

(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
2017 年 6 月 1 日(01.06.2017)



(10) 国際公開番号

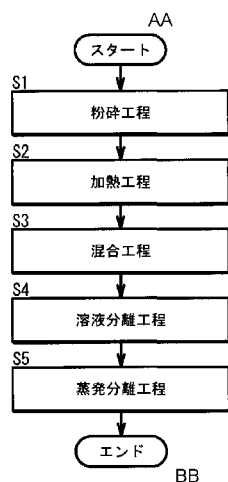
WO 2017/090429 A1

- (51) 国際特許分類:
C10L 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083189
- (22) 国際出願日: 2016 年 11 月 9 日(09.11.2016)
- (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 2015-230140 2015 年 11 月 25 日(25.11.2015) 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: 堺 康爾(SAKAI Koji), 奥山 憲幸(OKUYAMA Noriyuki), 吉田 拓也(YOSHIDA Takuya), 木下 繁(KINOSHITA Shigeru).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 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, DJ, 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, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (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 PRODUCING ASHLESS COAL

(54) 発明の名称: 無灰炭の製造方法

[図1]



S1 Pulverization step
S2 Heating step
S3 Mixing step
S4 Solvent isolation step
S5 Evaporation/separation step
AA Start
BB End

(57) Abstract: This method for producing ashless coal comprises: a step for pulverizing coal in the presence of a protective solvent; a step for heating an extraction solvent; a step for mixing a pulverized material obtained at the pulverization step with the extraction solvent obtained at the heating step; a step for isolating a solution in which coal components are dissolved from a slurry obtained at the mixing step; and a step for evaporating and separating the protective solvent and the extraction solvent from the solution obtained at the isolation step.

(57) 要約: 本発明の無灰炭の製造方法は、石炭を保護溶剤の存在下で粉砕する工程と、抽出溶剤を加熱する工程と、粉砕工程で得られる粉砕物及び加熱工程で得られる抽出溶剤を混合する工程と、混合工程で得られるスラリーから石炭成分が溶解した溶液を分離する工程と、分離工程で得られる溶液から保護溶剤及び抽出溶剤を蒸発分離する工程とを備える。

WO 2017/090429 A1

明 細 書

発明の名称：無灰炭の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、無灰炭の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 火力発電やボイラーの燃料又は化学品の原料として、石炭が幅広く利用されており、環境対策の一つとして石炭中の灰分を効率的に除去する技術の開発が強く望まれている。例えば、ガスタービン燃焼による高効率複合発電システムでは、LNG等の液体燃料に代わる燃料として、灰分が除去された無灰炭（ハイパーコール）を使用する試みがなされている。また、高炉用コークス等の製鉄用コークスの原料石炭として無灰炭を使用する試みもなされている。

[0003] 無灰炭の製造方法としては、石炭と溶剤とを混合したスラリーを加熱することにより石炭中の可溶成分を溶剤中に溶出させ、固液分離により可溶成分が溶け込んだ溶液を取り出して、この溶液から溶剤を蒸発させることで石炭の可溶成分のみを取り出す方法が一般的である。

[0004] 無灰炭の製造に関し、石炭からより多くの成分を溶剤中に溶出させることで、収率を向上し、無灰炭の製造効率を向上することが望まれている。無灰炭の収率を向上する方法としては、予め加熱した溶剤と石炭とを混合し、短時間で石炭の温度を上昇させることによって、石炭中の成分を溶出し易くする技術が提案されている（例えば日本国特開2014-208757号公報参照）。これは、石炭を急速に昇温することで、石炭を構成する分子間の結合を弱めることができ、結果として、通常では溶出するために時間を要する成分を比較的溶出し易くできることによるものと考えられている。

[0005] 上述のように、高温の溶剤と石炭とを混合する場合であっても、石炭の粒子径が大きいと石炭の中心部まで急速に昇温することができない。このため、上記公報には、粒度が1mm未満の石炭の重量割合が80%以上である細

かく粉砕された石炭を用いると記載されている。

- [0006] 本発明者らは、石炭を平均粒子径0.1mm程度の粉末状となるまで粉砕することによってより抽出率を向上しようと試みた。しかしながら、石炭を粉末状に粉砕したところ、却って抽出率が低下する現象が確認された。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開2014-208757号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 上記事情に鑑みて、本発明は、石炭からの抽出率を比較的大きくできる無灰炭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

