

(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
2023年12月7日(07.12.2023)



(10) 国際公開番号
WO 2023/233847 A1

- (51) 国際特許分類:
C10C 3/02 (2006.01) C08L 95/00 (2006.01)
C01B 32/00 (2017.01) C10C 1/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/015323
- (22) 国際出願日: 2023年4月17日(17.04.2023)
- (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 2022-090290 2022年6月2日(02.06.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石川 祐太郎 (ISHIKAWA, Yutaro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番

9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 西信宏(NISHI, Nobuhiro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 太田 啓介(OTA, Keisuke); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).

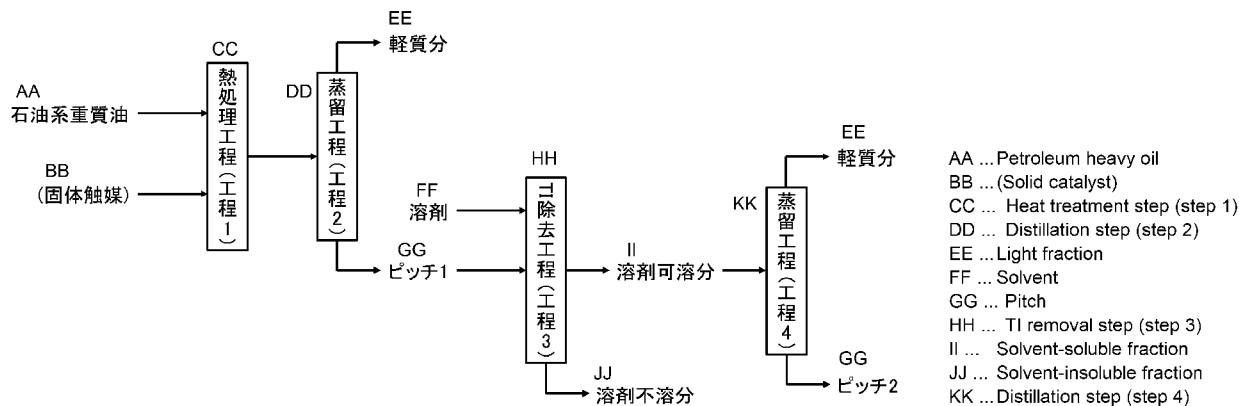
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PETROLEUM PITCH AND PETROLEUM PITCH

(54) 発明の名称: 石油系ピッチの製造方法及び石油系ピッチ

図2



(57) Abstract: Provided are a petroleum pitch having a high fixed carbon content and excellent impregnability into fired bodies during production of carbon materials such as graphite electrodes, and a method for producing the same. Petroleum pitch having a quinoline-insoluble fraction (QI) of 0.5 mass% or less, a toluene-insoluble fraction (TI) of 3.0 mass% or less, a softening point of 60-120 ° C, and a viscosity at 200 ° C of 200 mPa · s or less, the fixed carbon content Y (mass%) of which satisfies formula (1). A method for producing petroleum pitch comprising: a step for heat-treating petroleum heavy oil (step 1); a step for distilling the heat-treated product obtained in step 1 and obtaining a pitch 1 as a high-boiling-point component (step 2); a step for removing the toluene-insoluble fraction (TI) from the pitch 1 obtained in step 2 and obtaining a component in which the toluene-insoluble fraction (TI) has been decreased (step 3), and a step for distilling the component in which the toluene-insoluble fraction (TI) obtained in step 3 has been decreased and obtaining a pitch 2 as a high-boiling-point component (step 4). $80.0 \geq Y > 0.2X + 29.5$ (1) Y: fixed carbon content (mass%), X: softening point (°C) ($60 \leq X \leq 120$)

WO 2023/233847 A1

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
 LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
 MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
 PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
 SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
 UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(57) 要約: 黒鉛電極等の炭素材製造時の焼成体への含浸性に優れ、かつ固定炭素量が高い石油系ピッチ及びその製造方法を提供する。キノリン不溶分(QI)が0.5質量%以下、トルエン不溶分(TI)が3.0質量%以下、軟化点が60°C~120°C、かつ、200°Cにおける粘度が200 mPa·s以下であり、固定炭素量Y(質量%)が式(1)を満足する石油系ピッチ。石油系重質油を熱処理する工程(工程1)、工程1で得られた熱処理物を蒸留し、高沸点成分としてピッチ1を得る工程(工程2)、工程2で得られたピッチ1からトルエン不溶分(TI)を除去し、トルエン不溶分(TI)が低減された成分を得る工程(工程3)及び工程3で得られたトルエン不溶分(TI)が低減された成分を蒸留し、高沸点成分としてピッチ2を得る工程(工程4)を含む石油系ピッチの製造方法。80.0 ≥ Y > 0.2X + 29.5 (1) Y: 固定炭素量(質量%) X: 軟化点(°C) (60 ≤ X ≤ 120)

明 細 書

発明の名称：石油系ピッチの製造方法及び石油系ピッチ

技術分野

[0001] 本発明は、黒鉛電極等の炭素材の製造に用いられる含浸ピッチに適した石油系ピッチ及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 鉄の再融解を行う電気炉で用いられる黒鉛電極等の炭素材は、コークス等の骨材とピッチ（「バインダーピッチ」という）とをバインダーピッチの軟化点以上の温度で混練・成形した後に焼成し、次いで黒鉛化することで製造される。炭素材は、機械的強度が高いこと、電気伝導度及び熱伝導度が高いこと等の特性が要求されるため、高密度であることが好ましい。しかし、焼成工程においてバインダーピッチ中の低分子量成分が揮発すること等に由来し、焼成体は気孔の多い構造となる。そのため、製造工程の中で焼成体へのピッチ（「含浸ピッチ」という）の含浸と再焼成を数回行うことで気孔率を低減し、得られる炭素材を高密度にしている。したがって、含浸ピッチは高品質炭素材の製造に欠かせないものである。

[0003] ナフサ等の石油系炭化水素を水蒸気分解又は熱分解してエチレン、プロピレン等のオレフィンを製造する際に副生する重質残渣油（エチレンボトム油）は、一部がカーボンブラックの原料として利用されるのみで、大部分は燃料として利用されている。そのため、このエチレンボトム油を付加価値の高い製品に転換することは当該技術分野の課題である。この課題を解決するために、芳香族化合物を多く含有するエチレンボトム油の特性を活かし、エチレンボトム油から炭素材製造用含浸ピッチや炭素材製造用バインダーピッチ等を製造する試みがなされてきた。しかし、エチレンボトム油等の石油系重質油から製造される石油系ピッチは、コールタールから製造されるコールタールピッチに比べて固定炭素量が低いため、得られる炭素材の密度が低くなる傾向にある。したがって、石油系ピッチはあまり使用されていないのが現

状である。

[0004] 含浸ピッチに求められる性状のうち、最も重要なもののいくつかとして含浸性と固定炭素量が挙げられる。含浸性がよいほど、含浸工程において、焼成体に生じた微細な気孔まで含浸ピッチが容易に浸透することができるため、得られる炭素材はより高密度となり好ましい。固定炭素量が高いほど焼成時の揮発分は少なく、気孔の発生を低減できる。その結果、含浸・再焼成工程の回数を低減することができ、経済的に好ましい。コールタールピッチにおいては、その含浸性を向上するための様々な方法が公知であり、代表的なものとしてピッチ中のキノリン不溶分（Q I）を除去又は低減する方法がある。コールタールピッチには、原料のコールタールに含まれる一次Q I及び熱処理工程で生成し得る二次Q Iに由来して通常は数質量%～数十質量%のQ Iが含まれる。このQ Iは、含浸工程において、ピッチが溶融している状況においても固体微粒子として存在するため、ピッチが焼成体の気孔へ浸透するのを著しく阻害する。そのため、コールタール系含浸ピッチにおいては、Q Iを実質的に含まないことが望まれる（特許文献1）。

