

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5996473号
(P5996473)

(45) 発行日 平成28年9月21日(2016.9.21)

(24) 登録日 平成28年9月2日(2016.9.2)

(51) Int. Cl. F 1
C O 1 B 31/04 (2006.01) C O 1 B 31/04 I O 1 B

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-72704 (P2013-72704)	(73) 特許権者	000004444
(22) 出願日	平成25年3月29日 (2013.3.29)		J X エネルギー株式会社
(65) 公開番号	特開2014-196211 (P2014-196211A)		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(43) 公開日	平成26年10月16日 (2014.10.16)	(74) 代理人	100078330
審査請求日	平成27年10月21日 (2015.10.21)		弁理士 笹島 富二雄
		(74) 代理人	100129425
			弁理士 小川 護晃
		(74) 代理人	100087505
			弁理士 西山 春之
		(74) 代理人	100167025
			弁理士 池本 理絵
		(74) 代理人	100168642
			弁理士 関谷 充司
		(74) 代理人	100136227
			弁理士 長谷 玲子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛の製造方法及び黒鉛製造用粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒径 3 ~ 30 mm の黒鉛化材料粒子を、縦型黒鉛化炉の内部に上部から投入し、下部から上部に向けて不活性ガスを流しながら 2200 ~ 3200 に加熱して黒鉛化させ、下部から得られた黒鉛を取り出す工程を少なくとも含む黒鉛の製造方法であって、

上記黒鉛化材料粒子が、平均粒径 10 ~ 20 μm の黒鉛化原料炭粉末 100 質量部と、1000 未満で蒸発又は分解して蒸発するバインダー 3 ~ 20 質量部と、該バインダーを溶解又は分散する溶媒又は分散媒 5 ~ 30 質量部とを少なくとも含む配合物を粒子化したものである黒鉛の製造方法。

【請求項 2】

上記バインダーが水溶性高分子であり、上記溶媒が水である請求項 1 に記載の黒鉛の製造方法。

【請求項 3】

上記縦型黒鉛化炉の下部から取り出された黒鉛を解砕して黒鉛粉末を得る工程をさらに含む請求項 1 又は請求項 2 に記載の黒鉛の製造方法。

【請求項 4】

平均粒径 10 ~ 20 μm の黒鉛化原料炭粉末 100 質量部と、1000 未満で蒸発又は分解して蒸発するバインダー 3 ~ 20 質量部と、該バインダーを溶解又は分散する溶媒又は分散媒 5 ~ 30 質量部とを少なくとも含み、平均粒径 3 ~ 30 mm に粒子化されている、縦型黒鉛化炉による黒鉛製造用粒子。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、人造黒鉛の製造方法とそれに使用する粒子化した原料に関する。詳しくは、縦型連続黒鉛炉で黒鉛を製造する際に、効率よく、かつ、黒鉛化炉を傷めないようにする製造方法とそれに使用する粒子に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

黒鉛は、潤滑性、導電性、耐熱性、耐酸耐アルカリ性に優れており、電極用ペースト、
10 鋳物塗料剤、乾電池、鉛筆、耐火物、製網用保温材、ゴム樹脂用、固体潤滑剤、ルツボ、
パッキング、耐熱、耐熱品、導電塗料、鉛筆、電気ブラシ、グリース、粉末冶金、ブレー
キパッド、ライニング、クラッチ、メカニカルシール、ゴム樹脂の添加剤等、従来より様
々な用途に使用されており、その応用範囲は極めて広い。

近年では、黒鉛の結晶の積層構造部分にLiイオンが入り込む現象を利用してリチウム
イオン電池の電極材として使用されることもある。

このように、黒鉛は様々な分野で使用されており、効率的な製造方法の確立は極めて重
要といえる。

【0003】

一般に、人造黒鉛を製造する際には、コークス等の炭素物質からなる黒鉛化原料を粉末
20 化させて、おおむね2200 以上で長時間加熱しなくてはならない。こうした2200