- [0009] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、石炭を粉末状に粉砕すると、石炭の表面積が増大し、石炭が空気に触れ易くなることによって風化（酸化）が進行し、結果として無灰炭として利用できる成分が減少するために抽出率が低下すると考えるに至った。そこで、石炭を風化させることなく粉砕すれば抽出率を向上して、無灰炭の製造効率を大きくすることができると予想し、本発明を完成させた。
- [0010] 上記課題を解決するためになされた発明は、石炭を保護溶剤の存在下で粉砕する工程と、抽出溶剤を加熱する工程と、上記粉砕工程で得られる粉砕物及び上記加熱工程で得られる抽出溶剤を混合する工程と、上記混合工程で得られるスラリーから石炭成分が溶解した溶液を分離する工程と、上記分離工程で得られる溶液から上記保護溶剤及び抽出溶剤を蒸発分離する工程とを備える無灰炭の製造方法である。
- [0011] 当該無灰炭の製造方法は、石炭を保護溶剤の存在下で粉砕する工程を備えるので、石炭が空気に触れ難く、風化を抑制しつつ石炭の粒子径を小さくすることができる。このため、無灰炭として有効な成分が損なわれることを抑

制し、混合工程で予め加熱した抽出溶剤の熱により石炭の中心部まで急速に昇温することができるので、石炭からの抽出率を比較的大きくすることができる。従って、当該無灰炭の製造方法は、無灰炭を効率よく製造できる。

[0012] 上記粉砕工程で得られる粉砕物の平均粒子径としては、0.2 mm以下が好ましい。このように、上記粉砕工程で得られる粉砕物の平均粒子径を上記上限以下とすることにより、混合工程で石炭粒子の中心部まで急速に昇温することができるので、石炭からの抽出率をより大きくすることができる。なお、「平均粒子径」とは、レーザー回折法により測定される粒度分布において、累積体積が50%となる粒子径を意味する。

[0013] 上記混合工程で、粉砕物の昇温速度が600℃/分以上となるよう上記粉砕物及び抽出溶剤を混合するとよい。このように、上記混合工程で、粉砕物の昇温速度が600℃/分以上となるよう上記粉砕物及び抽出溶剤を混合することによって、石炭からの抽出率をより確実に大きくすることができる。なお、「粉砕物の昇温速度」とは、混合開始からスラリーの外見温度である抽出溶剤の温度が安定するまで（粉砕物の内部温度と抽出溶剤の温度とが等しくなったと考えられるまで）の時間で、温度が安定した後のスラリーの温度と混合前の粉砕物の温度との差を除いた値として算出される。

[0014] 上記保護溶剤と抽出溶剤とが同じ溶剤であるとよい。このように、上記保護溶剤と抽出溶剤とが同じ溶剤であることによって、蒸発分離工程で分離回収した溶剤を再度保護溶剤又は抽出溶剤として利用することができる。

[0015] 上記粉砕工程における保護溶剤の含有率としては、20質量%以上60質量%以下が好ましい。このように、上記粉砕工程における保護溶剤の含有率を上記範囲内とすることによって、粉砕時の風化を確実に防止すると共に、保護溶剤の顕熱の総量を小さくして、混合工程で抽出溶剤に必要とされる熱量を抑制することができる。

発明の効果

[0016] 以上のように、本発明の無灰炭の製造方法は、石炭からの抽出率を比較的大きくすることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の一実施形態の無灰炭の製造方法の手順を示す流れ図である。

[図2]本発明の実施例、対照例及び比較例の抽出率及び石炭粒子径を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、適宜図面を参照しつつ、本発明の実施の形態を詳説する。

[0019] [無灰炭の製造方法]

図1の無灰炭の製造方法は、石炭を保護溶剤の存在下で粉砕する工程<ステップS1：粉砕工程>と、抽出溶剤を加熱する工程<ステップS2：加熱工程>と、上記粉砕工程で得られる粉砕物及び上記加熱工程で得られる抽出溶剤を混合する工程<ステップS3：混合工程>と、上記混合工程で得られるスラリーから石炭成分が溶解した溶液を分離する工程<ステップS4：溶液分離工程>と、上記分離工程で得られる溶液から上記保護溶剤及び抽出溶剤を蒸発分離する工程<ステップS5：蒸発分離工程>とを備える。

[0020] <粉砕工程>

ステップS1の粉砕工程では、石炭を保護溶剤の存在下で粉砕することによって、粉砕した石炭の表面を保護溶剤で覆い、石炭の粉砕により新たに形成される表面（断面）に空気（特に酸素）が接触することを抑制する。

[0021] 石炭の粉砕は、例えば遊星ミル、ボールミル、インパクトミル、リングロールミル、ボールレースミル等を用いて行うことができる。

[0022] この粉砕工程では、予め石炭と保護溶剤とを混ぜ合わせたものを粉砕することで石炭の風化をより確実に防止できるが、特にバッチ式のミルを用いる場合には、粉砕の進行と共に石炭と保護溶剤とが混ぜ合わされて、保護溶剤が石炭粒子の表面を覆うようにしてもよい。

