

(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
2011年9月1日(01.09.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/105480 A1

- (51) 国際特許分類:
C10B 57/04 (2006.01) *C10B 57/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054122
- (22) 国際出願日: 2011年2月24日(24.02.2011)
- (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 2010-040650 2010年2月25日(25.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野村 誠治 (NOMURA Seiji) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 土橋 厚 (DOBASHI Atsushi) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 植松 宏志 (UEMATSU Hiroshi) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 林崎 秀幸 (HAYASHIZAKI Hideyuki) [JP/JP]; 〒1008071 東京

都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 勝見 靖弘 (KATSUMI Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGH-STRENGTH COKE

(54) 発明の名称: 高強度コークスの製造方法

[図22]

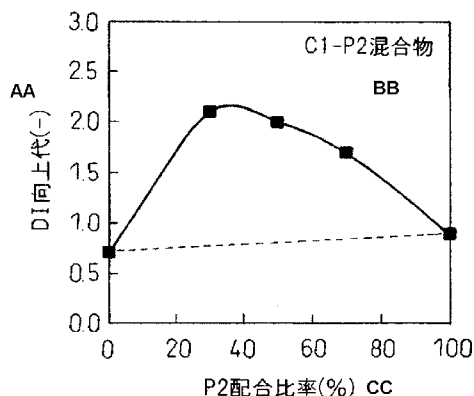


FIG. 22:
AA IMPROVEMENT IN DI(-)
BB C1-P2 BLEND
CC BLENDING RATIO (%) OF P2

(57) Abstract: A method for producing a high-strength coke comprising, when the temperature at which the weight loss speed, that is obtained by first differentiating the weight loss during elevating the temperature to 900°C at a rate of 3°C/min with respect to time, attains the maximum is defined as the maximum weight loss temperature, carbonizing a starting coke material that is prepared by adding a first binder supplement having a maximum weight loss temperature equal to or higher than 400°C and a second binder supplement having a maximum weight loss temperature lower than 400°C to a starting coal.

(57) 要約: この高強度コークスの製造方法では、900°Cまで3°C/minで昇温した時の重量減少を時間で一次微分して得られる重量減少速度が最大になる温度を最大重量減少温度と定義した場合に、最大重量減少温度が400°C以上である第一の粘結補填材と、最大重量減少温度が400°C未満である第二の粘結補填材とを原料

炭中に含有させたコークス原料を乾留する。

WO 2011/105480 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 高強度コークスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、粘結補填材を用いて高炉用の高強度コークスを製造する方法に関する。

本願は、２０１０年２月２５日に、日本に出願された特願２０１０－４０６５０号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 高炉操業において必要な高強度のコークス（還元材）を製造するためには、良質の強粘結炭が必要であるが、良質の強粘結炭は、世界的に枯渇しつつある。それ故、これまで、低品質の非粘結炭や非微粘結炭を用いて高強度コークスを製造する方法が、数多く提案されている（特許文献１及び２、参照）。

[0003] 低品質炭を原料炭として用いる場合、コークス強度を維持するため、原料炭に粘結補填材を添加してコークス炉に装入する技術が、一般に知られている。さらに、原料炭を、コークス炉に装入する前の段階で、流動層で乾燥及び分級するプロセスが知られている。この場合、粉碎した石炭は、微粉炭と粗粒炭とに分級され、微粉炭は、粘結補填材が添加されて混練され、粒子化又は擬似粒子化される。さらに、この粒子化又は擬似粒子化された微粉炭と粗粒炭を配合して、コークス炉に装入する（特許文献１及び３～６、参照）。

[0004] なお、発塵を抑制するために、微粉炭のみに粘結補填材を添加するが、コークス強度向上のためには、微粉炭に加え、粗粒炭にも粘結補填材を添加してもよい。

[0005] 粘結補填材としては、例えば、石炭系の粘結補填材（タール、ピッチ等）や、石油系の粘結補填材（溶剤脱瀝ピッチ、重質残渣等）を用いる（特許文献７～１０、及び、非特許文献１、参照）。特に、これらの粘結補填材の種

類及び添加量は、コークス強度に大きく影響する。

[0006] 本発明者らは、粘結補填材の種類とコークス強度との相関について研究し、石油系重質残渣を粘結補填材として用いると、コークス強度が大きく向上することを見いだした（特許文献10～13、参照）。

[0007] 高炉の生産性を高めるためには、より一層、コークス強度を高める必要があり、低品質炭を、原料炭として大量に使用しなければならない現状において、粘結補填材の役割は重要である。

[0008] このことを踏まえ、本発明者らは、石炭系液体粘結補填材に石油系固体粘結補填材を溶解した液体粘結補填材を提案した（特許文献14、参照）。この液体粘結補填材を使用すれば、溶解した石油系粘結補填材が石炭粒子の間に容易に浸透するので、乾留時の石炭の膨張圧が抑制されるとともに、コークス強度が向上する。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：日本国特開2003-226879号公報
特許文献2：日本国特開2007-002052号公報
特許文献3：日本国特開2006-283008号公報
特許文献4：日本国特開平10-183136号公報
特許文献5：日本国特開平11-116970号公報
特許文献6：日本国特開2001-072982号公報
特許文献7：日本国特開昭48-071401号公報
特許文献8：日本国特開昭59-179586号公報
特許文献9：日本国特開平09-241653号公報
特許文献10：日本国特開2006-291190号公報
特許文献11：日本国特開2007-009016号公報
特許文献12：日本国特開2007-009030号公報
特許文献13：日本国特開2007-321076号公報
特許文献14：国際公開2010/073535号パンフレット

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：石炭化学と工業（三共出版（株）、昭和52年版、p. 315）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 前述したように、本発明者らが提案した液体粘結補填材（石炭系液体粘結補填材＋石油系固体粘結補填材）（特許文献14、参照）を使用すれば、溶解した石油系粘結補填材が石炭粒子の間に浸透して、乾留時の石炭の膨張圧が抑制され、コークス強度が向上する。しかし、石炭系液体粘結補填材に対する石油系固体粘結補填材の溶解量には限度があるので、コークス強度の向上にも限度がある。
- [0012] そこで、本発明は、特性の異なる粘結補填材を数種類併用する場合において、コークス強度がより一層向上する併用態様によって、高強度コークスを製造することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者らは、上記課題を解決するためには、まず、乾留過程における各種粘結補填材（石油系、石炭系）と石炭との相互作用（共炭化時の重量減少）を把握することが重要であるとの発想に至り、この相互作用を鋭意調査した。その結果、原料炭中に、石炭系粘結補填材及び石油系粘結補填材を共存させて乾留すると、乾留過程において相互作用が生じて、コークス強度がより一層向上することが判明した。
- [0014] 本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、その要旨は、以下のとおりである。
- [0015] （1）本発明の一態様に係る高強度コークスの製造方法では、900℃まで3℃／minで昇温した時の重量減少を時間で一次微分して得られる重量減少速度が最大になる温度を最大重量減少温度と定義した場合に、最大重量減少温度が400℃以上である第一の粘結補填材と、最大重量減少温度が4

0 0℃未満である第二の粘結補填材とを原料炭中に含有させたコークス原料を乾留する。

[0016] (2) 上記(1)に記載の高強度コークスの製造方法では、前記第一の粘結補填材の最大重量減少温度と前記第二の粘結補填材の最大重量減少温度との差が、5 0℃以上であってもよい。

[0017] (3) 上記(1)又は(2)に記載の高強度コークスの製造方法では、前記第一の粘結補填材と前記第二の粘結補填材との合計量が、0. 2 質量%以上であってもよい。

[0018] (4) 上記(1)又は(2)に記載の高強度コークスの製造方法では、前記第一の粘結補填材と前記第二の粘結補填材との合計量に対する前記第一の粘結補填材の比率が、質量比で、0. 1～0. 9であってもよい。

[0019] (5) 上記(1)又は(2)に記載の高強度コークスの製造方法では、前記第一の粘結補填材を、複数、原料炭中に含有させてもよい。

[0020] (6) 上記(1)又は(2)に記載の高強度コークスの製造方法では、前記第二の粘結補填材を、複数、原料炭中に含有させてもよい。

[0021] (7) 上記(1)又は(2)に記載の高強度コークスの製造方法では、前記第一の粘結補填材が石油系粘結補填材であってもよい。

[0022] (8) 上記(1)又は(2)に記載の高強度コークスの製造方法では、前記第二の粘結補填材が石炭系粘結補填材であってもよい。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、単味の粘結補填材と原料炭との混合で得られるコークス強度以上のコークス強度を有する高強度コークスを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1] 各種の石炭の重量減少曲線を示す図である。

[図2] 各種の粘結補填材の重量減少曲線を示す図である。

[図3] E炭と石炭系粘結補填材C 2とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図4] H炭と石炭系粘結補填材C 2とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重

量減少曲線を示す図である。

[図5] E炭と石炭系粘結補填材C 3とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図6] H炭と石炭系粘結補填材C 3とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図7] E炭と石炭系粘結補填材C 1とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図8] H炭と石炭系粘結補填材C 1とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図9] E炭と石炭系粘結補填材C 4とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図10] H炭と石炭系粘結補填材C 4とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図11] E炭と石炭系粘結補填材C 5とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図12] H炭と石炭系粘結補填材C 5とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図13] E炭と石油系粘結補填材P 2とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図14] H炭と石油系粘結補填材P 2とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図15] 石炭系粘結補填材C 1と石油系粘結補填材P 1とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図16] 石炭系粘結補填材C 3と石油系粘結補填材P 1とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図17] 石炭系粘結補填材C 1と石油系粘結補填材P 2とを、1 : 1の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図18] 石炭系粘結補填材C 3と石油系粘結補填材P 2とを、1 : 1の重量比

で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図19] E炭、石炭系粘結補填材 C 1、及び、石油系粘結補填材 P 2 を、2 : 1 : 1 の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図20] E炭、石炭系粘結補填材 C 1、及び、石油系粘結補填材 P 1 を、2 : 1 : 1 の重量比で混合した試料の重量減少曲線を示す図である。

[図21] 石炭系粘結補填材及び石油系粘結補填材の H / C と T m a x (°C) との関係を示す。

[図22] 原料炭に、石炭系粘結補填材 C 1 及び石油系粘結補填材 P 2 を共存させてコークスを製造した場合における粘結補填材中の石油系粘結補填材 P 2 の配合比率 (P 2 配合比率) とコークス強度 D I ¹⁵⁰₁₅ (一) との関係を示す図である。

[図23] 原料炭に、石炭系粘結補填材 C 3 及び石油系粘結補填材 P 2 を共存させてコークスを製造した場合における P 2 配合比率とコークス強度 D I ¹⁵⁰₁₅ (一) との関係を示す図である。

[図24] 原料炭に、石炭系粘結補填材 C 3 及び石油系粘結補填材 P 1 を共存させてコークスを製造した場合における粘結補填材中の石油系粘結補填材 P 1 の配合比率 (P 1 配合比率) とコークス強度 D I ¹⁵⁰₁₅ (一) との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明について、詳細に説明する。まず、乾留過程における各種粘結補填材 (石油系、石炭系) と石炭との相互作用 (共炭化時の重量減少) を明確に把握するために行った実験と、その結果とについて、以下に説明する。

[0026] 1) 石炭系粘結補填材と石炭との相互作用

(1) 表 1 に、実験に用いた石炭の性状を示す。表 2 に、実験に用いた粘結補填材の性状を示す。

[0027]

[表1]