以上の加熱に耐えられる材料は黒鉛が一般的であり、人造黒鉛の製造は黒鉛製の炉や部
材を使用するのが一般的である。

工業的には、アチソン炉を使用し、バッチ式で黒鉛化することも多いが、連続で行うこ
とによって効率的に製造することも取り組まれている。連続的に黒鉛化を行うには、炉を横
方向に設置し、黒鉛製の炉の中で黒鉛化原料を載せたトレーをコンベアーで横方向に移動
して加熱する方法などがある。こうした高温での作業の必要性から、その設備について部
品の材料の選択が必要であったり、排ガスの対策や入り口や出口の熱の管理の問題などが
生じる。その結果、構造が複雑となり、設置や運用に手間がかかるなどの問題が生じる。

【0004】

最近では、炉を縦におき、上部から黒鉛化原料を落下しながら内部で加熱し、下部から
黒鉛を取り出す縦型の連続黒鉛炉を使用することもある（特許文献1）。この方法は、炉
の内部において、原料を下部から上部にかけて積み上げて加熱し、下方口から黒鉛を取り
出しながら取り出した分に相当する原料を上部口から投入することによって、常に一定量
の原料が炉の中に存在し、かつ、黒鉛化されていくものである。

この方法では、加熱される部分が炉の内部のみであり、加熱に耐えるトレーやコンベア
ーが必要でないので、構造が比較的単純であり、かつ、移動のための設備や動力も必要が
ないため余分な配線も必要ないため操作も簡単である。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開平11-209114号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

縦型の連続黒鉛化炉においては、黒鉛製の炉の壁面に黒鉛化中の原料が接してしまい、
かつ、摩擦を起こすため原料の状態によっては、壁面を傷つけてしまう。また、原料に存
在する不純物、特に硫黄化合物がガス化し、炉の側面を劣化させてしまう。特に、粉末で
黒鉛化すると、不活性ガスの流通に経路が確保できず、流通が不均一になり局部的に不純
物に由来したガスが濃い濃度で炉の壁面にあたるということが起こり、炉の内面の劣化が著しく
50

起こることがある。さらには、粉末を使用した方法では、黒鉛化材料の熱の均一化が問題となっている。

本発明は、縦型の黒鉛化炉を使用して人造黒鉛を製造するに際して、不活性ガスの流通が容易となり、均一に加熱することが達成でき、炉を傷めない製造方法とかかる製造方法に使用する粒子を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、平均粒径3～30mmの黒鉛化材料粒子を、縦型黒鉛化炉の内部に上部から投入し、下部から上部に向けて不活性ガスを流しながら2200～3200に加熱して黒鉛化させ、下部から得られた黒鉛を取り出す工程を少なくとも含む黒鉛の製造方法であって、上記黒鉛化材料粒子が、平均粒径10～20μmの黒鉛化原料炭粉末100質量部と、1000未満で蒸発又は分解して蒸発するバインダー3～20質量部と、該バインダーを溶解又は分散する溶媒又は分散媒5～30質量部とを少なくとも含む配合物を粒子化したものである黒鉛の製造方法を提供する。

10

また、本発明は、平均粒径10～20μmの黒鉛化原料炭粉末100質量部と、1000未満で分解するバインダー3～20質量部と、該バインダーを溶解する液体5～30質量部とを少なくとも含み、平均粒径3～30mmに粒子化されている、縦型黒鉛化炉による黒鉛製造用粒子を提供する。

【発明の効果】

20

【0008】

粒状に加工された黒鉛化材料を使用することによって、縦型黒鉛化炉の下部から上部に向けての不活性ガスの流通が容易となり、均一な黒鉛化ができるとともに、不純物に由来するガスが均一に排出されるため、炉を傷めない。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】縦型黒鉛化炉の1例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明によれば、縦型の連続黒鉛化炉を使用して黒鉛化原料炭が黒鉛化される。黒鉛化原料炭は、単独で縦型の連続黒鉛化炉に投入されてもよいが、好ましくは、後述するように黒鉛化原料炭にバインダーなどを加えた黒鉛化材料として投入する。なお、本明細書では、黒鉛化材料は黒鉛化原料炭単独を含むものとする。