[0023] また、粉砕工程は、設備コスト及びエネルギーコストの観点から、大気圧下で行うことが好ましい。また、粉砕工程での石炭及び保護溶剤の温度の上限としては、100℃が好ましく、80℃がより好ましく、50℃がさらに好ましい。一方、粉砕工程での石炭及び保護溶剤の温度の下限としては特に

限定されないが、不必要に製造コストを押し上げるような冷却はしない方がよい。粉碎工程での石炭及び保護溶剤の温度が上記上限を超える場合、混合工程で石炭を構成する分子間の結合を弱めることができず、抽出率向上効果が不十分となるおそれがある。

[0024] この粉碎工程で得られる粉碎物の平均粒子径の下限としては、0.01 mmが好ましく、0.02 mmがより好ましい。一方、この粉碎工程で得られる粉碎物の平均粒子径の上限としては、0.2 mmが好ましく、0.1 mmがより好ましい。粉碎物の平均粒子径が上記下限に満たない場合、石炭の微細化による抽出率向上効果が飽和状態となるので、不必要にコストが増大するおそれがある。逆に、粉碎物の平均粒子径が上記上限を超える場合、抽出率向上効果が不十分となるおそれがあると考えられる。

[0025] また、粉碎工程で得られる粉碎物の累積90体積粒子径の上限としては、0.5 mmが好ましく、0.2 mmがより好ましい。一方、この粉碎工程で得られる粉碎物の累積90体積粒子径の下限としては、上記平均粒子径を満たす限り特に限定されない。粉碎物の累積90体積粒子径が上記上限を超える場合、抽出率向上効果が不十分となるおそれがあると考えられる。

[0026] (石炭)

当該無灰炭の製造方法において、原料として用いる石炭としては、特に限定されず、様々な品質の石炭を用いることができる。例えば抽出率の高い瀝青炭や、より安価な劣質炭（亜瀝青炭や褐炭）が好適に用いられる。また、複数種類の石炭を混合したものを原料としてもよい。なお、上記石炭は、風乾等により乾燥炭としてもよいが、水分を含んだ状態のものを用いてもよい。

[0027] (保護溶剤)

粉碎工程において石炭の表面を覆うために用いられる保護溶剤としては、後述する抽出溶剤との相溶性を有し、蒸発分離工程で蒸発分離又は熱分解により除去し得るものであればよく、常温において石炭との親和性が高い（石炭を濡らし易い）ものが好ましい。

- [0028] 保護溶剤の20℃における動粘度の上限としては、 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ が好ましく、 $10\text{ mm}^2/\text{s}$ がより好ましい。一方、保護溶剤の20℃における動粘度の下限としては、特に限定されない。保護溶剤の20℃における動粘度が上記上限を超える場合、石炭の表面で膜切れを起こし易くなり、石炭の風化を十分に防止できないおそれがある。なお、「動粘度」とはJIS-K2283(2000)に準拠して測定される値である。
- [0029] このような保護溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の単環芳香族化合物や、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の2環芳香族化合物などを挙げることができる。
- [0030] また、保護溶剤には、例えば石炭の濡れ性を向上する界面活性剤等の添加剤が添加されてもよい。これらの添加剤としては、混合工程又は蒸発分離工程で熱分解するものを用いることが、溶剤の再利用を容易にするために好ましい。
- [0031] 粉碎工程における保護溶剤の無水無灰ベース(d a f)での含有率(石炭と保護溶剤との合計量に対する保護溶剤の割合)の下限としては、20質量%が好ましく、30質量%がより好ましい。一方、粉碎工程における保護溶剤の含有率の上限としては、60質量%が好ましく、50質量%がより好ましい。粉碎工程における保護溶剤の含有率が上記下限に満たない場合、石炭の表面を保護溶剤によって覆うことができないことで石炭の風化を十分に防止できないおそれや、粉碎物の流動性が乏しくなることで粉碎物のハンドリングが容易でなくなるおそれがある。逆に、粉碎工程における保護溶剤の含有率が上記上限を超える場合、保護溶剤の顕熱負荷により、後述する混合工程で溶剤に要求される熱量が大きくなることで、無灰炭の生産性が不必要に低下するおそれがある。
- [0032] この粉碎工程で得られる粉碎物は、後述する混合工程におけるハンドリング性を向上することができるようペースト状であることが好ましい。粉碎物のペーストの30℃における粘度の下限としては、 $0.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ が好ましく、 $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ がより好ましい。一方、粉碎物のペーストの粘度の上限とし