Coal	Proximate Analysis		Ultimate Analysis (mass%, daf)				Gieseler Plastometry	Ruhr Dilatometry	Petrographic Analysis	
	Ash	VM	C	H	N	O (diff)	Log ₁₀ (Max. Fluidity/ddpm)	Total Dilatation (%)	Mean Vit. Ref. (%)	Total Inerts (vol.%)
A	9.5	17.8	83.8	4.4	0.9	1.3	0.93	31	15.3	1.55
B	10.3	19.8	81.3	4.5	1.6	2.3	1.93	36	33.7	1.36
C	10.3	22.7	80.5	4.4	1.2	3.2	1.79	34	28.3	1.31
D	10.5	20.7	81.3	4.7	1.8	1.7	2.62	122	24.5	1.35
E	8.6	24.3	82.1	4.9	1.8	2.5	3.03	153	32.5	1.20
F	9.0	25.4	81.1	4.7	1.3	3.3	2.30	80	22.0	1.27
G	9.2	30.5	78.9	5.0	1.7	4.8	2.32	14	27.2	0.85
H	9.2	36.4	76.7	5.3	1.8	6.4	2.56	44	20.1	0.74
I	9.2	38.7	77.3	5.6	1.8	5.7	3.74	108	17.7	0.72

*VM : Volatile Matter

[0028]

[表2]

区分		石炭系					石油系	
名称		C1	C2	C3	C4	C5	P1	P2
工業分析 (d.%)	VM	97.0	73.2	71.8	55.5	59.0	40.9	58.4
	Ash	0.1	0.0	0.4	0.2	0.5	0.2	0.2
元素分析 (d.%)	TS	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5	5.4	7.5
	C	92.7	91.7	91.5	94.3	94.0	86.2	83.3
	H	5.6	5.0	5.2	4.4	4.5	5.8	8.2
	N	1.0	0.8	1.1	0.9	1.0	1.4	0.3
	O	0.3	1.6	1.4	0.4	0.1	1.0	0.5
H/C (-)		0.719	0.652	0.684	0.554	0.575	0.807	1.182
溶剤分画 (%)	HI	4.2	38.9	55.6	83.5	70.6	73.5	68.6
	TI	0.0	11.2	9.3	39.8	22.0	45.1	0.0
	QI	0.0	7.6	5.1	31.0	5.3	19.8	0.0
	β (TIQS)	0.0	3.6	4.2	8.9	16.7	25.3	0.0
γ (HITS)		4.2	27.7	46.3	43.7	48.6	28.4	68.6
軟化点(°C)		-	-	-	38	83	242	176

*VM : Volatile Matter

[0029] 各種の石炭20mg（試料）を、窒素雰囲気中で、900°Cまで3°C/minで昇温し、重量（質量）の経時変化を、熱天秤を用いて測定した。測定結果（重量減少曲線、熱重量分析結果）を、図1に示す。また、各種の粘結

補填材 20 mg（試料）を、窒素雰囲気中で、900℃まで3℃/minで昇温し、熱天秤を用いて試料重量の経時変化を測定した。測定結果（重量減少曲線）を、図2に示す。

[0030] 図1に示すように、一般に、石炭の軟化溶融温度域は、400～500℃である。しかしながら、図2から、コークス強度の向上に有効な石炭系粘結補填材（図2中、石炭系粘結補填材C1、C2、C3、C4、C5）では、石炭が軟化溶融し始める400℃に達するまでの間に、重量が大きく減少し（例：石炭系粘結補填材C2：74%、石炭系粘結補填材C3：72%）、石炭の軟化溶融温度域400～500℃における重量減少は、僅か5%程度であることが解る。

[0031] 粘結性を向上させる作用を有する石炭系粘結補填材C1では、約350℃で、熱分解が完了している。一方、石油系粘結補填材（図2中、石油系粘結補填材P1、P2）では、石炭の軟化溶融温度域である400～500℃において、重量が大きく減少している。

[0032] なお、石炭の粘結性向上については、以下の2つのメカニズム（i）及び（ii）が考えられる。

（i）石炭系粘結補填材が400～500℃（石炭の軟化溶融温度範囲）で熱分解して極微量成分を放出し、この極微量成分が石炭の粘結性向上に寄与する。

（ii）石炭系粘結補填材と石炭とが加熱される過程（共炭化過程）で、石炭系粘結補填材と石炭との間で相互作用が生じ、その結果、石炭が改質されて粘結性が向上する。

以上の実験結果によれば、（i）のメカニズムよりもむしろ（ii）のメカニズムにより粘結性が向上すると考えられる。

[0033] （2）本発明者らは、石炭系粘結補填材と石炭との相互作用を把握するため、1種の石炭と1種の粘結補填材とを、重量比1：1で混合した試料20 mgを、窒素雰囲気中で、900℃まで3℃/minで昇温し、熱天秤を用いて試料重量の経時変化（減少）を測定した。なお、石炭には、E炭または

H炭を用い、石炭系粘結補填材には、石炭系粘結補填材C 1～C 5のいずれかを用いたため、10通りの試料が調製された。

[0034] 石炭と粘結補填材との共炭化過程における重量減少については、従来、実機での添加率と略同じ3～5%の添加率で粘結補填材を石炭に添加した混合物を用いて測定している。しかしながら、粘結補填材の添加率が小さいので、秤量誤差により、必ずしも、石炭と粘結補填材との相互作用を正確に評価することができない。

[0035] 本発明者らは、石炭と粘結補填材とを略1：1の重量比で混合した混合物を試料として用いて、石炭と粘結補填材との共炭化過程における重量減少を測定した。測定結果（重量減少曲線）を、図3～12に示す。なお、図3～12には、石炭単味及び粘結補填材単味についての測定結果も併せて示している。

[0036] 図3及び4は、石炭系粘結補填材C 2を用いた結果である。図5及び6は、石炭系粘結補填材C 3を用いた結果である。図7及び8は、石炭系粘結補填材C 1を用いた結果である。図9及び10は、石炭系粘結補填材C 4を用いた結果である。図11及び12は、石炭系粘結補填材C 5を用いた結果である。

[0037] 図3～12に示すように、石炭系粘結補填材C 1～C 5と石炭との混合物の共炭化過程における重量減少の実測値（“measured”で表示）は、200～450℃の温度域において、重量減少の計算値（“calc.”で表示）よりも大きかった。この重量減少の計算値は、石炭を単独で試験した場合の重量減少と粘結補填材を単独で試験した場合の重量減少との加重平均値であり、石炭と粘結補填材との相互作用（異なる原料間の相互作用）を考慮していない。以上のことから、石炭系粘結補填材が、石炭の軟化熔融前から軟化熔融初期までの温度域において、石炭と強い相互作用を起こしていることが分かる。

[0038] なお、粘結性（表1中の最高流動度（Max. Fluidity）及びTotal Dilatation）が高いE炭では、H炭と比較すると、実

測値と計算値との差が大きい。このことは、粘結性の高い石炭が、粘結補填材と強く相互作用を起こすことを意味している。

[0039] 2) 石油系粘結補填材と石炭との相互作用

本発明者らは、次に、石油系粘結補填材と石炭との相互作用を把握するため、石炭（E炭又はH炭）と石油系粘結補填材P2とを、重量比1：1で混合した試料20mgを、窒素雰囲気中で、900℃まで3℃/minで昇温し、熱天秤を用いて重量の経時変化を測定した。測定結果（重量減少曲線）を、図13及び14に示す。なお、図13及び14には、石炭単味及び粘結補填材単味についての測定結果も併せて示している。

[0040] 図13及び14から、400℃未満の温度域での石油系粘結補填材P2と石炭との相互作用がほとんどなく、石炭の軟化溶融温度域である400～500℃での試料の重量減少が大きいことが解る。このことは、石炭が軟化溶融する過程で、石油系粘結補填材P2が、直接、石炭に作用するか、又は、ガス発生材として作用して、石炭の粘結性の向上に寄与していることを意味している。

[0041] 本発明者らは、以上の実験結果から、次の知見を得るに至った。

[0042] (x) 石炭系粘結補填材と石炭混合物との共炭化時における重量減少の実測値は、200～450℃の温度域で計算値より大きくなる。このことは、石炭の軟化溶融前から軟化溶融初期までの温度域において、石炭系粘結補填材と石炭との相互作用が生じることを意味している。

[0043] (y) 400℃未満の温度域では、石油系粘結補填材と石炭との相互作用はほとんどないが、石炭の軟化溶融温度域である400～500℃では、石油系粘結補填材が、石炭に対し何らかの作用を及ぼしている。このことは、石炭の軟化溶融開始後の温度域において、石油系粘結補填材と石炭との相互作用が生じることを意味している。

[0044] (z) 石炭の軟化溶融開始温度を400℃と仮定すると、粘結補填材を、
(z1) 400℃未満の温度域で、石炭と相互作用する石炭系粘結補填材と、
(z2) 400℃未満の温度域で、石炭と相互作用しないが、400℃以

上の温度域で、石炭と強く相互作用する石油系粘結補填材と、に区分することができる。

[0045] 本発明者らは、上記知見に基づいて、石炭系粘結補填材と石油系粘結補填材とを併用すれば、両者の相互作用が重畳して、コークス強度がより向上すると考え、次の実験を行った。

[0046] まず、石炭系粘結補填材と石油系粘結補填材とを混合した粘結補填材（混合粘結補填材）の、共炭化過程における重量の経時的変化（重量減少）を、次のように測定した。

[0047] 石炭系粘結補填材 C 1 又は C 3 と石油系粘結補填材 P 1 又は P 2 とを、重量比 1 : 1 で混合した試料 20 mg を、窒素雰囲気中で、900℃まで 3℃/min で昇温し、熱天秤を用いて試料重量の経時変化（重量減少）を測定した。測定結果（重量減少曲線）を、図 15～18 に示す。なお、図 15～18 には、石炭単味及び粘結補填材単味についての重量の経時変化も併せて示している。

[0048] 図 15～18 から、石炭系粘結補填材と石油系粘結補填材との混合物の、共炭化過程における重量減少の実測値（“measured”で表示）は、200～450℃の温度域で、重量減少の計算値（“calc.”で表示）より大きいことが解る。

[0049] このことは、石炭系粘結補填材と、石炭の軟化溶融前に石炭と相互作用しない石油系粘結補填材とを混合した粘結補填材（混合粘結補填材）が、石炭の軟化溶融前から軟化溶融初期までの温度域において、石炭と強く相互作用することを意味している。

[0050] 即ち、混合粘結補填材の共炭化過程においては、石炭系粘結補填材と石油系粘結補填材とが、同時に石炭に作用し、両者の作用効果を重畳した作用効果以上の作用効果が発現していると説明することができる。

[0051] 本発明者らは、石炭系粘結補填材と石油系粘結補填材との混合粘結補填材の相乗効果を確認する実験を、次のように行った。

[0052] E 炭、石炭系粘結補填材 C 1、及び、石油系粘結補填材 P 2 を、重量比 2

： 1 : 1 で混合した試料、及び、E 炭、石炭系粘結補填材 C 1、及び、石油系粘結補填材 P 1 を、同じく、重量比 2 : 1 : 1 で混合した試料を調製した。各試料 20 mg を、窒素雰囲気中で、900℃まで 3℃/min で昇温し、熱天秤を用いて試料重量の経時変化（重量減少）を測定した。測定結果（重量減少曲線）を、図 19 及び 20 に示す。なお、図 19 及び 20 には、石炭単味の重量減少と混合粘結補填材単味の重量の経時変化（重量減少）とを併せて示している。

[0053] 図 19 及び 20 から、E 炭、石炭系粘結補填材 C 1、及び、石油系粘結補填材 P 1、P 2 を混合した試料においては、共炭化時の重量減少の実測値（“measured”で表示）は、三成分単独の重量減少の実測値より求めた重量減少の計算値（“calc.”で表示）よりも大きいことが解る。

[0054] 結局、図 19 及び 20 から、石炭に、400℃未満で石炭と相互作用する石炭系粘結補填材、及び、400℃未満で石炭と相互作用せず、400℃以上で石炭と相互作用する石油系粘結補填材を混合して共炭化を行うと、共炭化の過程で、石炭の軟化溶融前から軟化溶融初期までの温度域（200～400℃）において、上記 3 種の原料（石炭及び 2 種の粘結補填材）による強力な相乗相互作用が発現し、乾留時の膨張圧がより抑制され、コークス強度が顕著に向上する。この点が、本発明の基礎をなす知見である。