[0005] 一方で、石油系重質油（特にエチレンボトム油）はQ Iをほとんど含まないため、Q Iが生成しない条件で石油系重質油を熱処理することで、Q Iの除去又は低減工程なしで実質的にQ Iを含有しない石油系ピッチの調製が可能である。実際に、特開昭60-92388号公報（特許文献2）では、Q Iの除去又は低減工程なしで石油系重質油からQ I含有量が1質量%以下の石油系ピッチが製造可能であり、得られる石油系ピッチは含浸ピッチとして好適に使用可能であることが報告されている。しかし、特許文献2に記載の石油系ピッチを含め、これまでに報告されている石油系ピッチの多くは、同等の軟化点を有するコールタールピッチに比べて固定炭素量が低い（特許文献2及び非特許文献1）。石油系ピッチの固定炭素量を向上させる方法として、蒸留等によってピッチ中の軽質分を除去する方法があるが、同時に軟化点及び粘度も上昇するため含浸性が低下する問題がある。したがって、従来の方法では、良好な含浸性と高い固定炭素量を両立する石油系ピッチを製造

することは困難である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-2124号公報

特許文献2：特開昭60-92388号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Petroleum Derived Carbons Chapter 5 p. 52～p. 62

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、黒鉛電極等の炭素材製造時の焼成体への含浸性に優れ、かつ固定炭素量の高い石油系ピッチ及びその製造方法を提供することを目的とする。なお、「石油系ピッチ」とは、石油由来の重質油から製造されたピッチをいう。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意検討を重ねた。具体的には、石油系重質油にQ1が発生しない条件範囲内で比較的厳しい熱処理を施す方法を検討した。しかし、本発明者らがこの方法を検討したところ、Q1を含まずかつ高い固定炭素量の石油系ピッチを得ることができたが、その含浸性は著しく悪いことが明らかになった（本明細書の比較例1、比較例3及び比較例4参照）。これは、比較的厳しい条件で石油系重質油を熱処理する工程を含む製造方法で製造した石油系ピッチにおいては、Q1以外の要因が含浸性に大きな影響を及ぼしていることを示唆している。本発明者らは、コールタルピッチにおいては含浸性に影響を及ぼさないトルエン不溶分（T1）が、比較的厳しい条件で石油系重質油を熱処理する工程を含む製造方法で製造した石油系ピッチにおいては含浸性に影響を与えることを見出し、その成果を本発明に具現化した。

[0010] 即ち、本発明は、石油系重質油を熱処理する工程（工程1）、工程1で得られた熱処理物を蒸留し、高沸点成分としてピッチ1を得る工程（工程2）、工程2で得られたピッチ1のトルエン不溶分（T1）を低減する工程（工程3）及び工程3で得られたトルエン不溶分（T1）が低減された成分を蒸留し、高沸点成分としてピッチ2を得る工程（工程4）を含む石油系ピッチの製造方法に関する。さらに本発明は、キノリン不溶分（Q1）が0.5質量%以下、トルエン不溶分（T1）が3.0質量%以下、軟化点が60℃～120℃、かつ、200℃における粘度が200 mPa・s以下であり、固定炭素量Y（質量%）が式（1）を満足する石油系ピッチに関する。

$$80.0 \geq Y > 0.2X + 29.5 \quad (1)$$

Y：固定炭素量（質量%）

X：軟化点（℃）（60 ≤ X ≤ 120）

[0011] 即ち、本発明は、以下の[1]～[10]に関する。

[0012] [1]

少なくとも以下の工程1～工程4を含む石油系ピッチの製造方法。

工程1：石油系重質油を熱処理する工程

工程2：工程1で得られた熱処理物を蒸留し、高沸点成分としてピッチ1を得る工程

工程3：工程2で得られたピッチ1からトルエン不溶分（T1）を除去し、T1が低減された成分を得る工程

工程4：工程3で得られたトルエン不溶分（T1）が低減された成分を蒸留し、

高沸点成分としてピッチ2を得る工程

[2]

前記石油系重質油がエチレンボトム油である[1]に記載の石油系ピッチの製造方法。

[3]

前記工程1の熱処理温度が360℃～500℃である[1]又は[2]に

記載の石油系ピッチの製造方法。

[4]

前記工程3におけるトルエン不溶分(T1)の除去が、前記ピッチ1に溶剤を加え、前記ピッチ1の溶剤可溶分を前記溶剤に抽出することにより行われ、前記溶剤が、ベンゼン、アルキルベンゼン、分解ガソリン及び分解ケロシンからなる群から選ばれる少なくとも一種である[1]～[3]のいずれかに記載の石油系ピッチの製造方法。

[5]

前記工程1において、熱処理温度が360℃～390℃の場合の熱処理時間が8時間～48時間で、熱処理温度が390℃超～430℃の場合の熱処理時間が0.5時間～24時間で、熱処理温度が430℃超～500℃の場合の熱処理時間が0.1時間～16時間である[1]～[4]のいずれかに記載の石油系ピッチの製造方法。

[6]

[1]～[5]のいずれかに記載の製造方法で得られた石油系ピッチを含まるピッチとして用いる黒鉛電極の製造方法。

[7]

キノリン不溶分(Q1)が0.5質量%以下、トルエン不溶分(T1)が3.0質量%以下、軟化点が60℃～120℃、かつ、200℃における粘度が200mPa・s以下であり、固定炭素量Y(質量%)が式(1)を満足する石油系ピッチ。

$$80.0 \geq Y > 0.2X + 29.5 \quad (1)$$

Y：固定炭素量(質量%)

X：軟化点(℃) (60 ≤ X ≤ 120)

[8]

固定炭素量が47.0質量%以上である[7]に記載の石油系ピッチ。

[9]

炭素材製造用含浸ピッチである[7]又は[8]に記載の石油系ピッチ。

[10]

前記炭素材が黒鉛電極である [9] に記載の石油系ピッチ。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、石油系重質油を原料とし、黒鉛電極等の炭素材製造時の焼成体への含浸性に優れ、かつ固定炭素量の高い石油系ピッチを得ることができる。この石油系ピッチは、焼成体への含浸が容易であり、かつ高い固定炭素量を有するため、得られる炭素材の品質を向上することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]ナフサ等の石油類を熱分解する石油化学プロセス及びエチレンボトム油の製造工程の例を示すフロー図である。

[図2]石油系ピッチの製造方法の一実施形態を示すフロー図である。

[図3]エチレンボトム油から、製造条件を変えて製造した各種ピッチの軟化点と固定炭素量の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の好ましい実施の形態について説明するが、本発明はこれらの形態のみに限定されるものではなく、その精神と実施の範囲内において様々な応用が可能であることを理解されたい。

[0016] 本明細書では、数値範囲について「～」を使用する場合には、両端の数値は、それぞれ上限値及び下限値であり、数値範囲に含まれる。

[0017] <黒鉛電極の製造工程>

炭素材とは、黒鉛質管類、黒鉛質つば、黒鉛質ポート、黒鉛電極等の各種成形炭素材を指す。以下に一般的な黒鉛電極の製造工程を述べる。

1. 混練工程

ニードルコークスとバインダーピッチとを共に混合及び混練する工程

2. 成形工程

混練物を成形して所定のサイズ及び形状の成形体を得る工程

3. 焼成工程

成形体を焼成して焼成体を得る工程

4. 含浸工程

焼成体に含浸ピッチを充填する工程

5. 再焼成工程

含浸ピッチが充填された焼成体を再度焼成して再焼成体を得る工程

6. 黒鉛化工程

再焼成体を黒鉛化する工程

7. 加工工程

黒鉛化体を切削等により所定の形状に成形し、黒鉛電極とする工程

[0018] 1. 混練工程

粉碎し、分級し、所定の割合に粒度配合したニードルコークスとバインダーピッチとを共に混合及び混練する。バインダーピッチの配合量は、混練方法及び成形方法によって異なるが、一般に、ニードルコークス100質量部に対して20質量部～30質量部程度である。

