役割を果たし、無灰炭の膨張性が低下する。そこで、無灰炭を酸化させて、無灰炭の表面に酸素原子を付着させることで、無灰炭に元々含まれている酸素原子とは別に、分子同士をつなぐ酸素原子を増やす。そして、無灰炭に含まれる酸素原子の量を増加させて、酸素と炭素の原子数比（O／C）を加熱処理前の値から所定値以上増加させると、無灰炭を炭素材料としたときの膨張率が2倍程度になる。これにより、無灰炭の膨張性を抑制することができる。しかも、無灰炭を酸化させる加熱処理に溶剤や高压容器は不要であり、溶剤を用いた加熱処理よりも低温・短時間で膨張性を抑制することができるので、消費エネルギーを抑えることができる。これにより、無灰炭の膨張性を安価に抑制することができる。

[0054] また、無灰炭を1 5 0℃以上3 5 0℃以下で3 0分～6時間加熱処理することで、酸素と炭素の原子数比（O／C）を加熱処理前の値から所定値以上増加させることができる。これにより、無灰炭の膨張性を好適に抑制することができる。

[0055] また、本実施形態に係る炭素材料の製造方法によると、加熱処理された無灰炭を炭素化処理して炭素材料とする際に、無灰炭の膨張性が抑制されているので、無灰炭の発泡が抑制される。これにより、高純度（無灰）の炭素材

料を好適に製造することができる。

[0056] (本実施形態の変形例)

以上、本発明の実施形態を説明したが、具体例を例示したに過ぎず、特に本発明を限定するものではなく、具体的構成などは、適宜設計変更可能である。また、発明の実施の形態に記載された、作用及び効果は、本発明から生じる最も好適な作用及び効果を列挙したに過ぎず、本発明による作用及び効果は、本発明の実施の形態に記載されたものに限定されるものではない。

[0057] 本出願は、2013年4月26日出願の日本特許出願（特願2013-094208）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明は、石炭から無灰炭を製造し、更にはこの無灰炭から炭素材料を得る製造方法として有用であり、石炭として亜瀝青炭や褐炭等の劣質炭を用いることもできる。