30

縦型の連続黒鉛化炉は、管状加熱装置を管の長さ方向が鉛直になるように設置したものであり、その上部口から自然落下された黒鉛化原料炭が、底部から管内に体積保持されるとともに、加熱され、黒鉛化されるものである。詳しくは、黒鉛製の内部壁面をもった円筒状の内管と該内管の外部に加熱手段を有し、該加熱手段によって、黒鉛化を行う。

加熱手段は、電熱線を使用した加熱が一般的であるが、高周波等を使用してもよい。必要に応じて、電熱線の外部は断熱材等によって断熱される。加熱手段は、黒鉛化を進めるということから、黒鉛化材料を、例えば2200～3200、一般的には2400～3000となるように加熱するものである。

40

【0011】

管の内部は、好ましくは、上部から下方に向けて加熱ゾーン及び冷却ゾーンにわかれ、加熱ゾーンの上部から管内へ黒鉛化材料が投入される。必要に応じて、加熱ゾーンの上部に予熱ゾーンを設けることもある。一般的には、管の上部の投入口に設置されたホッパーなどから内部に投入する。

加熱ゾーンは、黒鉛化材料を、例えば2200～3200に加熱して黒鉛を得る部分であり、冷却ゾーンは、得られた黒鉛を、例えば30～200に冷却する部分である。加熱ゾーンと冷却ゾーンの長さの割合は、好ましくは1：(0.2～0.5)である。

投入された黒鉛化材料は、加熱ゾーンで黒鉛化され、冷却ゾーンに至る。この際、後に

50

投入された黒鉛化材料は、先に投入された黒鉛化材料の上に積み上がり、管内に保持され、積み上がった高さが加熱ゾーンに存在する時に黒鉛化されていく。この際、安全のために炉の管の底部から不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなど）を流し、この流れは、上に向かうものである。不活性ガスの流量は、例えば2～40L/分、好ましくは4～30L/分である。

得られた黒鉛は、炉の底部より取り出される。この取出し方法は区切りなく取り出してもよいし、一定の量づつ取り出してもよい。

【0012】

図1は、縦型黒鉛化炉の1例を示す。縦型黒鉛化炉1において、黒鉛化材料Mは、ホッパー2から管3内に上部から投入され、下部から上部に向けて不活性ガス導入管4から不活性ガスIGを流しながら加熱ゾーン5で加熱されて黒鉛化され、冷却ゾーン6で冷却され、得られた黒鉛7が底部から取り出される。

10

【0013】

黒鉛化原料炭は、炭化水素を主とする物質であり、加熱すれば黒鉛化する。具体的には、石油コークス、石炭コークス及びピッチなどが挙げられる。好ましくは、原油の処理の際の減圧蒸留油又は残油流動接触装置(RFCC)のボトム油などから得た原料油で、特に初留点300以上、アスファルテン成分及びレジジン成分の合計含量が25質量%以下、飽和成分の含量が40質量%以上の重油と芳香族指数 $f_{a0.3}$ 以上かつ初留点が150以上の重油を混合したものをディレードコーキングさせた石油コークスであり、これらは、鱗片状の黒鉛粉が得られるものである。この材料であると黒鉛化後に硬い粉末ができる故、好ましいものである。

20

【0014】

減圧蒸留油は、原油を常圧蒸留装置にかけて、ガス・軽質油・常圧残油を得た後、この常圧残油を、例えば、10～30Torrの減圧下、加熱炉出口温度320～360の範囲で変化させて得られる減圧蒸留装置の蒸留油である。

残油流動接触分解装置(RFCC)は、原料油として残油(常圧残油等)を使用し、触媒を使用して分解反応を選択的に行わせ、高オクタン価のFCCガソリンを得る流動床式の流動接触分解する装置である。残油流動接触分解装置のボトム油としては、例えば、常圧残油等の残油をリアクター反応温度(ROT)510～540の範囲で、触媒/油質量比率を6～8の範囲で変化させて製造したボトム油が挙げられる。ここで、残油流動接触装置(RFCC)の運転条件としては、1例を挙げれば、密度 0.9293 g/cm^3 、残留炭素5.5質量%の常圧蒸留残油を反応温度530、全圧0.21MPa、触媒/油比6で流動接触分解し得られる。