[0019] 混練物は酸化鉄等のパフリング抑制剤を含んでもよい。

[0020] 混合及び混練には市販の混合機又は混練機を用いることができる。具体的な例としてはミキサー、ニーダー等の混合機及び混練機を挙げることができる。混練温度は用いるバインダーピッチによって異なるが、一般的には150℃前後である。バインダーピッチの軟化点は130℃以下が好ましく、110℃以下が更に好ましい。150℃前後で混練する場合、バインダーピッチの軟化点が130℃より高いと十分に混練することが難しい。混練後、混練物はその後の成形に適する温度（100℃～130℃）まで冷却される。

[0021] 2. 成形工程

混練物を成形して所定のサイズ及び形状の成形体を得る。成形方法は目的とする炭素材によって押出成形、モールド成形等から適宜選択可能である。目的とする炭素材が黒鉛電極である場合は円柱形状への押出成形が一般的である。

[0022] 3. 焼成工程

前工程の成形体を昇温し、700℃～1000℃で焼成し、焼成体を得る

。焼成工程は燃焼排ガス非酸化性雰囲気下で行うことが好ましい。成形体は昇温初期に軟化し、 $200^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ でバインダーピッチの熱分解及び重縮合によって多量の分解ガスが発生し、気孔の生成と体積収縮が起こる。 $500^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ でバインダーピッチは炭素化する。焼成工程は冷却も含め1ヶ月前後を要することが多い。

[0023] 4. 含浸工程

焼成工程では、一般に、バインダーピッチの質量の $35\%\sim 45\%$ が揮発分として失われる。その際、焼成体には多量の気孔が発生する。この気孔に含浸ピッチを充填するのが含浸工程である。含浸は、例えばオートクレーブ中に焼成体を入れ、減圧下で脱気した後、熔融した含浸ピッチを注入し、約 200°C にて 1MPa 程度のガス圧で気孔に含浸ピッチを注入することで行われる。

[0024] 5. 再焼成工程

含浸ピッチが充填された焼成体を再度焼成して再焼成体を得る。再焼成も前記焼成工程と同様の条件で行うことができる。含浸工程と再焼成工程は必要に応じて繰り返し行ってもよい。

[0025] 6. 黒鉛化工程

再焼成体を絶縁材料により囲まれた炉（アチソン炉、LWG炉等）に仕込み、通電によるパッキングコークス又は再焼成体の抵抗発熱による熱処理を再焼成体に施す。黒鉛化の温度は $2000^{\circ}\text{C}\sim 3000^{\circ}\text{C}$ である。この温度は、再焼成体中の非晶質炭素を結晶質黒鉛に変換するために必要である。再焼成体を黒鉛に変換するために、数日間熱処理することが好ましい。

[0026] 7. 加工工程

黒鉛化体を切削等の機械加工により、所定の形状の黒鉛電極製品とする。黒鉛電極の密度（嵩密度）は、使用する電気炉設備及び電気炉の運転条件によって異なるが $1.5\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。

[0027] <石油系ピッチの製造方法>

一実施形態の石油系ピッチの製造方法は、少なくとも以下の工程1～工程

4をこの順序で含み、その他の工程を含んでもよい。別の実施形態の石油系ピッチの製造方法は、以下の工程1及び工程2をこの順序で含み、工程3及び工程4を省略することができる。

工程1：石油系重質油を熱処理する工程

工程2：工程1で得られた熱処理物を蒸留し、高沸点成分としてピッチ1を得る工程

工程3：工程2で得られたピッチ1からトルエン不溶分（T1）を除去し、T1が低減された成分を得る工程

工程4：工程3で得られたトルエン不溶分（T1）が低減された成分を蒸留し、

高沸点成分としてピッチ2を得る工程

[0028] 石油化学工業では一般に、ナフサ等を高温で熱分解し、得られた熱分解物を蒸留して、エチレン、プロピレン及びその他のオレフィンや、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、分解ガソリン、分解ケロシン等の各留分に分離し製品としている。これらの留分のうち、最も沸点が高い重質留分をエチレンボトム油といい、カーボンブラック等の原料、及び燃料に使用される（図1参照）。ナフサ等の熱分解プラントは、エチレンプラントと称されることが多いため、前述の重質留分はエチレンボトム油と呼ばれている。

[0029] ナフサ含有原料の熱分解によって得られるエチレンボトム油の性状は、ナフサ含有原料の種類、熱分解条件、精製蒸留塔の運転条件等にもよるが、一般的に、50%留出温度が200℃～400℃、芳香族炭素含有割合が50質量%以上、引火点が70℃～100℃、50℃動粘度が40mm²/s未満である。ただし、エチレンボトム油は、炭化水素の混合物であることから、上記の値は多少変動してもよい。

[0030] 石油系重質油は、エチレンボトム油、エチレンボトム油から任意の割合（例えば5～70質量%）の軽質分を蒸留操作等によって除去したエチレンボトム油重質分若しくは除去されたエチレンボトム油軽質分、その他の石油系

重質油又はそれらを混合したものでよい。一実施形態では、石油系重質油はエチレンボトム油である。また、石油系重質油にコールタール等の重質油を添加してもよい。その他の石油系重質油としては特に限定されないが、例えば、流動接触分解油（FCCデカントオイル）、常圧蒸留残油、減圧蒸留残油等が挙げられる。ピッチ中の硫黄分及び窒素分は焼成時にパフティングの原因になるため少ない方が好ましい。金属成分を多く含有するピッチを用いて黒鉛電極を製造した場合、これらの金属成分が黒鉛化時に蒸発し、黒鉛電極の密度が低下するため、製品の品質上好ましくない場合がある。これらの観点から、その他の石油系重質油としては、流動接触分解油（FCCデカントオイル）が好ましい。流動接触分解油（FCCデカントオイル）の性状は、原料、運転条件等にもよるが、一般的に、50%留出温度が300~450℃、引火点が60℃~160℃、40℃動粘度が40mm²/s未満である。ただし、流動接触分解油（FCCデカントオイル）は複雑な混合物であることから、上記の値は多少変動してもよい。

[0031]（工程1）

工程1は、石油系重質油を熱処理する工程である。熱処理は、密閉容器にて非酸化性ガス雰囲気中で実施することが好ましい。非酸化性ガスとして、窒素ガス、アルゴン、水素ガス、メタンやエタン等の低級アルカン及びこれら非酸化性ガスの混合ガス等が挙げられるが、コスト及びハンドリングの容易さの観点から窒素ガスが好ましい。

[0032] 熱処理温度は、360℃以上であることが好ましく、390℃以上であることがより好ましく、410℃以上であることが更に好ましい。熱処理温度は、500℃以下であることが好ましく、450℃以下であることがより好ましい。これらの上限値及び下限値は、任意に組み合わせることができる。熱処理温度は、360℃~500℃が好ましく、390℃~500℃がより好ましく、410~450℃が更に好ましい。