[0055] ここまで、粘結補填材を、発生源に基づき、石炭系と石油系とに区分してきたが、石炭との相互作用という化学的現象を具体的に示す指標は、粘結補填材の共炭化過程における重量の経時変化（減少）である。

[0056] 各種の粘結補填材については、熱天秤を用い、所定重量（5～20 mg）の試料を、窒素中で、900℃まで 3℃/min で昇温した時の重量の経時変化（減少）を測定した。本発明では、重量減少曲線を時間で一次微分して得られる重量減少速度曲線において、重量減少速度が最大になる温度を、最大重量減少温度（ T_{max} （℃））と定義し、この T_{max} （℃）により粘結補填材を区分する。この理由は、次の通りである。

[0057] 図 21 に、石炭系粘結補填材及び石油系粘結補填材の H/C（炭素に対す

る水素の原子数比)と T_{max} (°C) (最大重量減少温度)との関係を示す。図21において、黒塗りの四角が石炭系粘結補填材であり、白抜きの四角が石油系粘結補填材である。図21から、400°Cを境界温度として、粘結補填材が明確に区分されていることが解る。なお、この図21に使用した T_{max} (°C)が400°C以上の石油系粘結補填材の H/C は、2未満であり、 T_{max} (°C)が400°C未満の石炭系粘結補填材の H/C は、1未満であった。

[0058] そこで、本発明では、基本思想として、最大重量減少温度が400°C以上の粘結補填材 (第一の粘結補填材) と、最大重量減少温度が400°C未満の粘結補填材 (第二の粘結補填材) とが共存する原料炭を乾留する。

[0059] 本発明において、最大重量減少温度が400°C以上の粘結補填材と、最大重量減少温度が400°C未満の粘結補填材とが、原料炭中に共存していることが重要であり、これら粘結補填材の共存形態は、特に限定されない。

[0060] 石炭に、最大重量減少温度が400°C以上の粘結補填材、及び、最大重量減少温度が400°C未満の粘結補填材を、順次混合してもよい。また、石炭、最大重量減少温度が400°C以上の粘結補填材、及び、最大重量減少温度が400°C未満の粘結補填材を、同時に混合してもよい。

[0061] また、最大重量減少温度が400°C以上の粘結補填材と最大重量減少温度が400°C未満の粘結補填材とを混合して、混合粘結補填材を製造し、この混合粘結補填材を、石炭に混合してもよい。

[0062] 本発明者らは、本発明の効果 (コークス強度の向上) を確認するため、次の試験を行った。

[0063] (試験1)

C炭50%とH炭50% (表1、参照) とからなる、3mm以下 (−3mm) の粒子が85%を占める原料炭に、次の粘結補填材 (粘結補填材aまたはb) を3%共存させ、嵩密度0.85で乾留してコークスを製造し、コークス強度 DI^{150}_{15} (−) (以下では、 DI と記載することもある) を測定した。

[0064] 粘結補填材 a (C 1 - P 2 混合物) は、石炭系粘結補填材 C 1 と石油系粘結補填材 P 2 とを混合した粘結補填材である。また、粘結補填材 b (C 3 - P 2 混合物) は、石炭系粘結補填材 C 3 と石油系粘結補填材 P 2 とを混合した粘結補填材である。これらの粘結補填材には、- 3 mm の粒子が 100% を占める粉碎品を使用した。

[0065] 測定結果を、図 2 2 及び 2 3 に示す。縦軸には、石炭に粘結補填材を加えて製造したコークスの D I と、石炭に粘結補填材を加えないで製造したコークスの D I との差 (D I 向上代) を示している。図 2 2 及び 2 3 には、石炭系粘結補填材 C 1、C 3 及び石油系粘結補填材 P 2 を、それぞれ単独で配合した場合におけるコークス強度の D I 向上代も示している。

[0066] 図 2 2 及び 2 3 から、原料炭に、上記粘結補填材を 3% 共存させて乾留すると、コークス強度が著しく向上することが解る。

[0067] (試験 2)

C 炭 50% と H 炭 50% (表 1、参照) とからなる、- 3 mm の粒子が 85% を占める原料炭に、次の粘結補填材 c を 3% 共存させ、嵩密度 0.85 で乾留してコークスを製造し、コークス強度 $D I^{150}_{15}$ (一) を測定した。

粘結補填材 c (C 3 - P 1 混合物) は、石炭系粘結補填材 C 3 と石油系粘結補填材 P 1 とを混合した粘結補填材である。

[0068] 測定結果を、図 2 4 に示す。縦軸には、石炭に粘結補填材を加えて製造したコークスの D I と、石炭に粘結補填材を加えないで製造したコークスの D I との差 (D I 向上代) を示している。図 2 4 には、石炭系粘結補填材 C 3、及び、石油系粘結補填材 P 1 を、それぞれ単独で配合した場合におけるコークス強度 D I の向上代も示している。

[0069] 図 2 4 から、原料炭に、上記粘結補填材を 3% 共存させて乾留すると、コークス強度が著しく向上することが解る。

[0070] したがって、本発明の一実施形態に係る高強度コークスの製造方法では、最大重量減少温度が 400℃ 以上である粘結補填材 (第一の粘結補填材) と、最大重量減少温度が 400℃ 未満である粘結補填材 (第二の粘結補填材)

とを原料炭中に含有させたコークス原料を乾留する。なお、上述したように、試料（粘結補填材）を 900°C まで $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温した時の重量減少（重量減少曲線）を時間で一次微分して得られる重量減少速度（重量減少速度曲線における重量減少速度）が最大になる温度を最大重量減少温度と定義している。

次に、本発明の好ましい実施形態について、説明する。

- [0071] 最大重量減少温度が 400°C 以上の粘結補填材と、最大重量減少温度が 400°C 未満の粘結補填材とを使用すれば、これら2種の粘結補填材の最大重量減少温度が近接した場合であっても、コークス強度が相乗的に向上する。しかしながら、最大重量減少温度が 400°C 以上の粘結補填材と、最大重量減少温度が 400°C 未満の粘結補填材とは、基本的に、異なる特性を有するので、コークス強度を著しく高める場合には、これらの粘結補填材の最大重量減少温度の差 ΔT が、 50°C 以上であることが好ましい。なお、この最大重量減少温度の差 ΔT の上限は、特に制限されないが、粘結補填材の特性を考慮すると、例えば、 300°C であってもよい。ここで、最大重量減少温度が 400°C 以上の粘結補填材の最大重量減少温度を T_{pmax} 、最大重量減少温度が 400°C 未満の粘結補填材の最大重量減少温度を T_{cmax} と定義した場合に、最大重量減少温度の差 ΔT は、下記（1）式で表すことができる。

$$\Delta T = T_{pmax} - T_{cmax} \quad \cdots (1)$$

- [0072] 最大重量減少温度が 400°C 以上の粘結補填材を、複数（複数種類）、原料炭中に配合してもよい。また、最大重量減少温度が 400°C 未満の粘結補填材を、複数（複数種類）、原料炭中に配合してもよい。
- [0073] 最大重量減少温度が 400°C 以上の粘結補填材（第一の粘結補填材）と最大重量減少温度が 400°C 未満の粘結補填材（第二の粘結補填材）とを、合計量で0.2質量%以上、原料炭中に含有させることが好ましい。粘結補填材の合計量が0.2%未満であると、粘結補填材の相互作用が小さい。コークス原料全体に対する粘結補填材の合計量が0.2質量%以上であれば、相

乗的なコークス強度の向上を十分に期待できる。

[0074] 粘結補填材の合計量の上限は、コークス強度の向上の点から、特に限定する必要はない。しかしながら、現在、粘結補填材の添加率が高すぎると、（a）コークス炉の炭化室炉壁へ付着するカーボン量の増加、（b）コークス歩留の低下等の操業上、生産上の課題が生じることがある。そのため、粘結補填材の合計量の上限は、10%であることが好ましい。

[0075] 最大重量減少温度が400℃以上の粘結補填材の存在量と最大重量減少温度が400℃未満の粘結補填材の存在量とが、質量比で、1：9～9：1であることが好ましい。すなわち、これら粘結補填材の合計量に対する最大重量減少温度が400℃以上の粘結補填材の比率が、質量比で、0.1～0.9であることが好ましい。

また、粘結補填材の粘結性を十分に発揮するためには、最大重量減少温度が400℃以上の粘結補填材のH/Cが0超かつ2未満であることが好ましく、400℃未満の粘結補填材のH/Cが0超かつ1未満であることが好ましい。

実施例

[0076] 次に、本発明の実施例について説明する。実施例での条件は、本発明の実施可能性及び効果を確認するために採用した一条件例であり、本発明は、この一条件例に限定されない。本発明は、本発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。

[0077] （実施例）

表3に示す条件のコークス原料（原料炭及び粘結補填材）を、炉温1250℃の炉内で乾留時間18.5時間の条件で加熱して、コークスを製造し、JIS K 2151によりコークス強度 DI^{150}_{15} （一）を測定した。測定結果を、表3に併せて示す。実施例のコークス強度 DI^{150}_{15} （一）は、比較例のコークス強度 DI^{150}_{15} （一）に比べ、著しく高いことが解る（比較例1、2と実施例1～3との比較、比較例3、4と実施例4～6との比較、比較例5、6と実施例7～9との比較、比較例7、8と実施例10～14との比

較、比較例 8、10 と実施例 15 との比較)。

[0078] [表3]

	原料炭	粘結補填材(対石炭添加率)		コークス強度 DI ¹⁵⁰ ₁₅ (-)
		最大重量減少 温度400℃未満	最大重量減少 温度400℃以上	
比較例1	C 50%, H 50%	C1 3.0%		84.6
実施例1	C 50%, H 50%	C1 2.1%	P2 0.9%	86.0
実施例2	C 50%, H 50%	C1 1.5%	P2 1.5%	85.9
実施例3	C 50%, H 50%	C1 0.9%	P2 2.1%	85.6
比較例2	C 50%, H 50%		P2 3.0%	84.8
比較例3	C 50%, H 50%	C3 3.0%		85.4
実施例4	C 50%, H 50%	C3 2.1%	P2 0.9%	86.2
実施例5	C 50%, H 50%	C3 1.5%	P2 1.5%	86.1
実施例6	C 50%, H 50%	C3 0.9%	P2 2.1%	85.8
比較例4	C 50%, H 50%		P2 3.0%	84.8
比較例5	B 50%, H 50%	C2 3.0%		85.3
実施例7	B 50%, H 50%	C2 2.1%	P1 0.9%	85.7
実施例8	B 50%, H 50%	C2 1.5%	P1 1.5%	85.9
実施例9	B 50%, H 50%	C2 0.9%	P1 2.1%	85.8
比較例6	B 50%, H 50%		P1 3.0%	84.5
比較例7	B 50%, H 50%	C2 5.0%		85.6
実施例10	B 50%, H 50%	C2 4.5%	P1 0.5%	85.9
実施例11	B 50%, H 50%	C2 4.0%	P1 1.0%	86.3
実施例12	B 50%, H 50%	C2 2.0%	P1 2.0%	86.4
実施例13	B 50%, H 50%	C2 1.0%	P1 4.0%	86.0
実施例14	B 50%, H 50%	C2 0.5%	P1 4.5%	85.3
比較例8	B 50%, H 50%		P1 5.0%	84.6
比較例9	B 50%, H 50%	C2 1.0%		84.3
実施例15	B 50%, H 50%	C2 0.5%	P1 0.5%	85.0
比較例10	B 50%, H 50%		P1 1.0%	84.0