30

初留点は、JIS K 2254に従って、凝縮管の下端から留出油の最初の1滴が落下したときの温度計の読み()である。

【0015】

飽和成分、レジジン成分及びアスファルテン成分の含有率は、TLC-FID法により測定できる。TLC-FID法とは、薄層クロマトグラフィー(TLC)により試料を飽和成分、アロマト成分、レジジン成分及びアスファルテン成分に4分割し、その後、水素炎イオン化検出器(Flame Ionization Detector: FID)にて各成分を検出し、各成分量の全成分量に対する百分率をもって組成成分値としたものである。

40

まず、試料 $0.2\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ をトルエン10mlに溶解して、試料溶液を調整する。予め空焼きしたシリカゲル棒状薄層(クロマロッド)の下端(ロッドホルダーの0.5cmの位置)にマイクロシリンジを用いて $1\text{ }\mu\text{l}$ スポットし、ドライヤー等により乾燥させる。次に、このマイクロロッド10本を1セットとして、展開溶媒にて試料の展開を行う。展開溶媒としては、第1展開槽にヘキサン、第2展開槽にヘキサン/トルエン(体積比20:80)、第3展開槽にジクロロメタン/メタノール(体積比95:5)を使用する。飽和成分については、ヘキサンを溶媒とする第1展開槽にて溶出して展開する。アロマト成分については、第1展開の後、第2展開槽にて溶出して展開する。アスファルテン成分については、第1展開、第2展開の後、ジクロロメタン/メタノールを溶媒とする第3

50

展開槽にて溶出して展開する。展開後のクロマトドを測定器（例えば、ダイアマトロン社（現三菱化学ヤトロン社）製の「イアトロスキャンMK-5」（商品名））にセットし、水素炎イオン化検出器（FID）で各成分量を測定する。各成分量を合計すると全成分量が得られる。

【0016】

芳香指数 f_a は、Knight法により求めることができる。Knight法では、炭素の分布を ^{13}C -NMR法による芳香族炭素のスペクトルとして3つの成分（ A_1 、 A_2 、 A_3 ）に分割する。ここで、 A_1 は芳香族環内部炭素数、置換されている芳香族炭素と置換されていない芳香族炭素の半分（ ^{13}C -NMRの約40～60ppmのピークに相当）、 A_2 は置換していない残りの半分の芳香族炭素（ ^{13}C -NMRの約60～80ppmのピークに相当） A_3 は脂肪族炭素数（ ^{13}C -NMRの約130～190ppmのピークに相当）であり、これらから、 f_a は

$$f_a = (A_1 + A_2) / (A_1 + A_2 + A_3)$$

により求められる。 ^{13}C -NMR法が、ピッチ類の化学構造パラメータの最も基本的な量である f_a を定量的に求められる最良の方法であることは、文献（「ピッチのキャラクタリゼーション II. 化学構造」横野、真田、（炭素、1981（No. 105）、p 73～81））に示されている。

【0017】

ディレードコーキング法は、加圧条件下、ディレードコーカーによって重質油を熱処理して生コークスを得る方法である。ディレードコーカーの条件として、圧力が0.5～0.7MPa、温度が500～530の範囲が好ましい。このディレードコーカープロセスの生コークスは、水分を多量に含むため、乾燥した後、粉碎、分級に供する。

【0018】

黒鉛化原料炭は、黒鉛化炉に導入される前に必要に応じて粉末化される。

黒鉛化原料炭の粉末の平均粒径は、好ましくは10～20 μm とする。平均粒径は、レーザ回折・散乱法を用いて測定できる。粉末化の方法は任意であるが、石油コークスを使用する場合、好ましくは、石油コークスを振動篩等で1mm～5mm程度にし、その後、乾燥させる。一般的には、石油コークスは回収に揮発性の油成分と使用した際の水分とを含むので乾燥が必要であり、水分を好ましくは1質量%以下まで乾燥させるとよい。必要に応じて、好ましくは600程度の温度で1～2時間加熱し、揮発性の油成分を除去させてもよい。