[0033] 適切な熱処理時間は、熱処理温度によって異なる。熱処理温度が360℃~390℃の場合は、所定の熱処理温度に到達した時（以下同様）から、8

時間以上が好ましく、16時間以上がより好ましい。熱処理温度が360℃～390℃の場合は、48時間以下が好ましい。熱処理温度が360℃～390℃の場合は、8時間～48時間が好ましく、16～48時間がより好ましい。熱処理温度が390℃超～430℃の場合は、0.5時間以上が好ましく、1時間以上がより好ましい。熱処理温度が390℃超～430℃の場合は、24時間以下が好ましく、16時間以下がより好ましい。熱処理温度が390℃超～430℃の場合は、0.5時間～24時間が好ましく、1時間～16時間がより好ましい。熱処理温度が430℃超～500℃の場合は、0.1時間以上が好ましく、0.5時間以上がより好ましい。熱処理温度が430℃超～500℃の場合は、16時間以下が好ましく、8時間以下がより好ましい。熱処理温度が430℃超～500℃の場合は、0.1時間～16時間が好ましく、0.5時間～8時間がより好ましい。上記の上限値及び下限値は、任意に組み合わせることができる。熱処理時間を上記範囲とすることで、十分な固定炭素量のピッチを得ることができる。

[0034] 熱処理開始時の圧力（初期圧力）は、0 MPa Gであることが好ましいが、特に制限はない。密閉容器内の圧力は、熱処理中に起こる熱分解により発生した水素及びメタン、エタン等の低級アルカン等により上昇する。密閉容器内の圧力に制限はないが、常圧下ではT1が生成しやすく、最終的なピッチ収率が低下するため加圧条件が好ましい。

[0035] 工程1において石油系重質油に固体触媒等の添加剤を添加してもよい。ここでいう固体触媒は、反応基質（石油系重質油）に溶解せず、かつ熱処理温度でも分解しない触媒であり、具体的には活性白土、シリカアルミナ、ゼオライト等の固体酸触媒などが挙げられる。これらの固体酸触媒は、特開昭60-179493号公報及び特開昭60-240790号公報に記載のとおり、石油系重質油の熱処理時のファウリングの発生を抑制することが知られており、ピッチの固定炭素量向上を目的に比較的厳しい反応条件で熱処理する際には有用である。添加した固体触媒は、工程3でT1と共に溶剤不溶分として除去することができるため、最終的に工程4で得られるピッチには混

入しない。

[0036] (工程2)

工程2は、工程1で得られた熱処理物を蒸留することにより低沸点物を除去し、高沸点成分としてピッチ1を得る工程である。工程3及び工程4を省略する場合、工程2により得られたピッチ1が、一実施形態の石油系ピッチである。

[0037] 工程2における蒸留方法は、常圧蒸留、減圧蒸留（真空蒸留）又は常圧蒸留と減圧蒸留とを組み合わせたもののいずれでもよく、適宜選択することができる。蒸留装置の内部温度は、蒸留圧力にもよるが、360℃を超えないことが好ましい。360℃を超えるとT1が生成しやすく、最終的なピッチ収率が低下する場合があるためである。下限温度はピッチの特性に影響は与えないが、温度が低いと低沸点物（軽質分）留去のために蒸留圧力を低くしなくてはならないため、経済性の面で200℃以上が好ましい。工程4で得られるピッチ2の軟化点を120℃以下にするには、用いる石油系重質油や工程1での熱処理条件等にもよるが、工程2で軟化点約180℃以下のピッチ1を得るのが好ましい。減圧蒸留（真空蒸留）を行う場合、軟化点約180℃以下のピッチ1を得るためには、蒸留時の圧力は100PaA~10,000PaAが好ましく、300PaA~5,000PaAがより好ましい。ピッチの軟化点は、軽質分の除去量により制御することができる。一般的に、軽質分の除去量が多いほど、つまり蒸留終点が高いほど軟化点は上昇する。石油系重質油としてエチレンボトム油を用いた場合、ピッチ1の軟化点を約180℃以下にするためには、工程1での熱処理条件や蒸留装置等にもよるが、常圧換算時の蒸留終点は450℃以下が好ましく、420℃以下がより好ましく、400℃以下が更に好ましい。

[0038] (工程3)

工程3は、工程2で得られたピッチ1からトルエン不溶分（T1）を除去し、T1が低減された成分を得る工程である。T1の除去方法は特に限定されないが、例えば、工程2で得られたピッチ1に適当な溶剤を加え、ピッチ

1の溶剤可溶分を溶剤に抽出し、溶剤不溶分を分離、除去し、T1が低減された成分を得る方法が挙げられる。この場合、T1が低減された成分は、溶剤可溶分と使用した溶剤を含む。一方、溶剤不溶分は、T1と必要に応じて添加された固体触媒を含む。

- [0039] 適当な溶剤としては、ピッチ中のT1は溶解せずにトルエン可溶分(TS)のみを溶解する溶剤が好ましい。具体的には、ベンゼン及びトルエン、キシレン等のアルキルベンゼン並びにそれらの混合物が好ましい。石油化学プロセスで得られるベンゼン及びアルキルベンゼンを多く含有する留分を利用することもできる。そのような留分としては、例えば分解ガソリン及び分解ケロシンが挙げられる。
- [0040] 分解ガソリンとは石油化学プロセスで生産される、主に炭素原子数が6～8の炭化水素の混合物であり、1気圧で沸点が65℃～150℃の範囲にある留分である。ただし、分解ガソリンは、炭化水素の混合物であることから、炭素原子数及び沸点は多少変動してもよい。
- [0041] 分解ガソリンの主な成分としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、ヘキサン等を挙げることができる。
- [0042] 分解ケロシンとは石油化学プロセスで生産される、主に炭素原子数が9以上の炭化水素の混合物であり、1気圧で沸点が90℃～230℃の範囲にある留分である。ただし、分解ケロシンは、炭化水素の混合物であることから、炭素原子数及び沸点は多少変動してもよい。
- [0043] 分解ケロシンの主な成分としては、例えば、キシレン、スチレン、アリルベンゼン、プロピルベンゼン、メチルエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルスチレン、ジシクロペンタジエン、インダン、インデン、メチルプロピルベンゼン、メチルプロペニルベンゼン、エチルスチレン、ジビニルベンゼン、メチルインデン、ナフタレン、メチルジシクロペンタジエン等を挙げることができる。
- [0044] 溶剤の添加量は、ピッチ1 100質量部に対して25質量部～5,000質量部が好ましく、300質量部～2,000質量部がより好ましい。抽

出条件によっても多少異なるが、25質量部以上であれば、効率的に抽出することができる。5,000質量部超では、抽出効率があまり変わらないため経済性及び生産性の観点から5,000質量部以下が好ましい。

[0045] 抽出温度は、特に限定されない。抽出を室温で実施することもできるが、抽出効率のよりよい加熱条件の方が好ましい。加熱条件での抽出を常圧で行う場合は、用いる溶剤の沸点以下で抽出を実施する必要がある。沸点以上の温度で加熱する場合は、抽出を還流条件で実施するか、密閉容器を用いて加圧下で実施することができる。

[0046] 溶剤可溶分が溶解している溶剤と溶剤不溶分の分離方法は、特に限定されないが、例えば遠心分離、濾過及びそれらを組み合わせた方法を用いることができる。

[0047] (工程4)

工程4は、工程3で得られたT1が低減された成分から蒸留によって軽質分を留去し、高沸点成分としてピッチ2を得る工程である。工程4により得られたピッチ2が、一実施形態の石油系ピッチである。