*表中の%は、質量百分率を示す。

産業上の利用可能性

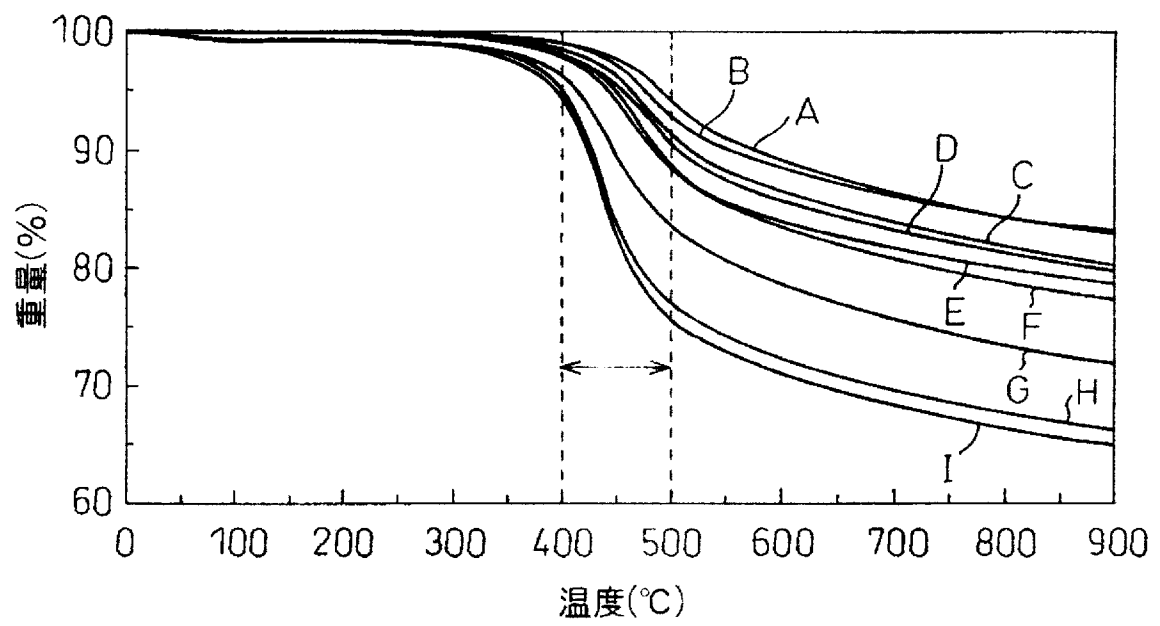
[0079] 前述したように、本発明によれば、単味の粘結補填材と原料炭との混合で得られるコークス強度以上のコークス強度を有する高強度コークスを製造することができる。よって、本発明は、コークス製造産業において利用可能性

が高い。

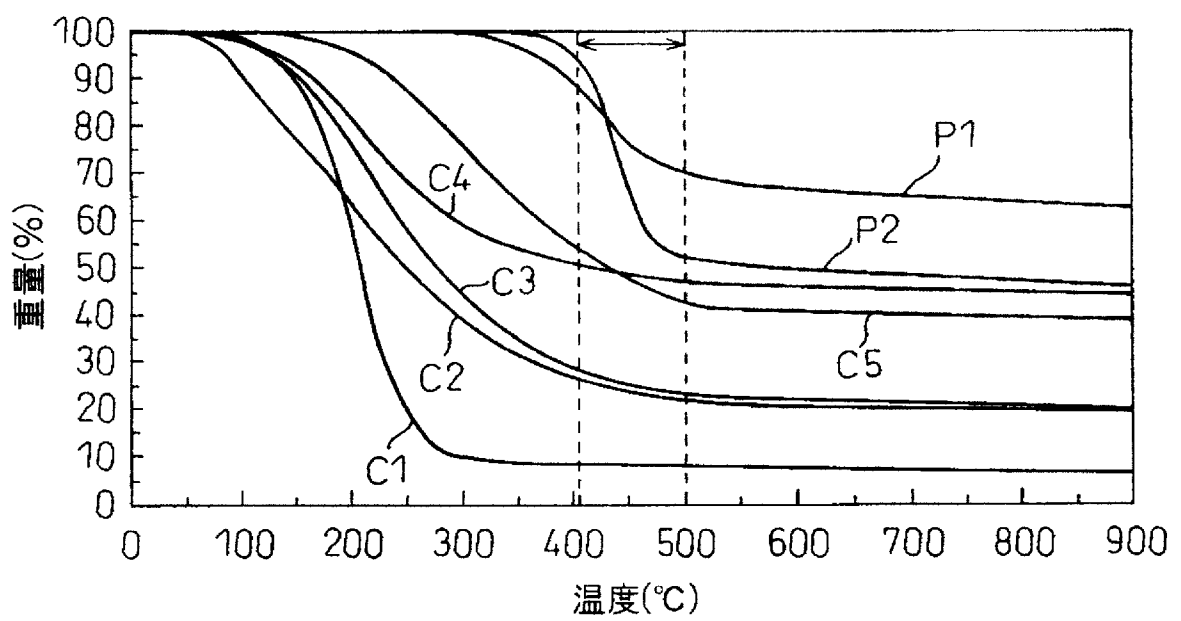
請求の範囲

- [請求項1] 900℃まで3℃/minで昇温した時の重量減少を時間で一次微分して得られる重量減少速度が最大になる温度を最大重量減少温度と定義した場合に、最大重量減少温度が400℃以上である第一の粘結補填材と、最大重量減少温度が400℃未満である第二の粘結補填材とを原料炭中に含有させたコークス原料を乾留することを特徴とする高強度コークスの製造方法。
- [請求項2] 前記第一の粘結補填材の最大重量減少温度と前記第二の粘結補填材の最大重量減少温度との差が、50℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の高強度コークスの製造方法。
- [請求項3] 前記第一の粘結補填材と前記第二の粘結補填材との合計量が、0.2質量%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の高強度コークスの製造方法。
- [請求項4] 前記第一の粘結補填材と前記第二の粘結補填材との合計量に対する前記第一の粘結補填材の比率が、質量比で、0.1～0.9であることを特徴とする請求項1又は2に記載の高強度コークスの製造方法。
- [請求項5] 前記第一の粘結補填材を、複数、原料炭中に含有させることを特徴とする請求項1又は2に記載の高強度コークスの製造方法。
- [請求項6] 前記第二の粘結補填材を、複数、原料炭中に含有させることを特徴とする請求項1又は2に記載の高強度コークスの製造方法。
- [請求項7] 前記第一の粘結補填材が石油系粘結補填材であることを特徴とする請求項1又は2に記載の高強度コークスの製造方法。
- [請求項8] 前記第二の粘結補填材が石炭系粘結補填材であることを特徴とする請求項1又は2に記載の高強度コークスの製造方法。

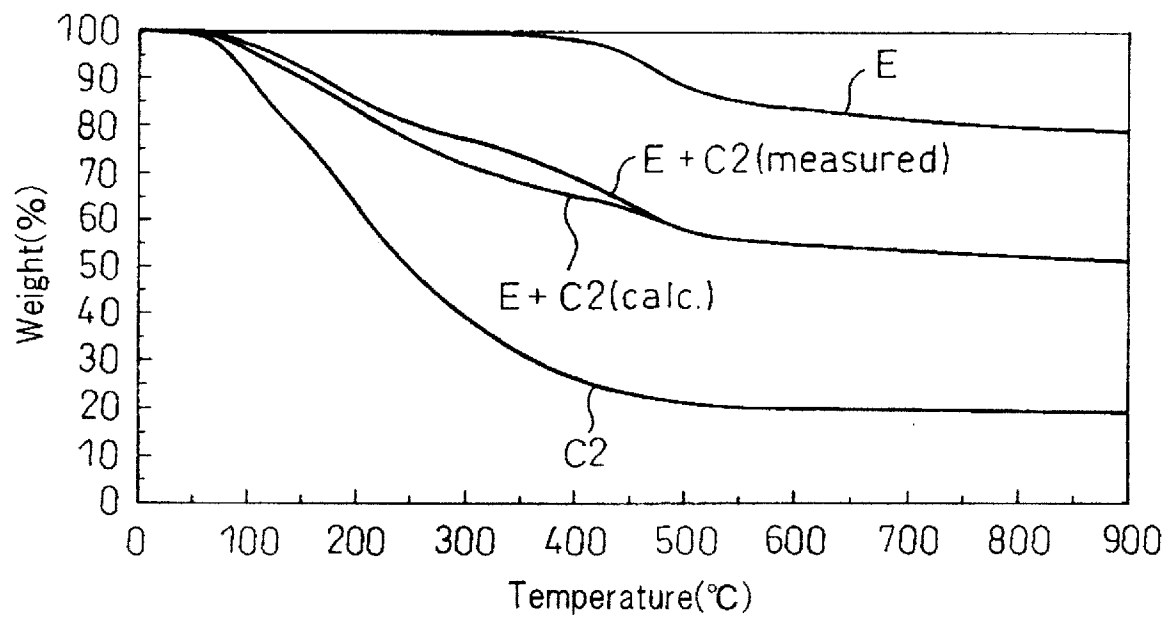
[図1]



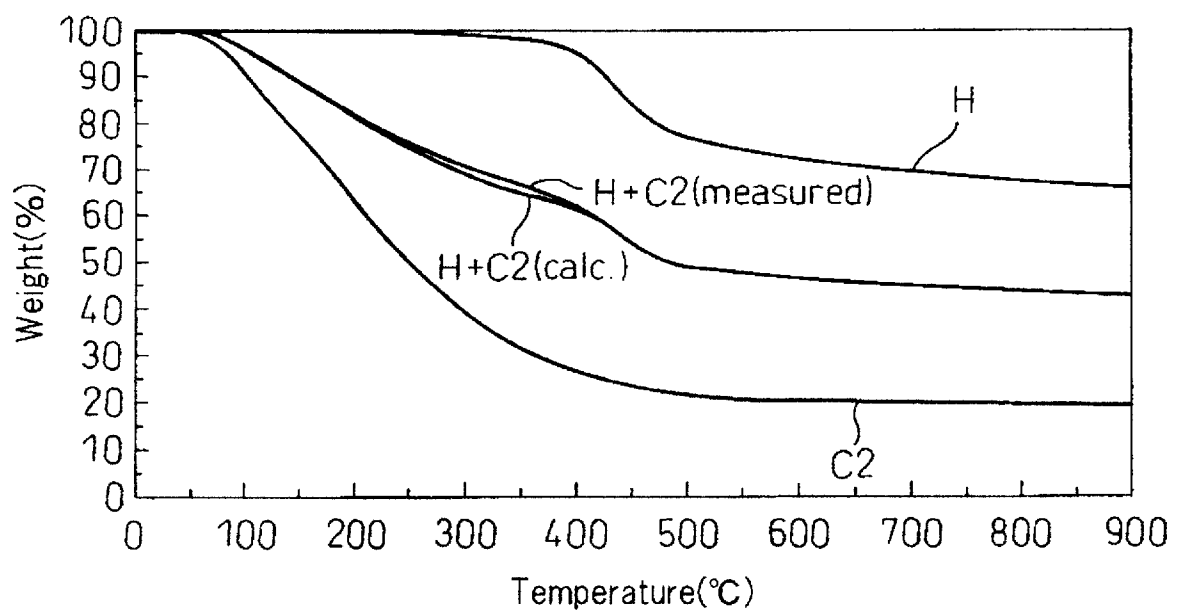
[図2]