この後、ジェットミル、ボールミル、ハンマーミルなどを使用して粉末にされる。

黒鉛化材料が石油コークス、石炭コークス等であれば、このまま黒鉛化することもよいが、そのあとの処理や出来上がる黒鉛粉の性状が良くなるため、一度好ましくは900～1500程度の温度でか焼することがよい。かかるか焼はロータリーキルンを用いて行うことが一般的である。

【0019】

本発明によれば、得られた黒鉛化原料炭の粉末を粒子化する。粒子化により、平均粒径が3～30mmの粒子を得る。粒子の形状は、球形、楕円球形、樽型等問わないが、一般的には、樽状又は円筒状のいわゆる樹脂ペレットの形状をしているものに加工することがよい。平均粒径は、JIS Z 8801-2に記載したパンチングメタルのふるいを用いたふるい分け法を用いて測定する。

粒子の平均粒径が3mm未満であると黒鉛化炉内の気体の流れが悪く、30mmを超えると粒子の製造が困難であるだけでなく、操作性や黒鉛化の進行の程度が場所によって異なり、あるいは、破損しやすくなる。

【0020】

黒鉛化原料炭を一旦粉末化した後、粒子化する方法は、任意であるが、少なくとも黒鉛化炉に投入した際に崩れずに、かつ、黒鉛化が終了した際に、簡単に解砕ができるというものではなくてはならない。

粒子化方法としては、多種の造粒方法が存在し、基本的な特徴より、転動型造粒法、流

10

20

30

40

50

動層型造粒法、押出型造粒法、圧縮型造粒法、解砕型造粒法などが挙げられ、特に好ましくは押出型造粒法である。押出型造粒法は、スクリー、ピストン又はロール式の押し出し機によって可塑性材料をダイスより押し出して円筒状の造粒物とする方法である。

【 0 0 2 1 】

かかる粒子を製造するには、好ましくは、バインダーを混合して粒子化することが良い。バインダーを使用することによって、黒鉛化原料炭の粉末から製造される粒子の形状が安定するが、最終的に黒鉛は粉末として使用され、かつ、黒鉛以外の成分が残留していると不都合であるので黒鉛化炉のなかで分解をしてしまうものが良い。

バインダーとしては、好ましくは1000未満、より好ましくは150以上1000未満、さらに好ましくは200～500で、蒸発又は分解して蒸発してしまうものが良い。すなわち、バインダーは、黒鉛炉に投入前の粒子には存在するが、黒鉛炉から取り出される黒鉛には残存しないものがよい。具体的には、ポリビニルアルコール、セルロースなどの水溶性高分子、アクリルポリマー等である。

バインダーは、黒鉛化原料炭100質量部に対して、好ましくは3～20質量部の範囲で使用する。これ以上バインダーの量が多いとバインダー由来の炭素が残存してしまい、黒鉛をつかった製品に影響を与えてしまうことがあるので好ましくない。

【 0 0 2 2 】

バインダーは、好ましくは溶媒又は分散媒に溶解又は分散して用いられる。

バインダーの溶媒又は分散媒としては、水、エタノール、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、アルキルエーテル及びそれらの混合物などを使用できる。バインダーとして水溶性高分子を使用する際には、好ましくは水に溶解して使用する。水溶性高分子を使用する場合は、水分を吸収して膨潤して分散媒中に均一に分散するのに時間がかかるため、粒子化する装置（例えば混練装置）への投入に先立ち、予め水溶性高分子を分散媒中に分散させておくことが好ましい。

溶媒又は分散媒は、黒鉛化原料炭100質量部に対して好ましくは5～30質量部の範囲で使用する。バインダー又は溶媒もしくは分散媒が少ないと粒子化するのが困難になる場合があり、バインダー又は溶媒もしくは分散媒との量が多すぎれば、粒子の内部に空洞ができ、粒子が弱くなってしまう場合があり、炉の下部で粒子が壊れてしまい、粉末化してしまうという問題が起こる場合がある。粉末化されると、炉下部から不活性ガスの流れが粉の抵抗により妨げられ、コークスに含有する硫黄によって、炉材である炭素と反応するために、黒鉛化炉内の壁面が傷つけられる。