[0048] 工程4における蒸留方法は、常圧蒸留、減圧蒸留（真空蒸留）又は常圧蒸留と減圧蒸留とを組み合わせたもののいずれでもよく、適宜選択することができる。蒸留装置の内部温度は、蒸留圧力にもよるが、360℃を超えないことが好ましい。360℃を超えると重縮合反応が進行しやすく、T1が生成しやすくなるためである。下限温度はピッチの特性に影響は与えないが、温度が低いと低沸点物（軽質分）留去のために蒸留圧力を低くしなくてはならないため、経済性の面で200℃以上が好ましい。減圧蒸留（真空蒸留）を行う場合、軟化点120℃以下のピッチ2を得るためには、蒸留時の圧力は100PaA～10,000PaAが好ましく、300PaA～5,000PaAがより好ましい。ピッチの軟化点は、軽質分の除去量により制御することができる。一般的に、軽質分の除去量が多いほど、つまり蒸留終点が高いほど軟化点は上昇する。石油系重質油としてエチレンボトム油を用いた場合、ピッチ2の軟化点を120℃以下にするためには、工程1での熱処理

条件や蒸留装置等にもよるが、常圧換算時の蒸留終点は450℃以下が好ましく、420℃以下がより好ましく、400℃以下が更に好ましい。また、工程1での熱処理条件や蒸留装置等にもよるが、常圧換算時の蒸留終点は250℃以上が好ましく、300℃以上がより好ましい。蒸留終点が250℃未満の場合、含浸温度（例えば、200℃）で揮発する軽質分の量が多く、含浸工程においてピッチの粘度が異常に上昇するなどの懸念がある。

[0049] <石油系ピッチ>

一実施形態の石油系ピッチは、炭素材の製造で使用される含浸ピッチとして好適に用いることができる。一実施形態の石油系ピッチは、黒鉛電極の製造で使用される含浸ピッチとして好適に用いることができる。一実施形態の石油系ピッチは、黒鉛電極の製造で使用されるバインダーピッチとして用いることができる。一実施形態の石油系ピッチは、黒鉛電極以外の炭素材の製造用含浸ピッチ及びバインダーピッチとしても使用可能である。

[0050] 一実施形態の石油系ピッチのキノリン不溶分（Q1）は0.5質量%以下である。Q1が少ないほどピッチの含浸性が向上するため、0.3質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましい。Q1の下限は特に限定されないが、例えば0.0質量%又は0.001質量%である。Q1の測定は実施例の項に記載の方法による。

[0051] 一実施形態の石油系ピッチのトルエン不溶分（T1）は、3.0質量%以下である。T1が少ないほどピッチの含浸性が向上するため、2.0質量%以下が好ましく、1.0質量%以下がより好ましい。T1の下限は特に限定されないが、例えば0.0質量%又は0.1質量%である。T1の測定は実施例の項に記載の方法による。

[0052] 一実施形態の石油系ピッチの軟化点は60℃～120℃である。軟化点が低いほどピッチの流動性及び焼成体への含浸性が向上するため、軟化点は、120℃以下であり、110℃以下が好ましく、100℃以下がより好ましい。軟化点は、60℃以上であり、70℃以上が好ましく、75℃以上がより好ましい。これらの上限値及び下限値は、任意に組み合わせることができ

る。軟化点は、70℃～110℃が好ましく、75℃～100℃がより好ましい。軟化点の測定は実施例の項に記載の方法による。

[0053] 一実施形態の石油系ピッチの200℃における粘度は、200 mPa・s以下である。粘度が低いほどピッチの流動性及び含浸性が向上するため、200℃における粘度は、100 mPa・s以下が好ましく、70 mPa・s以下がより好ましく、40 mPa・s以下がさらに好ましい。200℃における粘度の下限は特に限定されないが、例えば5 mPa・s又は10 mPa・sである。粘度の測定は実施例の項に記載の方法による。

[0054] 固定炭素量が高いほど得られる炭素材の密度が高くなる傾向にあるため、一実施形態の石油系ピッチの固定炭素量は、47.0質量%以上であることが好ましく、48.0質量%以上であることがより好ましく、50.0質量%以上であることがさらに好ましい。前述のとおり、固定炭素量が高いほど好ましいが、より固定炭素量が高いピッチを得るためにはより厳しい熱処理条件が必要であるため、熱処理時にコーキングが発生するなどの問題が生じる場合がある。そのため、固定炭素量は80.0質量%以下であることが好ましく、70.0質量%以下であることが好ましく、65.0質量%以下であることがさらに好ましい。これらの上限値及び下限値は、任意に組み合わせることができる。固定炭素量は、47.0質量%～80.0質量%が好ましく、48.0質量%～70.0質量%がより好ましく、50.0質量%～65.0質量%であることがさらに好ましい。固定炭素量の測定は実施例の項に記載の方法による。

[0055] ピッチの軟化点と固定炭素量には比例関係があることが一般的に知られている。図3は、エチレンボトム油を異なる熱処理条件で熱処理して得られた熱処理物を異なる蒸留条件で蒸留することで調製したピッチの軟化点と固定炭素量の関係を示す。図3は、同じ熱処理条件で、蒸留条件を変えた場合は、軟化点と固定炭素量の関係が一次式で近似できることを示している。熱処理条件によって切片の値は変わるが、傾きの値は熱処理条件に関わらず0.2であることが分かる。また、より厳しい熱処理条件（高温及び／又は長時

間)であるほど切片の値は大きく、同一軟化点においてより固定炭素量の高いピッチが得られることが分かる。

[0056] 一実施形態の石油系ピッチは、式(1)を満足する。すなわち、石油系ピッチの固定炭素量 Y (質量%)の値が、石油系ピッチの軟化点 X ($^{\circ}\text{C}$)を式(1)に代入して算出された値超である。この条件を充足する石油系ピッチは、同程度の軟化点を有するピッチと比較し、大きい固定炭素量を有する。

$$80.0 \geq Y > 0.2X + 29.5 \quad (1)$$

Y : 固定炭素量 (質量%)

X : 軟化点 ($^{\circ}\text{C}$) ($60 \leq X \leq 120$)

[0057] 以上述べた要件を同時に備えることで、石油系ピッチは、従来の方法では困難であった良好な含浸性と高い固定炭素量を両立することができる。

[0058] 石油系ピッチの製造方法は、上記に示す特性を満足するピッチが得られる方法であれば特に限定されないが、上記工程1～工程4を含む製造方法が好ましい。上記工程2で得られるピッチが上記に示す特性を満足する場合は、工程3及び工程4は省略してもよい。

実施例

[0059] 本発明を更に以下の実施例、比較例及び参考例を参照して説明するが、これらの実施例は本発明の一例を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0060] <軟化点(SP)の測定方法>

JIS K 2425:2006「クレオソート油、加工タール及びタールピッチ試験方法」の「8. タールピッチの軟化点測定方法(環球法)」に準拠して測定した。

[0061] <固定炭素(FC)量の測定方法>

JIS K 2425:2006「クレオソート油、加工タール及びタールピッチ試験方法」の「11. 固定炭素分定量方法」に準拠して測定した。

[0062] <キノリン不溶分(QI)の測定方法>

JIS K 2425:2006「クレオソート油、加工タール及びター

ルピッチ試験方法」の「15. タールピッチのキノリン不溶分定量方法」に記載の濾過法に準拠して測定した。

[0063] <トルエン不溶分 (T1) の測定方法>

JIS K 2425:2006「クレオソート油、加工タール及びタールピッチ試験方法」の「14. 2 加工タール及びタールピッチのトルエン不溶分定量方法」に記載の濾過法に準拠して測定した。

[0064] <粘度の測定方法>

ASTM D5018-18「Standard Test Method for Shear Viscosity of Coal-Tar and Petroleum Pitches」に準拠して、160℃、180℃、200℃、210℃及び220℃における粘度を測定した。

[0065] <真密度の測定方法>

ASTM D4892-14 (2019)「Standard Test Method for Density of Solid Pitch (Helium Pycnometer Method)」に準拠して測定した。