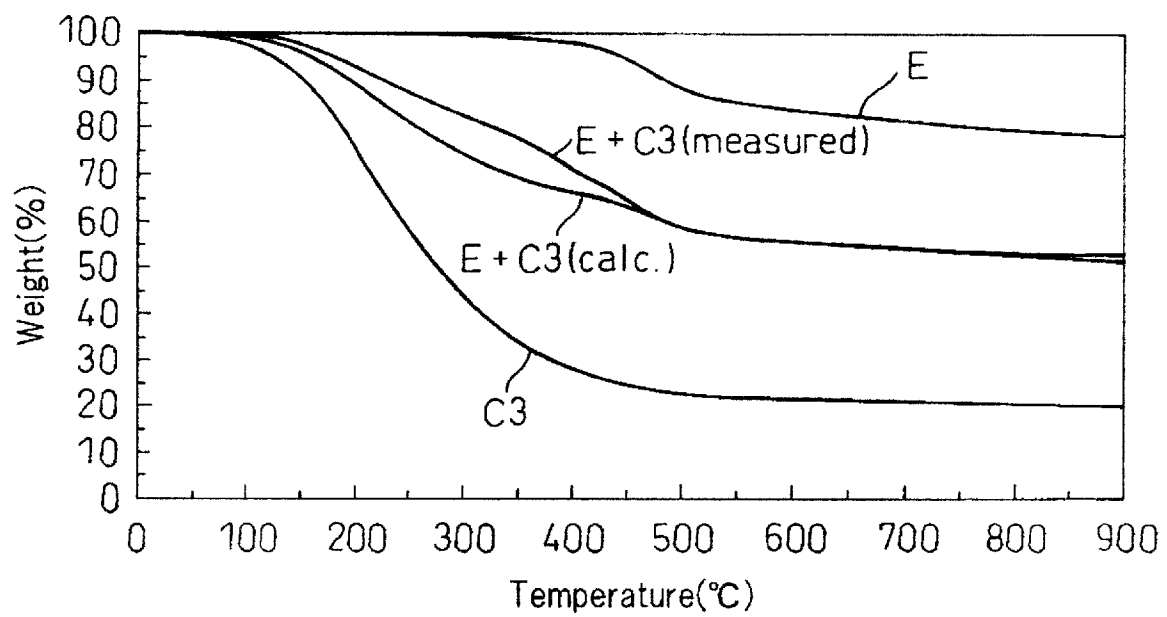
[図3]



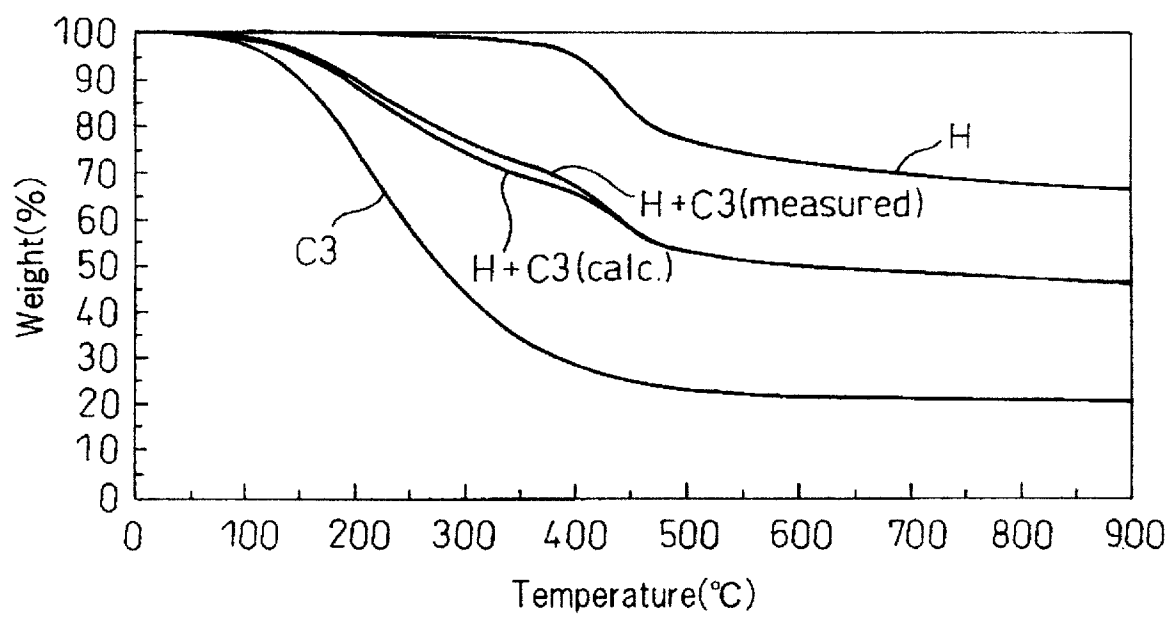
[図4]



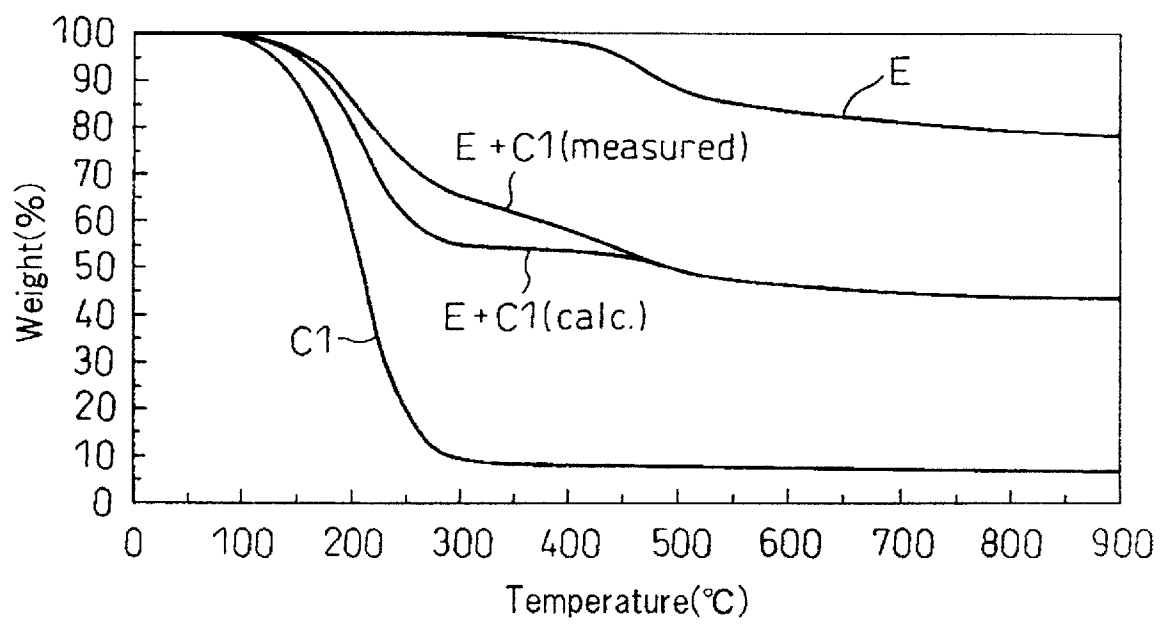
[図5]



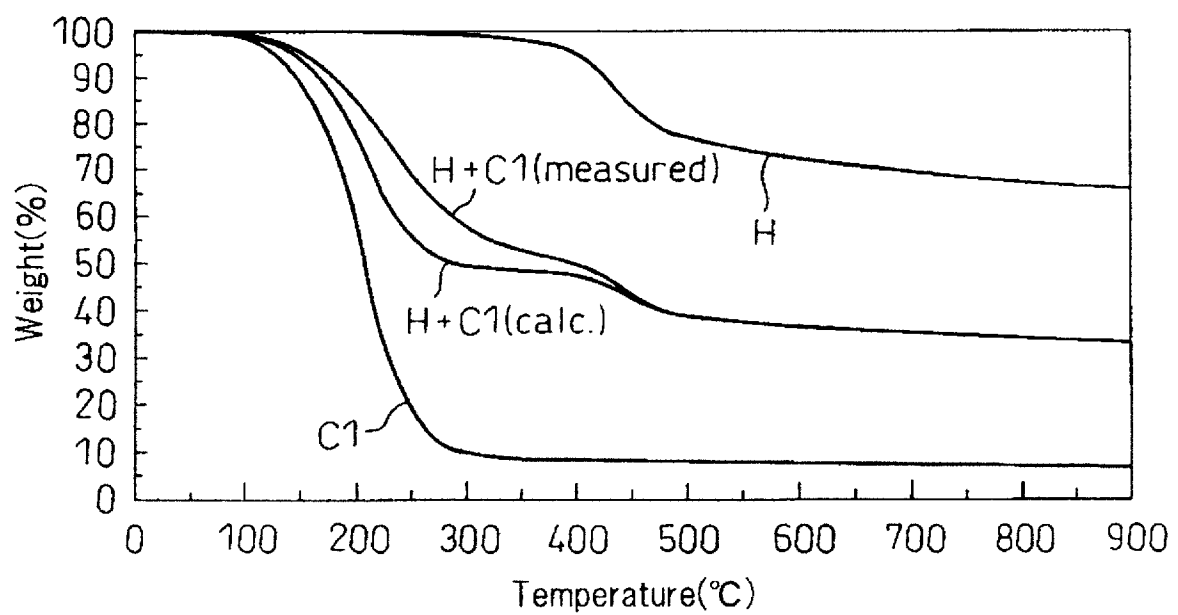
[図6]



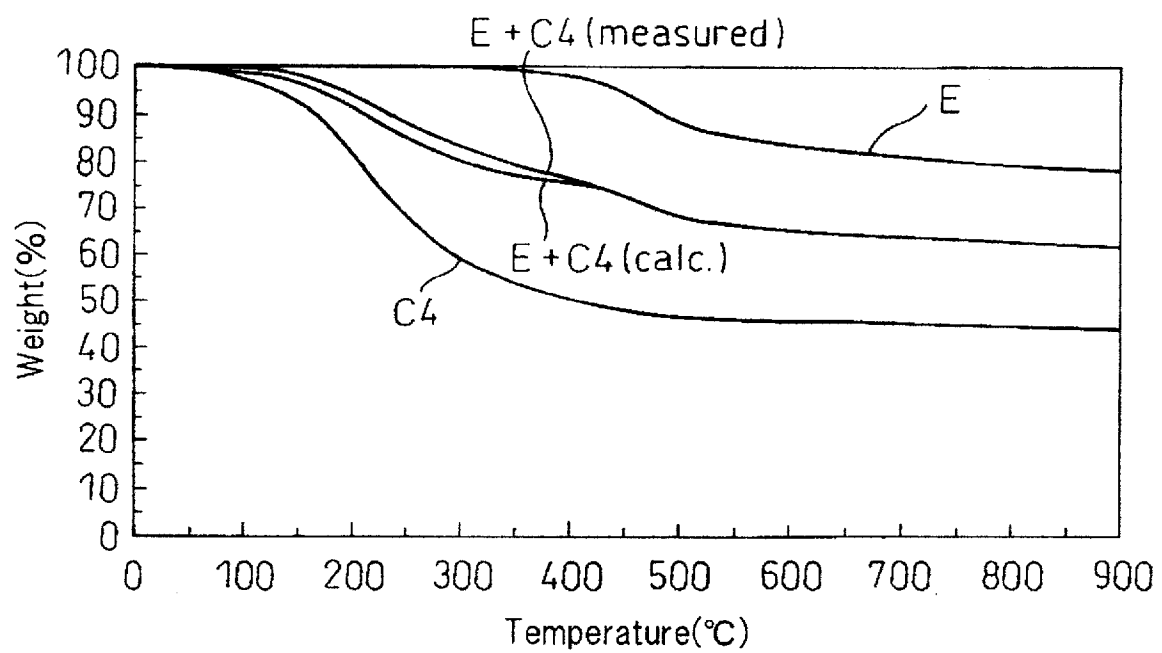
[図7]