【 0 0 2 3 】

黒鉛化原料炭とバインダーの配合方法は任意であるが、一般的には用意した粉末化された黒鉛化原料炭を、バインダーを溶解又は分散した溶媒又は分散媒とともに混練装置（ニーダ）に投入し、液体中に原料粉末が均一に分散するよう、攪拌、混合、捏和を行い、混練物を作製する。好ましくは、黒鉛化原料炭と、バインダーを溶解又は分散した溶媒又は分散媒との配合物を、混練装置に投入する。

混練装置の一例としては、攪拌羽根を回転させることにより液体と黒鉛化原料粉末に攪乱流動運動を与えて液体中に原料粉末を均一に混練するものが挙げられ、ローターニーダーなどが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

混練する際に、好ましくは分散媒中に界面活性剤を添加する。界面活性剤の添加により、分散中に原料粉末がより均一に分散する効果、もしくはより短時間で均一に分散する効果が得られる。界面活性剤は、黒鉛化原料炭100質量部に対して、好ましくは0～5質量部である。

界面活性剤としては、好ましくは、商品名：エマルゲン、アンヒトールなどの非イオン系又は両性活性剤が用いられる。

【 0 0 2 5 】

必要に応じて、可塑剤、水溶性ワックス又は水分散性ワックスなどを使用して、粒子化をしやすくしてもよい。

可塑剤としては、グリセリン、ジグリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類、ソルビトール、エタノールアミン、エタノールアセトアミド、尿素等を挙げることができる。

水溶性又は水分散性ワックスとしては、好ましくは平均分子量1000以上のポリエチレングリコール、ステアリン酸又はその塩等が挙げられる。

可塑剤、水溶性ワックス又は水分散性ワックスの添加量は、それぞれ、黒鉛化原料炭100質量部に対して好ましくは0～5質量部の範囲である。

【0026】

得られた混練物は、押出工程をへて押出成形されて粒子(ペレット)化される。

例えば、押出装置として前押出式スクリー造粒機を使用して、スクリーの推力により混練物を加圧、圧縮し、先端部に取り付けたダイスにより混練物を押し出し成形するものであり、かかる工程は最も一般的なものである。この際、溶媒が蒸発して気泡を作らないような温度で押し出しをする必要がある。

この際、ダイスの直径は、好ましくは3～30mm程度であるが、押し出し成型された粒子はその後、乾燥する必要があるため、乾燥工程で縮小するので、適宜、大き目の直径のダイスを使用してもよい。

混練物が長く紐状に押し出される場合は適当な長さに切断する。この場合は、例えばダイスの前面に回転するカッタ等を設け、適当な回転数でカッタを回転させれば適当な長さに切断できる。このとき、切断長さを高さとする円筒状の粒子となるため、断面の直径と長さ(高さ)の比(直径/長さ)であるアスペクト比が1.0～1.3である場合にはダイス径が体積相当径としてふるい分け法による平均粒子径と近似する。

【0027】

押し出された粒子は、乾燥される。

乾燥は、熱風をかけて分散媒を除去する。この際、好ましくは80～150℃にて1時間～12時間程度乾燥するが、この際、粒子の破損を避けなければならない。必要に応じて、減圧～真空とすることによって乾燥を促進してもよい。

【0028】

こうして得られた、黒鉛化材料の粒子は、先に述べた縦型の連続黒鉛化炉に投入され加熱されていく。

加熱方法については、目的とする製品ができればどのような方法でも良いが、一般的には、黒鉛化炉内に黒鉛化材料を積み上げ、一定以上積み上がったのちに加熱を開始し、熱が定常状態になった後に、黒鉛化材料を上部から投入、かつ、下部からの回収を行う。この投入量は、黒鉛化炉の大きさによって異なるが、焼成部での加熱が最大温度2200～3000℃、時間が1時間～10時間になるように設定するのが良い。