[0066] <エチレンボトム油軽質分の調製方法>

エチレンボトム油894kgを原料として、理論段数15段（スルザーパッキン）の蒸留設備にて、釜温101℃、操作圧力533～1067PaAにて蒸留精製し、釜残液としてエチレンボトム油重質分を544kg得た。得られたエチレンボトム油重質分の初留点は218℃であった。留出分として得られた約350kgの成分をエチレンボトム油軽質分として使用した。

[0067] <濾過性試験>

実開昭57-64743号公報及び特開昭63-97691号公報に記載の方法を参考に測定した。前述した黒鉛電極の製造方法の「3. 焼成工程」に記載した焼成体から切り出した焼成体片を濾過板（直径：50mmφ、厚さ：30mm）として用い、これを含浸ピッチ濾過性試験装置（実開昭57-64743号公報）に取り付け、210℃、圧力：5kg/cm²の条件で

ピッチ100gが濾過流出する時間を測定して、ピッチの含浸性を比較した。流出時間を表1に記載した。流出時間が短いほど、含浸性がよいことを意味する。ピッチ100gが60min以内に全量流出しなかった場合は、「濾過不可」とし、含浸性が極めて悪いことを意味する。

[0068] <式(2)及び式(3)の算出方法>

比較例1の工程1で得られた熱処理物を異なる蒸留条件で蒸留し、軟化点の異なるピッチを調製した。得られた各ピッチの軟化点及び固定炭素量を測定し、最小二乗法により式(2)を算出した。

$$Y = 0.2X + 33.0 \quad (2)$$

比較例2の工程1で得られた熱処理物を異なる蒸留条件で蒸留し、軟化点の異なるピッチを調製した。得られた各ピッチの軟化点及び固定炭素量を測定し、最小二乗法により式(3)を算出した。

$$Y = 0.2X + 29.5 \quad (3)$$

[0069] (実施例1-1)

エチレンボトム油3,000gを容量6LのSUS製オートクレーブ内に導入した。窒素ガス雰囲気下で密閉し、攪拌しながら容器内部を5℃/minの速度で430℃まで昇温した。430℃に到達してから1時間経過後、加熱を終了し、室温まで放冷した(工程1)。得られた熱処理物の収量は2,790gであった。得られた熱処理物600gを蒸留終点が常圧換算で355℃となるように減圧蒸留(蒸留圧力:667Pa)し、ピッチ1を222g得た(工程2)。得られたピッチ1の軟化点は110℃、T1は13.9質量%、Q1は0.0質量%であった。222gのピッチ1にトルエン2,220gを加え、130℃で1時間加熱攪拌した。その後、遠心分離によって可溶分と不溶分に分離した(工程3)。得られた可溶分(T1が低減された成分)から減圧蒸留によって軽質分を留去し(工程4)、蒸留残分(高沸点成分)としてピッチ2を184g得た(原料エチレンボトム油に対する収率29%相当)。このピッチを用いて上記の各種試験を実施した。

[0070] (実施例2-1)

エチレンボトム油軽質分3, 000 gを容量6 LのSUS製オートクレーブ内に導入した。窒素ガス雰囲気下で密閉し、攪拌しながら容器内部を5℃/minの速度で400℃まで昇温した。400℃に到達してから6時間経過後、加熱を終了し、室温まで放冷した（工程1）。得られた熱処理物の収量は2, 940 gであった。得られた熱処理物2, 940 gを蒸留終点が常圧換算で390℃となるように減圧蒸留（蒸留圧力：667 Pa）し、ピッチを617 g（原料エチレンボトム油軽質分に対しての収率21%）得た（工程2）。得られたピッチの特性は表1に記載したとおりであり、上記好ましいピッチの特性を満足していたため、工程3及び工程4は省略した。このピッチを用いて濾過性試験を実施した。

[0071]（実施例2-2）

熱処理条件及び蒸留条件を表1に記載したとおりに変更した以外は、実施例2-1に記載した方法に従いピッチを調製した。ピッチの収量は570 g（原料エチレンボトム油軽質分に対しての収率19%）であった（工程2）。得られたピッチの特性は表1に記載したとおりであり、上記好ましいピッチの特性を満足していたため、工程3及び工程4は省略した。このピッチを用いて濾過性試験を実施した。

[0072]（実施例2-3）

熱処理条件及び蒸留条件を表1に記載したとおりに変更した以外は、実施例2-1に記載した方法に従いピッチを調製した。ピッチの収量は732 g（原料エチレンボトム油軽質分に対しての収率24%）であった（工程2）。得られたピッチの特性は表1に記載したとおりであり、上記好ましいピッチの特性を満足していたため、工程3及び工程4は省略した。このピッチを用いて濾過性試験を実施した。

[0073]（比較例1）

実施例1の工程1で得られた熱処理物600 gを蒸留終点が常圧換算で335℃となるように減圧蒸留し、ピッチを234 g得た（原料エチレンボトム油に対しての収率36%相当）。このピッチを用いて上記の各種試験を実

施した。

[0074] (比較例 2)

エチレンボトム油 500 g を容量 1 L の SUS 製オートクレーブ内に導入した。窒素ガス雰囲気下で密閉し、攪拌しながら容器内部を 4°C/min の速度で 380°C まで昇温した。380°C に到達してから 4 時間経過後、加熱を終了し、室温まで放冷した。得られた熱処理物の収量は 492 g であった。得られた熱処理物 492 g を蒸留終点が常圧換算で 330°C となるように減圧蒸留（蒸留圧力：667 Pa A）し、ピッチを 196 g 得た（原料エチレンボトム油に対する収率 39%）。このピッチを用いて上記の各種試験を実施した。

[0075] (比較例 3)

エチレンボトム油 500 g を容量 1 L の SUS 製オートクレーブ内に導入した。窒素ガス雰囲気下で密閉し、攪拌しながら容器内部を 4°C/min の速度で 380°C まで昇温した。380°C に到達してから 24 時間経過後、加熱を終了し、室温まで放冷した。得られた熱処理物の収量は 465 g であった。得られた熱処理物 465 g を蒸留終点が常圧換算で 335°C となるように減圧蒸留（蒸留圧力：667 Pa A）し、ピッチを 214 g 得た（原料エチレンボトム油に対する収率 43%）。このピッチを用いて上記の各種試験を実施した。

[0076] (比較例 4)

減圧蒸留の条件を蒸留終点が常圧換算で 345°C となるようにした以外は比較例 3 に記載した方法に従いピッチを調製した。ピッチの収量は 191 g（原料エチレンボトム油に対する収率 38%）であった。このピッチを用いて上記の各種試験を実施した。

[0077] (参考例 1)

市販のコールタール系含浸ピッチのデータを示した。

[0078] 表 1 に記載のとおり、実施例の石油系ピッチは良好な含浸性と高い固定炭素量を両立しており、炭素材製造用含浸ピッチとして好適であることは明ら

かである。

[0079]

[表1]