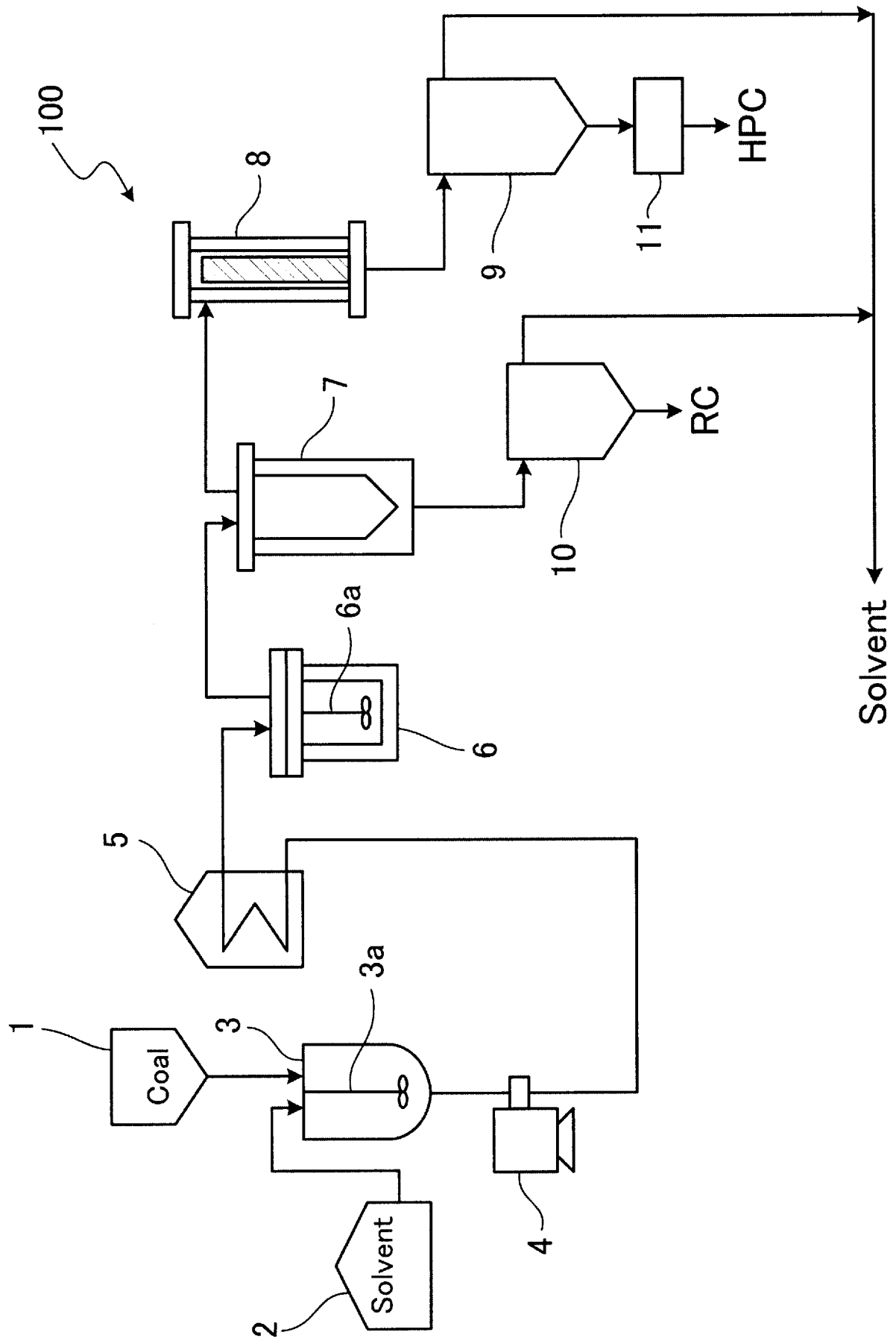
符号の説明

- [0059] 1 石炭ホッパ
2 溶剤タンク
3 スラリー調製槽
3 a 攪拌機
4 移送ポンプ
5 予熱器
6 抽出槽
6 a 攪拌機
7 重力沈降槽
8 フィルターユニット
9, 10 溶剤分離器
11 乾燥機
100 無灰炭製造設備

請求の範囲

- [請求項1] 石炭と溶剤とを混合してスラリーを得るスラリー調製工程と、
前記スラリーを加熱して溶剤に可溶な石炭成分を抽出する抽出工程と、
前記抽出工程で得られたスラリーを、溶剤に可溶な石炭成分が溶解した溶液と、溶剤に不溶な石炭成分が濃縮した固形分濃縮液とに分離する分離工程と、
前記分離工程で分離された溶液から溶剤を蒸発分離して無灰炭を得る無灰炭取得工程と、
前記無灰炭取得工程で得られた無灰炭を加熱処理する無灰炭加熱工程と、
を備え、
前記無灰炭加熱工程において、酸素を含むガス中で無灰炭を加熱処理して、酸素と炭素の原子数比（O／C）を加熱処理前の値から所定値以上増加させることを特徴とする無灰炭の製造方法。
- [請求項2] 前記無灰炭加熱工程において、無灰炭を150～350℃で30分～6時間加熱処理することを特徴とする請求項1に記載の無灰炭の製造方法。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の無灰炭の製造方法で製造された無灰炭を炭素化处理して炭素材料とすることを特徴とする炭素材料の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10L5/00(2006.01)i, C01B31/02(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)

C10L5/00, C01B31/02

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/150685 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 29 December 2010 (29.12.2010), entire text & JP 2011-1240 A & CA 2766032 A & AU 2010263737 A & CN 102803136 A & KR 10-2012-0026561 A	1-3
Y	WO 2012/118151 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 07 September 2012 (07.09.2012), entire text & JP 2012-184125 A	1-3
Y	JP 2012-101948 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), 31 May 2012 (31.05.2012), entire text (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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
25 June, 2014 (25.06.14)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060741

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 57-3708 A (Mitsui Coke Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 January 1982 (09.01.1982), entire text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C10L5/00(2006.01)i, C01B31/02(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（I P C））

Int.Cl. C10L5/00, C01B31/02

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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）

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
Y	WO 2010/150685 A1（株式会社神戸製鋼所）2010.12.29, 全文 & JP 2011-1240 A & CA 2766032 A & AU 2010263737 A & CN 102803136 A & KR 10-2012-0026561 A	1-3
Y	WO 2012/118151 A1（株式会社神戸製鋼所）2012.09.07, 全文 & JP 2012-184125 A	1-3
Y	JP 2012-101948 A（関西熱化学株式会社）2012.05.31, 全文 (ファミリーなし)	1-3

☒ 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

25.06.2014

国際調査報告の発送日

08.07.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/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）

森 健一

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

9263

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
Y	JP 57-3708 A (三井コークス工業株式会社) 1982.01.09, 全文 (ファミリーなし)	1 - 3