ては、 $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ が好ましく、 $600\text{ Pa}\cdot\text{s}$ がより好ましい。粉砕物のペーストの粘度が上記下限に満たない場合、粉砕物のペーストに含まれる保護溶剤の割合が多過ぎることにより後述する混合工程での昇温速度が不十分となり、抽出率の向上効果が不十分となるおそれがある。逆に、粉砕物のペーストの粘度が上記上限を超える場合、粉砕物のペーストのハンドリングが容易でなくなるおそれがある。

[0033] <加熱工程>

ステップS2の加熱工程では、抽出溶剤を予め加熱する。抽出溶剤の加熱方法としては、特に限定されないが、例えば熱交換器を用いてインラインで加熱する方法を採用することができる。この熱交換器としては、例えば多管式型、プレート型、スパイラル型等の熱交換器が用いられる。

[0034] (抽出溶剤)

抽出溶剤としては、石炭を溶解するものであれば特に限定されないが、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の単環芳香族化合物や、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の2環芳香族化合物などを用いることができる。中でも、石炭を乾留してコークスを製造する際の副生油の蒸留油であるメチルナフタレン、ナフタレン等の石炭由来の2環芳香族化合物が好適に用いられる。この2環芳香族化合物は、基本的な構造が石炭の構造分子と類似していることから石炭との親和性が高く、比較的高い抽出率を得ることができる。

[0035] また、抽出溶剤は、上記保護溶剤と同じ溶剤であることが好ましい。保護溶剤と抽出溶剤とが同じ溶剤であれば、後述する蒸発分離工程で分離回収した溶剤を、保護溶剤及び抽出溶剤としてそのまま再利用できるので、無灰炭の製造コストを低減することができる。

[0036] 抽出溶剤の沸点は、特に限定されないが、例えば抽出溶剤の沸点の下限としては、 180°C が好ましく、 230°C がより好ましい。一方、抽出溶剤の沸点の上限としては、 300°C が好ましく、 280°C がより好ましい。抽出溶剤の沸点が上記下限に満たない場合、後述する蒸発分離工程で抽出溶剤を

回収する際の損失が大きくなり、抽出溶剤の回収率が低下するおそれがある。逆に、抽出溶剤の沸点が上記上限を超える場合、溶剤可溶成分と抽出溶剤との分離が困難となり、やはり抽出溶剤の回収率が低下するおそれがある。

[0037] 抽出溶剤の加熱後の温度の下限としては、 330°C が好ましく、 380°C がより好ましい。一方、抽出溶剤の加熱後の温度の上限としては、 450°C が好ましく、 430°C がより好ましい。抽出溶剤の加熱後の温度が上記下限に満たない場合、後述する混合工程で石炭の粉砕物を十分に昇温することができないことにより、抽出率が不十分となるおそれがある。逆に、抽出溶剤の加熱後の温度が上記上限を超える場合、混合工程で石炭の熱分解反応により生成した熱分解ラジカルの再結合が起こることにより、やはり抽出率が低下するおそれがある。

[0038] <混合工程>

ステップS3の混合工程では、上記粉砕工程で得られる保護溶剤を含む粉砕物と、上記加熱工程で加熱した高温の抽出溶剤とを混合することにより、粉砕物中の各石炭粒子の温度を急速に上昇させる。これにより、抽出溶剤中に石炭粒子が分散されたスラリーが得られる。

[0039] 混合工程における粉砕物の昇温速度の下限としては、 $600^{\circ}\text{C}/\text{分}$ が好ましく、 $1,000^{\circ}\text{C}/\text{分}$ がより好ましい。一方、混合工程における粉砕物の昇温速度の上限としては、特に限定されないが、 $200,000^{\circ}\text{C}/\text{分}$ が好ましく、 $100,000^{\circ}\text{C}/\text{分}$ がより好ましい。混合工程における粉砕物の昇温速度が上記下限に満たない場合、急速昇温による抽出率の向上効果が不十分となるおそれがある。逆に、混合工程における粉砕物の昇温速度が上記上限を超える場合、処理量が過度に制限されるおそれや、設備コストが不必要に増大するおそれがある。

[0040] 粉砕物と抽出溶剤とを混合する方法としては、例えば日本国特開2014-208757号公報に開示されるように、抽出溶剤が流れる配管にロックホッパーで加圧した粉砕物を導入する方法が挙げられる。配管に粉砕物を導入する方法としては、上記ロックホッパーを用いる方法の他にも、例えばポ

ンプを用いる方法等を適用することもできる。

[0041] 上記ロックホッパーを用いる方法とは、ガスを供給して内部を加圧できるホッパーにペースト状の粉砕物を収容し、密閉されるホッパーにガスを供給して内部を加圧して、ガスの圧力によりペースト状の粉砕物を押し込む方法である。このロックホッパーは、2つのバルブで区画される配管の一部であってもよい。