工程	実験例										比較例	参考例
	1-1	2-1	2-2	2-3	1	2	3	4				
工程1	原料	エチレンポトム油	エチレンポトム油	エチレンポトム油	エチレンポトム油	エチレンポトム油	エチレンポトム油	エチレンポトム油	エチレンポトム油	エチレンポトム油	エチレンポトム油	-
	熱処理温度 (°C)	430	400	410	430	430	380	380	380	380	380	-
	熱処理時間 (hr)	1	6	6	6	1	4	24	24	24	24	-
	蒸留塔 (°C) (常圧操作)	355	380	380	370	335	330	335	335	345	345	-
工程2	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	-	
工程3	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	-	
工程4	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ピッチ	29	21	18	24	36	38	43	43	38	38	-	
ピッチ特性	原料に対する収率 (%)	92.2	89.5	88.0	82.4	92.6	87.5	88.1	87.5	87.5	87.5	79-110
	酸化点 (°C)	59.0	48.4	59.1	54.8	59.5	46.0	50.3	46.0	46.0	46.0	>60
	固定炭素量 (Y (質量%))	47.9	46.8	47.1	46.2	48.0	47.0	49.1	49.1	49.0	49.0	43.6-51.5
	8 O. 0.2 X + 0.2 X + 0.9 B	YES	YES	YES	YES	YES	NO	YES	YES	YES	YES	YES-NO
	11 (質量%)	0.9	0.2	1.2	1.0	1.1	6.6	17.8	17.8	17.0	17.0	10-20
	01 (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	蒸留率 (g/100g)	1.22	1.19	1.20	1.22	1.22	1.20	1.22	1.22	1.24	1.24	1.26-1.36
	140°C	375	149	159	334	570	378	478	478	478	478	-
	180°C	119	76	89	100	177	132	268	268	268	268	-
	200°C	51	29	26	42	71	56	108	108	108	108	-
流動性試験	粘度 (mPa·s)	36	25	20	28	48	41	73	73	73	73	-
	270°C	28	22	18	22	38	31	54	54	54	54	-
	ピッチ100%の蒸留残量 (wt%)	17	9	20	12	29	20	20	20	20	20	<20

1) が 3.0 質量%以下、軟化点が 60℃～120℃、かつ、200℃における粘度が 200 mPa・s 以下であり、固定炭素量 Y (質量%) が式 (1) を満足する石油系ピッチ。

$$80.0 \geq Y > 0.2X + 29.5 \quad (1)$$

Y : 固定炭素量 (質量%)

X : 軟化点 (℃) (60 ≤ X ≤ 120)

[請求項8] 固定炭素量が 47.0 質量%以上である請求項 7 に記載の石油系ピッチ。

[請求項9] 炭素材製造用含浸ピッチである請求項 7 又は 8 に記載の石油系ピッチ。

[請求項10] 前記炭素材が黒鉛電極である請求項 9 に記載の石油系ピッチ。

[図1]

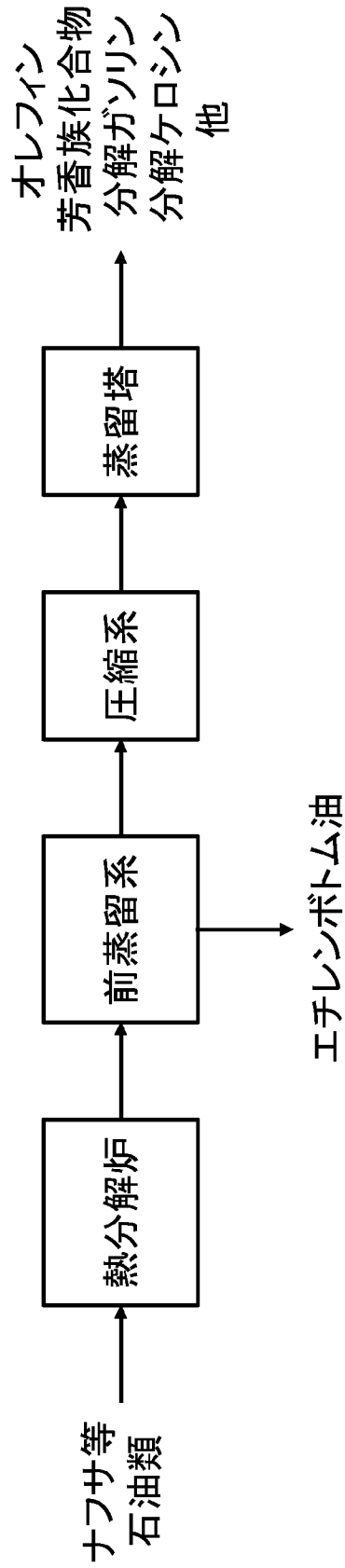


図1

[図2]

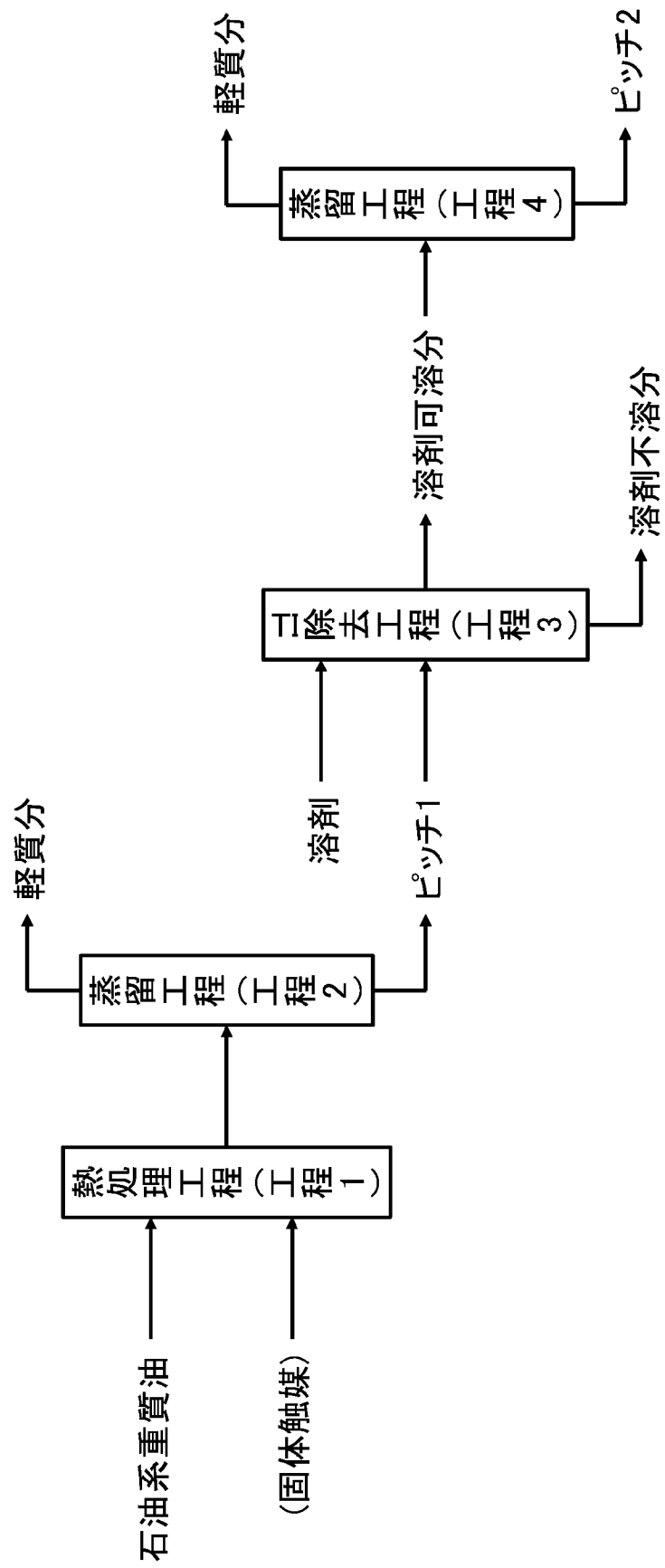


図2

[図3]