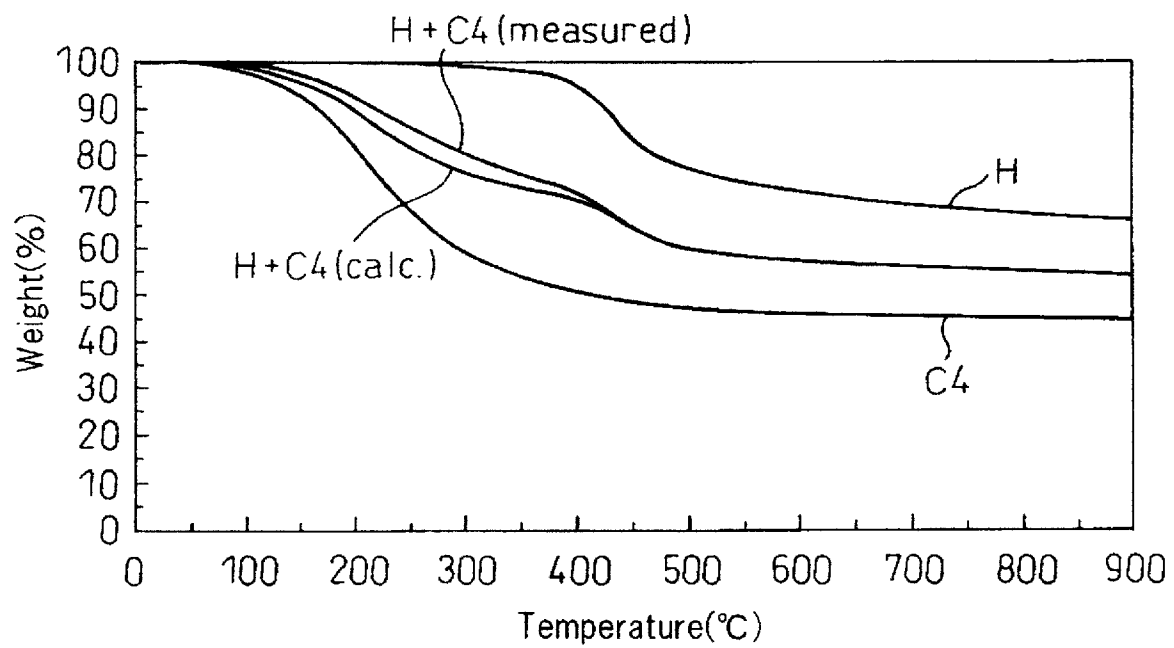
[図8]



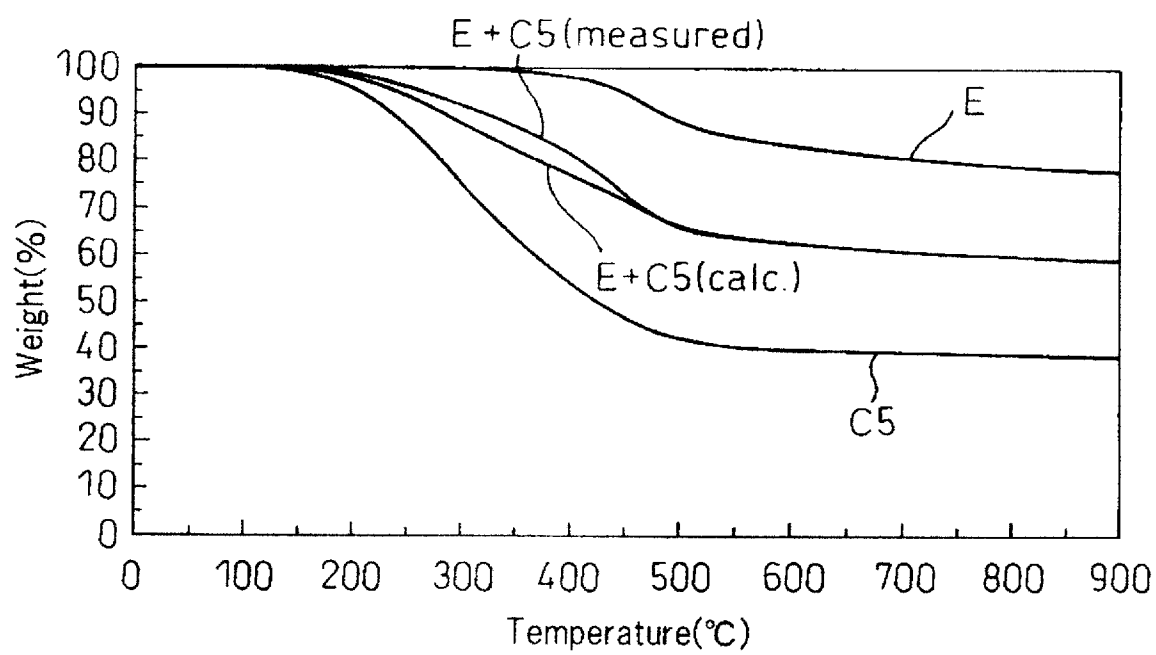
[図9]



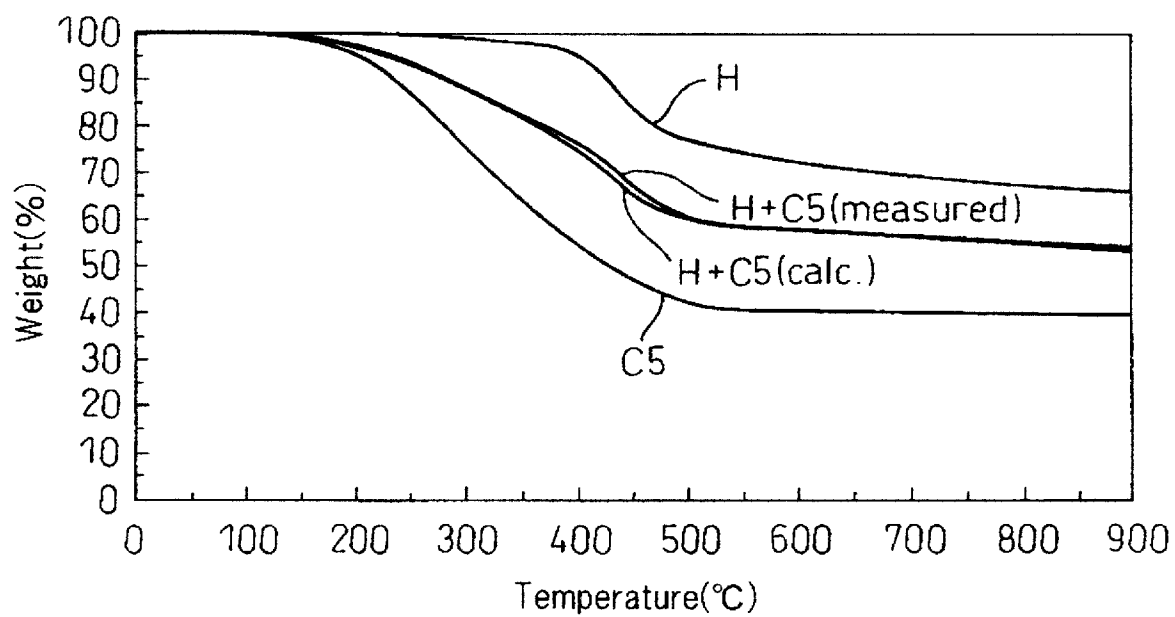
[図10]



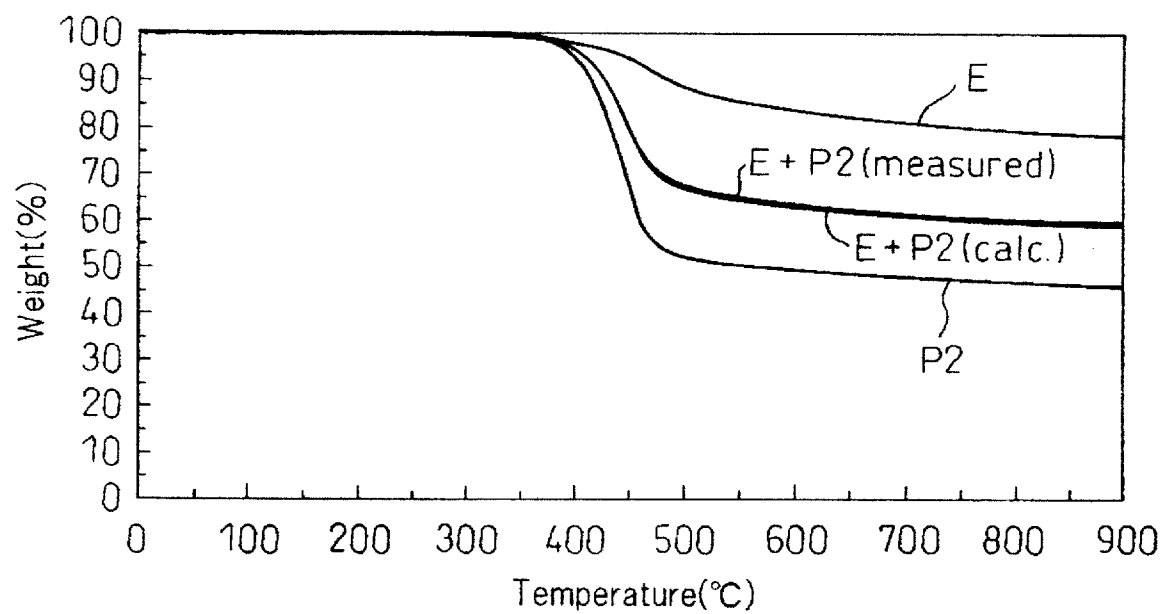
[図11]



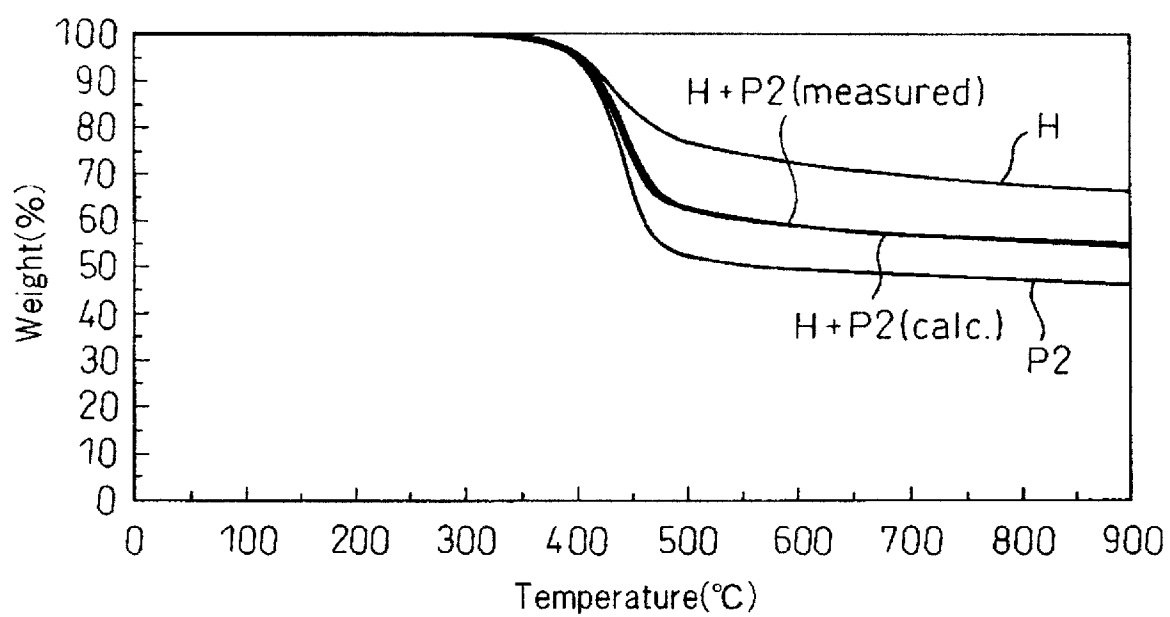
[図12]