[0042] また、上記ポンプを用いる方法において使用できるポンプとしては、例えばモノポンプ、サインポンプ、ダイヤフラムポンプ、ベローズポンプ、ロータリーポンプ等が挙げられる。

[0043] また粉砕物と抽出溶剤とを混合する方法としては、十分な攪拌能力を有する攪拌機を備え、抽出溶剤を貯留するタンクに粉砕物を一度に投入する方法を採用してもよい。また、粉砕物を入れたタンクに抽出溶剤を一度に投入して攪拌してもよい。

[0044] 粉砕物と混合される抽出溶剤量の下限としては、粉砕物中の石炭の質量の2倍が好ましく、3倍がより好ましい。一方、粉砕物と混合される抽出溶剤量の上限としては、粉砕物中の石炭の質量の10倍が好ましく、8倍がより好ましい。粉砕物と混合される抽出溶剤量が上記下限に満たない場合、石炭の成分を十分に抽出することができないおそれがある。逆に、粉砕物と混合される抽出溶剤量が上記上限を超える場合、溶液中の無灰炭成分濃度が低下することにより製造効率が不必要に低下するおそれがある。

[0045] また、粉砕物と混合される抽出溶剤量の粉砕物中の保護溶剤の質量に対する比の下限としては、3倍が好ましく、4倍がより好ましい。一方、粉砕物と混合される抽出溶剤量の粉砕物中の保護溶剤の質量に対する比の上限としては、15倍が好ましく、12倍がより好ましい。上記抽出溶剤量と保護溶剤量との比が上記下限に満たない場合、保護溶剤を加熱するための顕熱負荷により石炭粉砕物の昇温速度が不十分となるおそれがある。逆に、上記抽出溶剤量と保護溶剤量との比が上記上限を超える場合、溶液中の無灰炭成分濃度が低下することにより製造効率が不必要に低下するおそれがある。

[0046] この混合工程で得られるスラリーの温度（石炭粉砕物の温度と同義）の下限としては、300℃が好ましく、350℃がより好ましい。一方、上記スラリーの温度の上限としては、450℃が好ましく、400℃がより好ましい。上記スラリーの温度が上記下限に満たない場合、石炭を構成する分子間の結合を十分に弱めることができないため、抽出率が低下するおそれがある。逆に、上記スラリーの温度が上記上限を超える場合、石炭の熱分解反応が非常に活発になり生成した熱分解ラジカルの再結合が起こるため、抽出率が低下するおそれがある。

[0047] 混合工程で得られたスラリーは、一定時間その温度（抽出温度）を保持して石炭の成分が溶出するのを待つことが好ましい。抽出溶剤が流れる配管に加圧した粉砕物を導入することで粉砕物と抽出溶剤とを混合する場合、スラリーを攪拌機を備える抽出槽（タンク）に導入し、この抽出槽で一定時間スラリーを貯留することで、石炭の可溶成分を溶出させるとよい。また、上記抽出温度は、上記混合工程で得られるスラリーの温度であることが好ましいが、制御の容易化やエネルギーコストの低減のために、上記混合工程で得られるスラリーの温度と僅かに異なる温度としてもよい。

[0048] この温度保持時間（抽出時間）の下限としては、5分が好ましく、20分がより好ましい。一方、上記温度保持時間の上限としては、3時間が好ましく、2時間がより好ましい。温度保持時間が上記下限に満たない場合、抽出率が不十分となるおそれがある。逆に、温度保持時間が上記上限を超える場合、サイクルタイムが長くなることで製造効率が不必要に低下するおそれがある。

[0049] 粉砕物と抽出溶剤との混合及び得られるスラリーの温度保持は、非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。具体的には、スラリーの混合及び温度保持を窒素等の不活性ガスの存在下で行うことが好ましい。窒素等の不活性ガスを用いることで、混合及び温度保持の際にスラリーが酸素に接触して発火することを防止できる。

[0050] 粉砕物と抽出溶剤との混合及び得られるスラリーの温度保持の際の圧力は

、温度や用いる抽出溶剤の蒸気圧にもよるが、例えば 1 MP a 以上 3 MP a 以下とすることができる。混合工程での圧力が抽出溶剤の蒸気圧より低い場合には、抽出溶剤が揮発して石炭中の可溶成分を十分に抽出することができないおそれがある。一方、加熱抽出時の圧力が高すぎると、製造装置の設備コスト及び運転コストが上昇する。