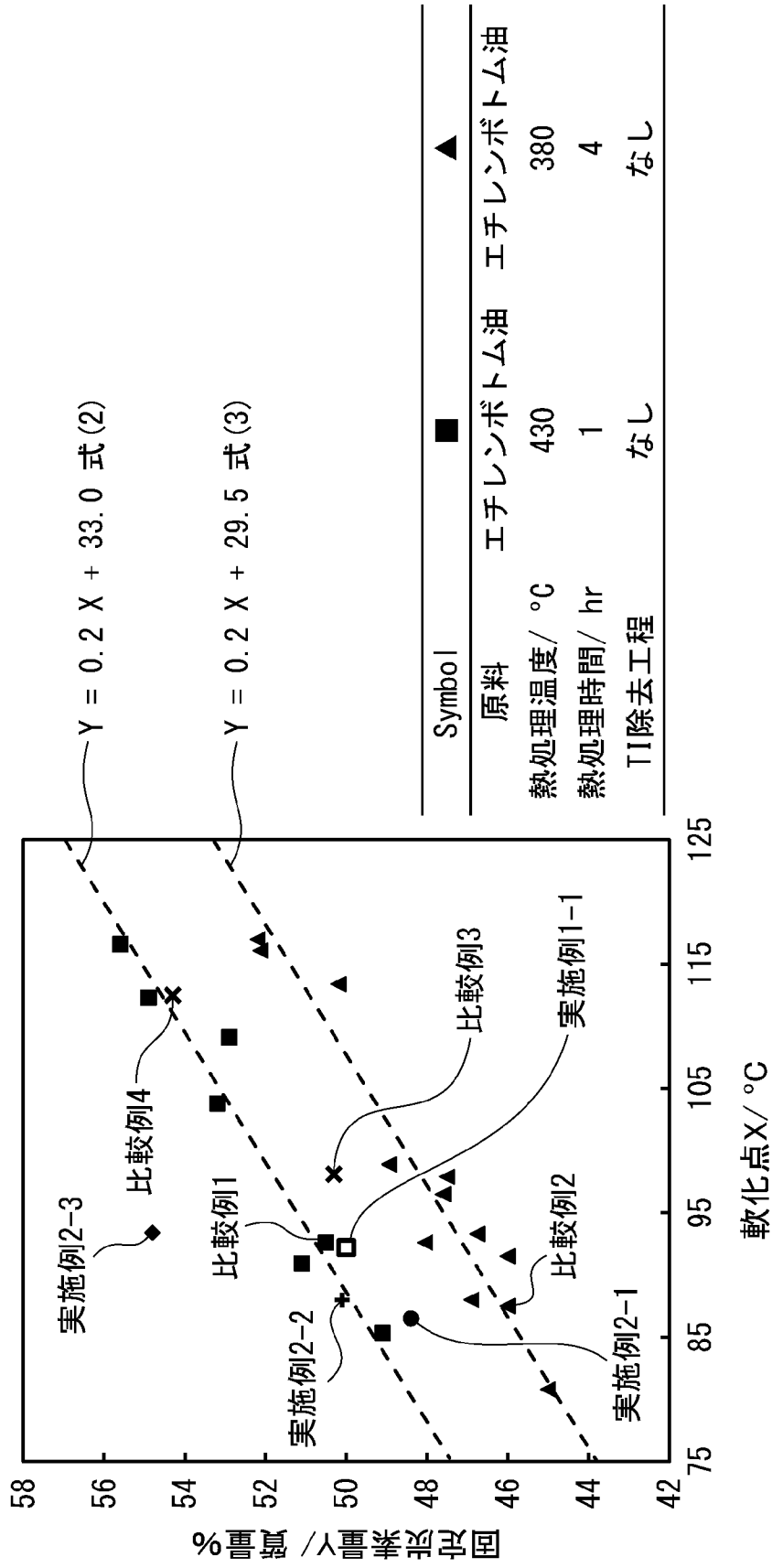


図3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/015323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C10C 3/02</i> (2006.01)i; <i>C01B 32/00</i> (2017.01)i; <i>C08L 95/00</i> (2006.01)i; <i>C10C 1/16</i> (2006.01)i FI: C10C3/02 E; C10C1/16; C08L95/00; C01B32/00		
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) C10C3/02; C01B32/00; C08L95/00; C10C1/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
A	JP 2018-53071 A (KYUSHU UNIV.) 05 April 2018 (2018-04-05)	1-10
A	WO 2021/181905 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 16 September 2021 (2021-09-16)	1-10
A	WO 2022/049953 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 10 March 2022 (2022-03-10)	1-10
A	JP 10-316972 A (MITSUBISHI CHEM. CORP.) 02 December 1998 (1998-12-02)	1-10
A	JP 2021-80143 A (JFE CHEMICAL CORP.) 27 May 2021 (2021-05-27)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 07 June 2023		Date of mailing of the international search report 20 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

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

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1-6

Claims 1-6 have the special technical feature of distilling a thermally-treated product obtained by subjecting a petroleum-based heavy oil to heat treatment to obtain pitch 1 as a high-boiling point component and removing a toluene-insoluble matter (TI) therefrom, and thus are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 7-10

Claims 7-10 do not share a same or corresponding special technical feature with claim 1 classified as invention 1. In addition, claims 7-10 are not dependent on claim 1.

Furthermore, claims 7-10 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Accordingly, claims 7-10 cannot be classified as invention 1.

Claims 7-10 have the special technical feature wherein a quinoline-insoluble matter (QI) is 0.5% by mass or less, a toluene-insoluble matter (TI) is 3.0% by mass or less and a fixed carbon content Y (% by mass) fulfills formula (1), and thus are classified as invention 2.

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

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/015323

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-53071 A	05 April 2018	(Family: none)	
WO 2021/181905 A1	16 September 2021	US 2022/0220387 A1 EP 3971263 A1 CN 113939577 A	
WO 2022/049953 A1	10 March 2022	(Family: none)	
JP 10-316972 A	02 December 1998	(Family: none)	
JP 2021-80143 A	27 May 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C10C 3/02(2006.01)i; C01B 32/00(2017.01)i; C08L 95/00(2006.01)i; C10C 1/16(2006.01)i FI: C10C3/02 E; C10C1/16; C08L95/00; C01B32/00</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C10C3/02; C01B32/00; C08L95/00; C10C1/16</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 2018-53071 A (国立大学法人九州大学) 05.04.2018 (2018-04-05)	1-10								
A	WO 2021/181905 A1 (昭和電工株式会社) 16.09.2021 (2021-09-16)	1-10								
A	WO 2022/049953 A1 (昭和電工株式会社) 10.03.2022 (2022-03-10)	1-10								
A	JP 10-316972 A (三菱化学株式会社) 02.12.1998 (1998-12-02)	1-10								
A	JP 2021-80143 A (J F E ケミカル株式会社) 27.05.2021 (2021-05-27)	1-10								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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</p>										
国際調査を完了した日	07.06.2023	国際調査報告の発送日 20.06.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 森 健一 4V 9263 電話番号 03-3581-1101 内線 3483									

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1－6

請求項1－6は、石油系重質油を熱処理して得られた熱処理物を蒸留し、高沸点成分として得られたピッチ1からトルエン不溶分（T I）を除去するという特別な技術的特徴を有しているため、発明1に区分する。

（発明2）請求項7－10

請求項7－10は、発明1に区分された請求項1と同一の又は対応する特別な技術的特徴を有していない。

また、請求項7－10は、請求項1の従属請求項ではない。

さらに、請求項7－10は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項7－10は発明1に区分できない。

そして、請求項7－10は、キノリン不溶分（Q I）が0.5質量%以下、トルエン不溶分（T I）が3.0質量%以下、固定炭素量Y（質量%）が式（1）を満足するという特別な技術的特徴を有しているため、発明2に区分する。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/015323

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-53071 A	05.04.2018	(ファミリーなし)	
WO 2021/181905 A1	16.09.2021	US 2022/0220387 A1 EP 3971263 A1 CN 113939577 A	
WO 2022/049953 A1	10.03.2022	(ファミリーなし)	
JP 10-316972 A	02.12.1998	(ファミリーなし)	
JP 2021-80143 A	27.05.2021	(ファミリーなし)	