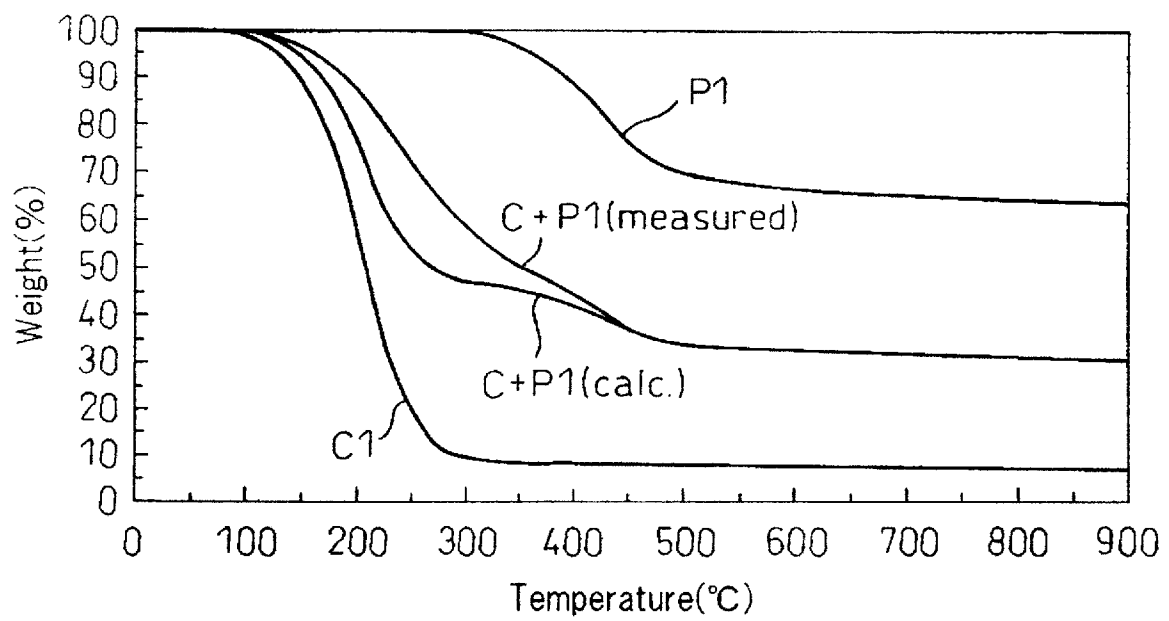
[図13]



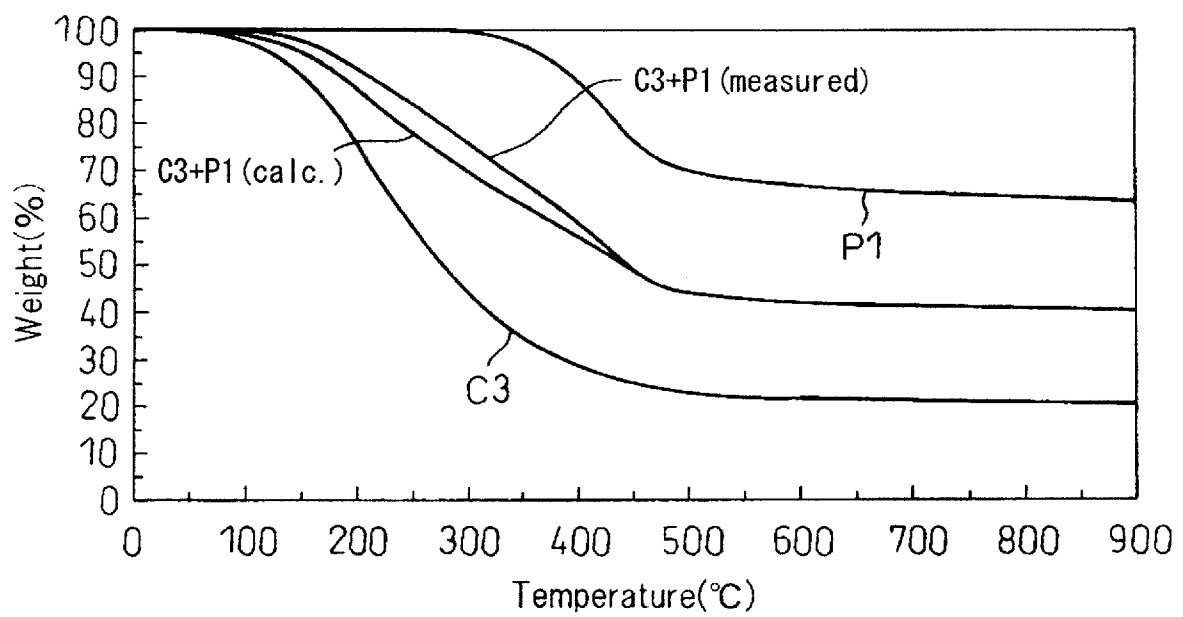
[図14]



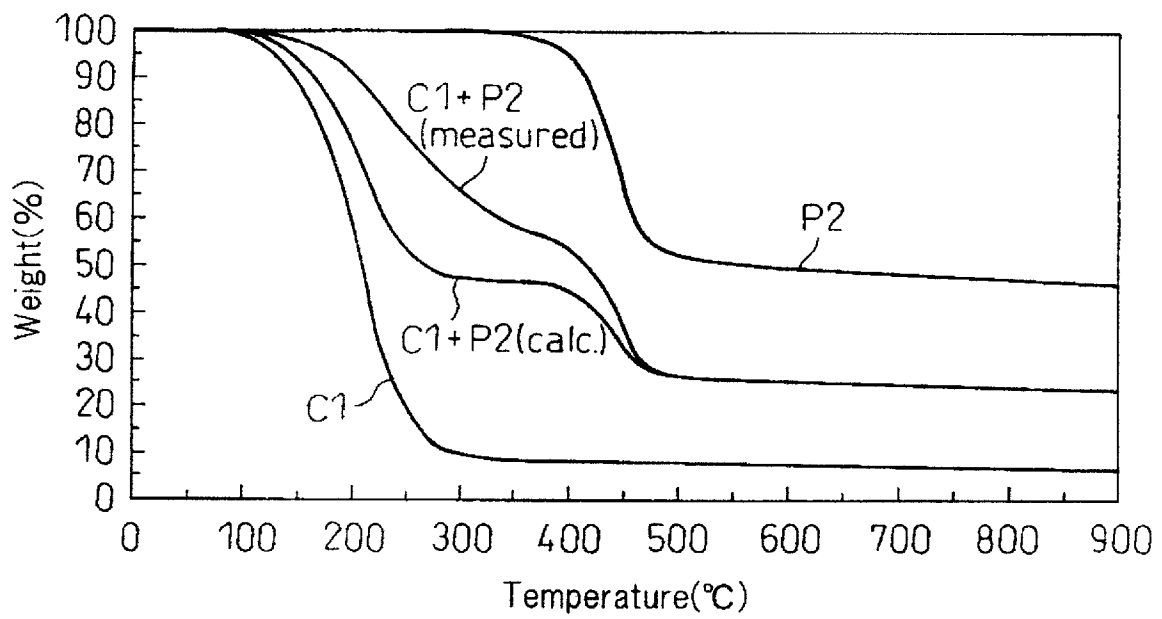
[図15]



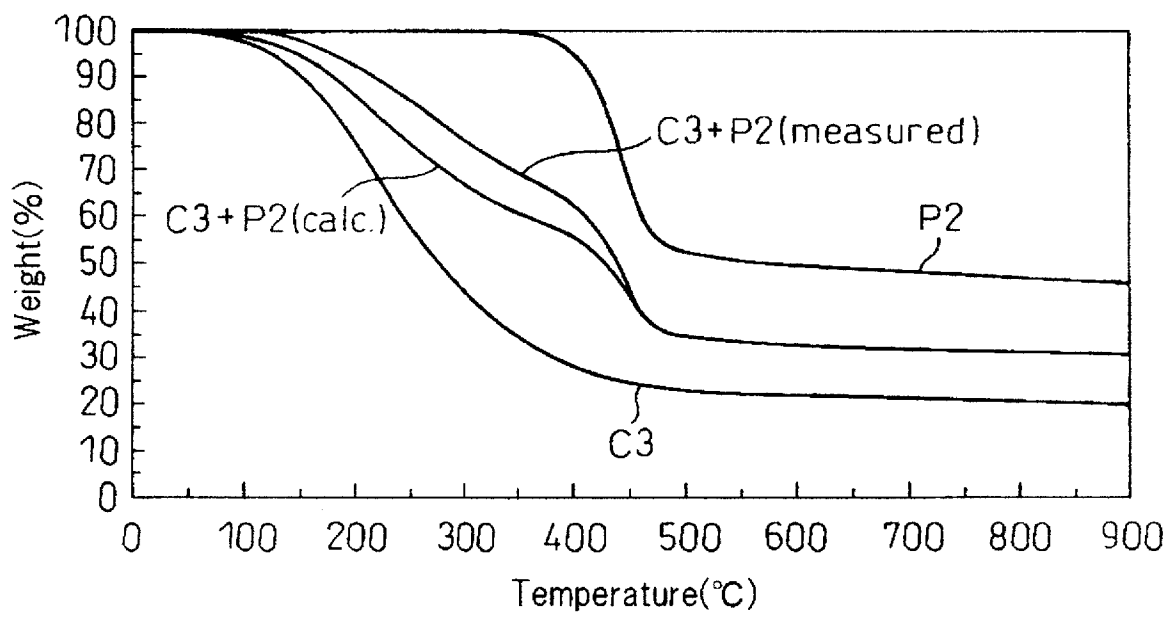
[図16]



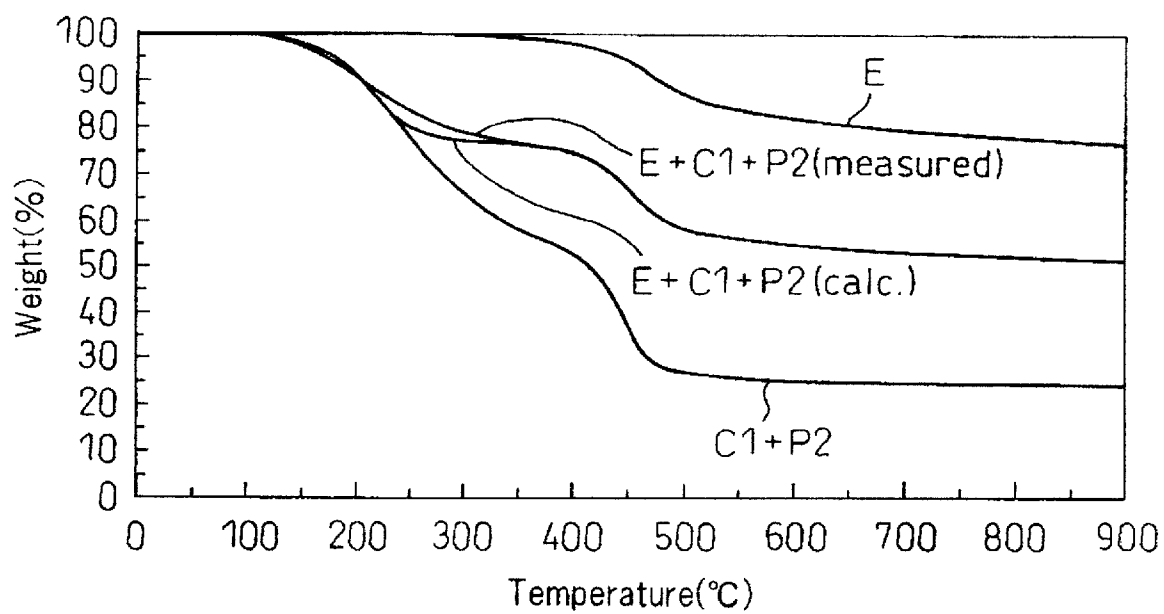
[図17]