[0051] <溶液分離工程>

ステップ S 4 の溶液分離工程では、上記混合工程で得られるスラリーを石炭の可溶成分が溶解した溶液と、石炭の不溶成分からなる固形分とに分離する。この溶液分離工程では、完全な固液分離は要求されないが、固形分を実質的に含まない溶液をできるだけ多く分離することが望ましい。この溶液を分離する方法としては、例えば重力沈降法、濾過法、遠心分離法等が挙げられ、中でも連続処理に適した重力沈降法が好適に用いられる。重力沈降法では、スラリー中の固形分を重力によって沈降させ、固形分を実質的に含まない上澄液と、固形分が沈殿して形成される固形分濃縮液とに分離する。

[0052] <蒸発分離工程>

ステップ S 5 の蒸発分離工程では、溶液分離工程で分離された溶液から保護溶剤及び抽出溶剤を蒸発分離して無灰炭（ハイパーコール）を得る。

[0053] 石炭の可溶成分が溶解した溶液から抽出溶剤及び保護溶剤を蒸発分離する方法としては、例えば蒸留法、蒸発法（スプレードライ法等）等の公知の分離方法を用いることができる。この蒸発分離工程において、溶液から分離された抽出溶剤及び保護溶剤を回収することで、抽出溶剤及び保護溶剤の少なくとも一部として繰り返し使用することができる。

[0054] このように得られる無灰炭は、灰分が 5 質量%以下又は 3 質量%以下であり、灰分を殆ど含まず、水分は皆無であり、また例えば原料石炭よりも高い発熱量を示す。さらに無灰炭は、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が大幅に改善され、例えば原料石炭よりも遥かに優れた流動性を示す。従って、当該無灰炭の製造方法によって得られる無灰炭は、コークス原料の配合炭として好適に使用することができる。

[0055] <利点>

当該無灰炭の製造方法は、粉碎工程において、石炭を保護溶剤の存在下で粉碎するので、石炭が空気に触れ難く、風化を抑制しつつ石炭の粒子径を小さくすることができる。このため、無灰炭として有効な成分を損なうことなく、混合工程で予め加熱した抽出溶剤の熱により石炭の中心部まで急速に昇温できるので、石炭からの抽出率を比較的大きくすることができる。従って、当該無灰炭の製造方法は、無灰炭を効率よく製造することができる。

[0056] [その他の実施形態]

上記実施形態は、本発明の構成を限定するものではない。従って、上記実施形態は、本明細書の記載及び技術常識に基づいて上記実施形態各部の構成要素の省略、置換又は追加が可能であり、それらは全て本発明の範囲に属するものと解釈されるべきである。

実施例

[0057] 以下、実施例に基づき本発明を詳述するが、この実施例の記載に基づいて本発明が限定的に解釈されるものではない。

[0058] (実施例)

原料となる石炭として平均粒子径0.3mmに予備粉碎した瀝青炭を用い、保護溶剤及び抽出溶剤として1-メチルナフタレンを用いて、本発明の無灰炭の製造方法により無灰炭を試作した。

[0059] 先ず、石炭30gと、保護溶剤20gとを混合してペースト状の混合物を調整した。この混合物を遊星ミルに投入し、混合物中の石炭を平均粒子径0.04mmになるよう二次粉碎してペースト状の粉碎物を得た。

[0060] 抽出溶剤160gを、ステンレスフィルターを有する容量500ccの加熱圧力装置に投入し、2.0MPaの圧力条件下で400℃に加熱した。

[0061] この加熱した抽出溶剤に、上記粉碎物を投入し、瞬間的に混合して380℃のスラリーを得た。この時の粉碎物の昇温速度は、約1500℃/分であった。

[0062] このスラリーを380℃で1時間保持してから、上記加熱圧力装置のステ

ンレスフィルターで濾過して、石炭の可溶成分が溶解した溶液と、石炭の未溶解成分の濾残（固形分）とに分離した。

[0063] 上記溶液を乾燥して、本発明の実施例による無灰炭を得た。また、上記濾残を乾燥して重量を測定することにより、本発明の実施例における石炭からの可溶成分の抽出率を無水無灰ベース（d a f）の質量％で算出した。

[0064] （対照例）

対照例として、従来の石炭を急速昇温させる製造方法により無灰炭を試作した。この比較例は、石炭及び保護溶剤の混合物を二次粉砕せずに使用したこと以外は、上記実施例と同じ条件で無灰炭を試作し、石炭からの可溶成分の抽出率を算出した。

[0065] （比較例 1）

比較例 1 として、保護溶剤を加えずに石炭をすり鉢を用いて平均粒子径 0.06 mm に粉砕し、この粉砕物に保護溶剤を混合してペースト状の粉砕物を得た以外は、上記実施例と同じ条件で無灰炭を試作し、石炭からの可溶成分の抽出率を算出した。

[0066] （比較例 2）

比較例 2 として、石炭を二次粉砕することなく、常温の抽出溶剤 180 g と混合してスラリーを得、このスラリーを加熱圧力装置を用いて昇温速度 5.5℃/分で 380℃まで昇温して 1 時間保持した以外は、上記実施例と同じ条件で無灰炭を試作し、石炭からの可溶成分の抽出率を算出した。この比較例は、石炭を急速昇温させる製造方法が確立される以前から行われていた一般的な無灰炭の製造方法によるものである。

[0067] （比較例 3）

比較例 3 として、石炭と保護溶剤との混合物を遊星ミルで粉砕して得たペーストを常温の抽出溶剤 160 g と混合してスラリーを得、このスラリーを加熱圧力装置を用いて昇温速度 5.5℃/分で 380℃まで昇温して 1 時間保持した以外は、上記実施例と同じ条件で無灰炭を試作し、石炭からの可溶成分の抽出率を算出した。

[0068] (比較例 4)

比較例 4 として、保護溶剤を加えずに石炭をすり鉢を用いて平均粒子径 0.06 mm に粉砕したものと常温の抽出溶剤 180 g とを混合してスラリーを得、このスラリーを加熱圧力装置を用いて昇温速度 5.5℃/分で 380℃まで昇温して 1 時間保持した以外は、上記実施例と同じ条件で無灰炭を試作し、石炭からの可溶成分の抽出率を算出した。

[0069] 図 2 に、上記実施例、対照例及び比較例 1～4 の平均粒子径と石炭からの抽出率との関係をまとめて示す。

[0070] 石炭のペーストを加熱した抽出溶剤と混合して石炭の温度を急速に上昇させた実施例、対照例及び比較例 1 を比較すると、石炭を二次粉砕しなかった対照例に対して、保護溶剤の存在下で石炭を二次粉砕した実施例は抽出率が向上したが、保護溶剤を加えず空気に触れる状態で石炭を二次粉砕した比較例 1 は粒子径を小さくしたにも拘わらず抽出率が低下した。

[0071] また、これら石炭の温度を急速に上昇させた対照例、実施例及び比較例 1 と、石炭の温度を緩慢に上昇させた比較例 2、比較例 3 及び比較例 4 とを比較すると、石炭粉砕方法が同じであれば、石炭の温度を急速に上昇させたものの方が石炭の温度を緩慢に上昇させたものよりも高い抽出率が得られた。

[0072] また、石炭の温度を緩慢に上昇させる場合、石炭を粉砕しなかった比較例 2 と、保護溶剤の存在下で石炭を粉砕した比較例 3 とでは、抽出率に殆ど差がなく、保護溶剤を加えず石炭を粉砕した比較例 4 は、比較例 2 及び比較例 3 よりも抽出率が低かった。

[0073] 以上の結果から、石炭を保護溶剤の存在下で粉砕することで、石炭中の可溶成分を減少させることなく、加熱した溶剤により石炭を急速に昇温させることで抽出率を向上する効果が大きくできることが確認された。

[0074] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2015 年 11 月 25 日出願の日本特許出願（特願 2015 -