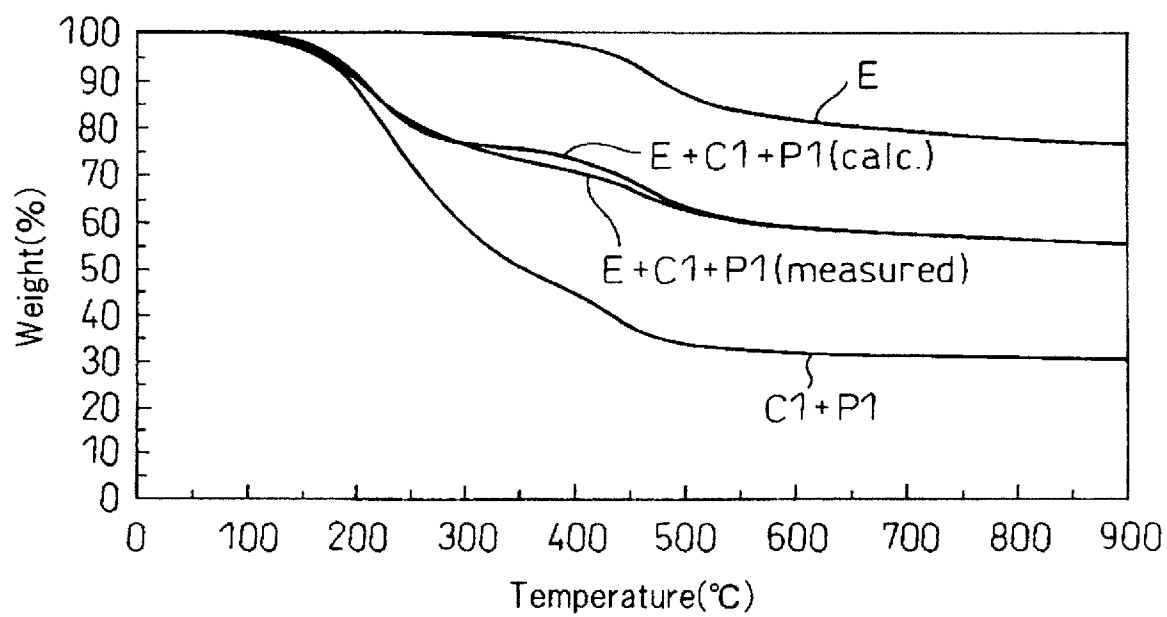
[図18]



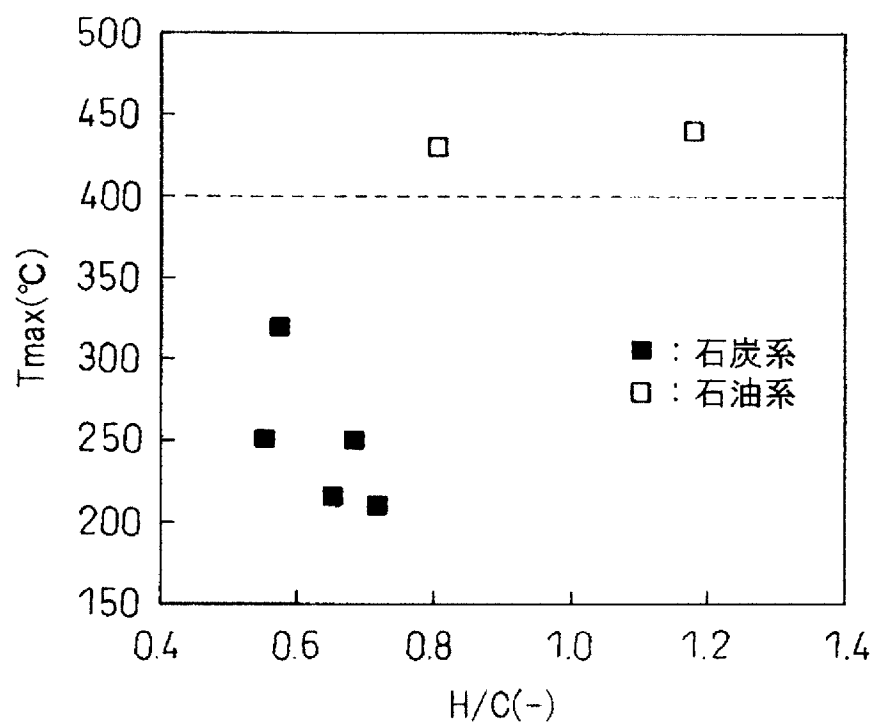
[図19]



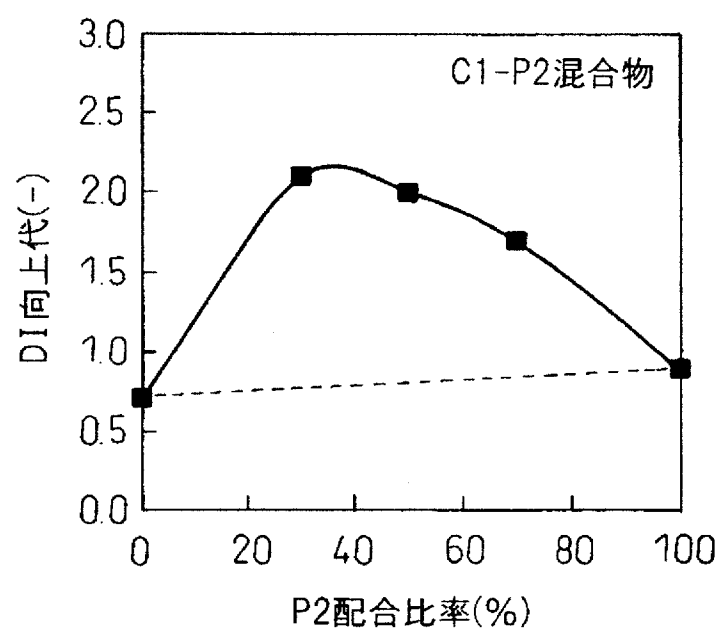
[図20]



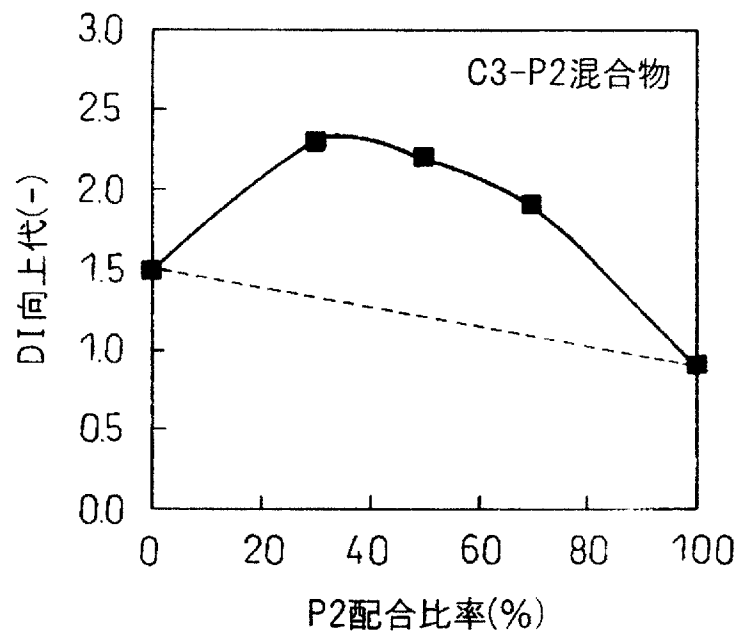
[図21]



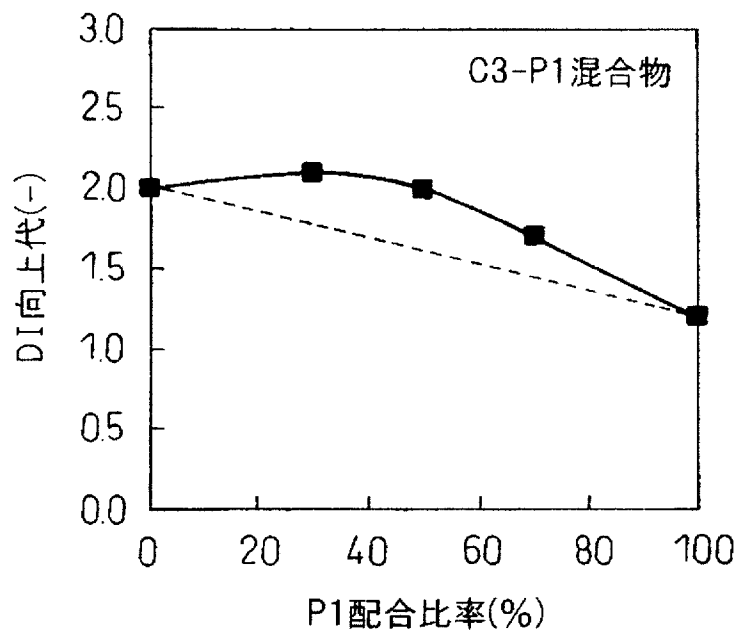
[図22]



[図23]



[図24]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10B57/04(2006.01)i, C10B57/06(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)

C10B57/04, C10B57/06

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X	JP 52-12201 B2 (Sumikin Chemical Co., Ltd.), 05 April 1977 (05.04.1977), example 2 & JP 48-1001 A	1-8
X	JP 52-3402 B2 (Sumikin Chemical Co., Ltd.), 27 January 1977 (27.01.1977), entire text & JP 49-1601 A	1-8
X	JP 54-41601 B2 (Sumikin Chemical Co., Ltd.), 10 December 1979 (10.12.1979), examples & JP 52-60804 A & US 4073625 A & GB 1545267 A & DE 2643636 A & FR 2331611 A & NL 7610728 A & AU 1814976 A & CA 1069696 A	1-8

☒ 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
28 March, 2011 (28.03.11)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2011 (05.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054122

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 57-20359 B2 (Keihan Rentan Kogyo Co., Ltd.), 28 April 1982 (28.04.1982), entire text & JP 51-122101 A	1-8
X	JP 51-147503 A (Sumikin Chemical Co., Ltd.), 17 December 1976 (17.12.1976), entire text (Family: none)	1-8
X	JP 53-16004 A (Nittetsu Chemical Industrial Co., Ltd.), 14 February 1978 (14.02.1978), entire text (Family: none)	1-8
X	JP 56-118486 A (Kashima Oil Co., Ltd.), 17 September 1981 (17.09.1981), entire text (Family: none)	1-8
P,X	WO 2010/116722 A1 (Nippon Steel Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10B57/04(2006.01)i, C10B57/06(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. C10B57/04, C10B57/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X	JP 52-12201 B2 (住金化工株式会社) 1977.04.05, 実施例 2 & JP 48-1001 A	1 - 8
X	JP 52-3402 B2 (住金化工株式会社) 1977.01.27, 全文 & JP 49-1601 A	1 - 8
X	JP 54-41601 B2 (住金化工株式会社) 1979.12.10, 実施例 & JP 52-60804 A & US 4073625 A & GB 1545267 A & DE 2643636 A & FR 2331611 A & NL 7610728 A & AU 1814976 A & CA 1069696 A	1 - 8

☒ 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

2 8 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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

9 2 6 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

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 57-20359 B2 (京阪煉炭工業株式会社) 1982.04.28, 全文 & JP 51-122101 A	1 - 8
X	JP 51-147503 A (住金化工株式会社) 1976.12.17, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
X	JP 53-16004 A (日鉄化学工業株式会社) 1978.02.14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
X	JP 56-118486 A (鹿島石油株式会社) 1981.09.17, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8
P, X	WO 2010/116722 A1 (新日本製鐵株式会社) 2010.10.14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8