230140) 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

[0075] 本発明の無灰炭の製造方法は、例えば燃料、コークス原料等として用いられる無灰炭を製造するために広く利用することができる。

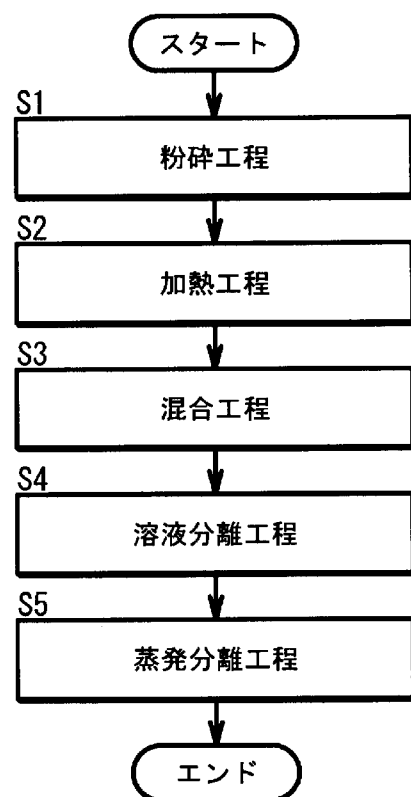
符号の説明

- [0076] S 1 粉砕工程
S 2 加熱工程
S 3 混合工程
S 4 溶液分離工程
S 5 蒸発分離工程

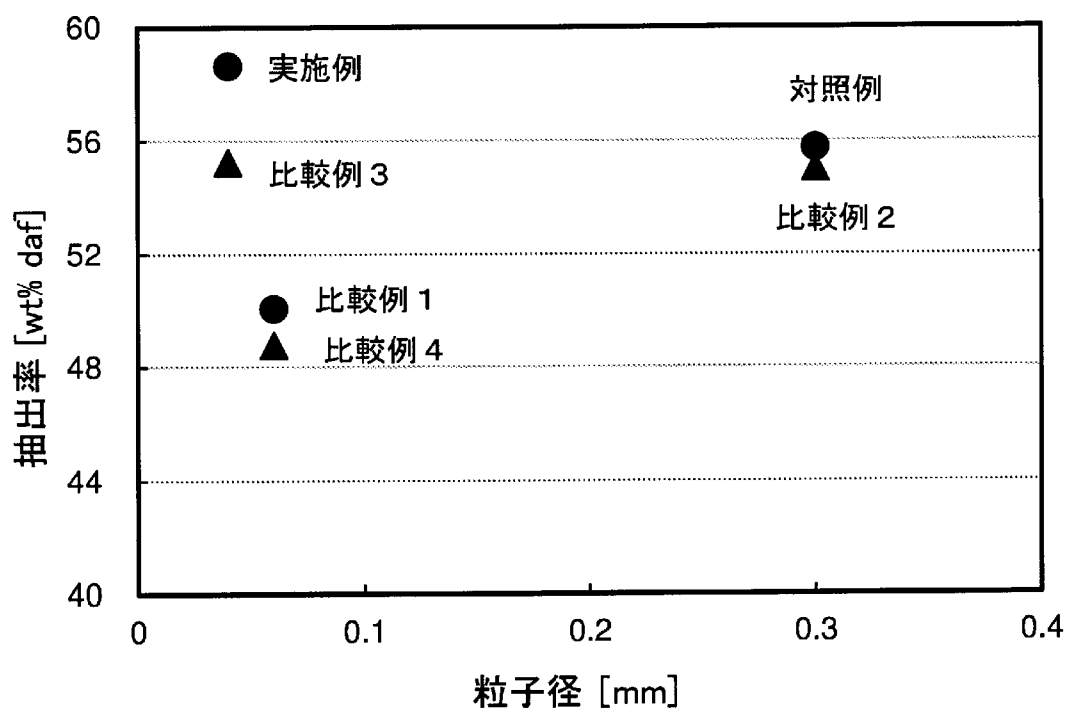
請求の範囲

- [請求項1] 石炭を保護溶剤の存在下で粉碎する工程と、
抽出溶剤を加熱する工程と、
上記粉碎工程で得られる粉碎物及び上記加熱工程で得られる抽出溶剤を混合する工程と、
上記混合工程で得られるスラリーから石炭成分が溶解した溶液を分離する工程と、
上記分離工程で得られる溶液から上記保護溶剤及び抽出溶剤を蒸発分離する工程と
を備える無灰炭の製造方法。
- [請求項2] 上記粉碎工程で得られる粉碎物の平均粒子径を0.2 mm以下にする請求項1に記載の無灰炭の製造方法。
- [請求項3] 上記混合工程で、粉碎物の昇温速度が600℃/分以上となるよう上記粉碎物及び抽出溶剤を混合する請求項1又は請求項2に記載の無灰炭の製造方法。
- [請求項4] 上記保護溶剤と抽出溶剤とが同じ溶剤である請求項1に記載の無灰炭の製造方法。
- [請求項5] 上記粉碎工程における保護溶剤の含有率が20質量%以上60質量%以下である請求項1に記載の無灰炭の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10L5/00(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

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2014-189739 A (Kobe Steel, Ltd.), 06 October 2014 (06.10.2014), (Family: none)	1-5
A	WO 2014/157410 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 02 October 2014 (02.10.2014), & JP 2014-189740 A	1-5
A	WO 2014/157409 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 02 October 2014 (02.10.2014), & JP 2014-208757 A & US 2016/0002551 A1 & CA 2902001 A & AU 2014245203 A & CN 105051169 A & KR 10-2015-0120495 A	1-5

☐ 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
01 December 2016 (01.12.16)

Date of mailing of the international search report
13 December 2016 (13.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C10L5/00(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. C10L5/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2014-189739 A（株式会社神戸製鋼所）2014.10.06 （ファミリーなし）	1-5
A	WO 2014/157410 A1（株式会社神戸製鋼所）2014.10.02 & JP 2014-189740 A	1-5
A	WO 2014/157409 A1（株式会社神戸製鋼所）2014.10.02 & JP 2014-208757 A & US 2016/0002551 A1 & CA 2902001 A & AU 2014245203 A & CN 105051169 A & KR 10-2015-0120495 A	1-5

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

01.12.2016

国際調査報告の発送日

13.12.2016

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）

森 健一

4 V

9263

電話番号 03-3581-1101 内線 3483