黒鉛化原料炭は、熱履歴によって、徐々に結晶を成長させていくが、どこまで結晶が成長するのかが使用する原料によって異なるため、それによって最大の加熱の温度、時間を制限するべきである。

【0029】

黒鉛化材料の加熱により黒鉛化材料粒子に含まれていたバインダーは完全に分解されているので、縦型の連続黒鉛化炉から取り出されたものには黒鉛だけが残存している。得られた黒鉛凝集物は、解砕されて粉末に戻る。解砕方法としては、ロータールミル、ジェットミル等が挙げられる。

回収した黒鉛は、各種用途に使用することができる。

本願の出願当初の特許請求の範囲は、以下の通りである。

[請求項1] 平均粒径3～30mmの黒鉛化材料粒子を、縦型黒鉛化炉の内部に上部から投入し、下部から上部に向けて不活性ガスを流しながら2000～2800℃に加熱して黒鉛化させ、下部から得られた黒鉛を取り出す工程を含む黒鉛の製造方法。

[請求項2] 上記黒鉛化材料粒子が、平均粒径10～20μmの黒鉛化原料炭粉末を粒子

10

20

30

40

50

化したものを少なくとも含む請求項 1 に記載の黒鉛の製造方法。

[請求項 3] 上記黒鉛化材料粒子が、平均粒径 10 ~ 20 μm の黒鉛化原料炭粉末 100 質量部と、1000 未満で蒸発又は分解して蒸発するバインダー 3 ~ 20 質量部と、該バインダーを溶解又は分散する溶媒又は分散媒 5 ~ 30 質量部とを少なくとも含む配合物を粒子化したものである請求項 1 に記載の黒鉛の製造方法。

[請求項 4] 上記バインダーが水溶性高分子であり、上記溶媒が水である請求項 3 に記載の黒鉛の製造方法。

[請求項 5] 上記縦型黒鉛化炉の下部から取り出された黒鉛を解砕して黒鉛粉末を得る工程をさらに含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の黒鉛の製造方法。

[請求項 6] 平均粒径 10 ~ 20 μm の黒鉛化原料炭粉末 100 質量部と、1000 未満で蒸発又は分解して蒸発するバインダー 3 ~ 20 質量部と、該バインダーを溶解又は分散する溶媒又は分散媒 5 ~ 30 質量部とを少なくとも含む配合物を平均粒径 3 ~ 30 mm に粒子化して得られる、縦型黒鉛化炉による黒鉛製造用粒子。

10

【実施例】

【0030】

以下、実施例及び比較例によって本発明を説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 3

(1) 黒鉛化原料炭の準備

使用した黒鉛化原料炭は、以下の通りである。

20

<生コークス 1> (実施例 1、比較例 1 及び比較例 3 で使用)

初留点 332、アスファルテン+レジン分の含量が 23 質量%、飽和分の含量が 47 質量%の重油と芳香族指数 0.4 以上かつ初留点が 160 の重油の混合物を平均温度 450 でディレードコーキングした生コークスを、振動篩で 3 mm 以下に篩ったのち、150 ~ 200 で熱風循環炉を用いて水分が 1 質量%以下になるまで乾燥させたのち、ローターミルで平均粒径 12 μm の粉末とした。

【0031】

<生コークス 2> (実施例 2 で使用)

初留点 335、アスファルテン+レジン分の含量が 27 質量%、飽和分の含量が 43 質量%の重油と芳香族指数 0.4 以上かつ初留点が 168 の重油の混合物を平均温度 450 でディレードコーキングした生コークスを、振動篩で 3 mm 以下に篩ったのち、150 ~ 200 で熱風循環炉を用いて水分が 1 質量%以下になるまで乾燥させたのち、ローターミルで平均粒径 12 μm の粉末とした。

30

【0032】

<生コークス 3> (実施例 3 と比較例 2 で使用)

市販の生コークスを、振動篩で 3 mm 以下に篩ったのち、150 ~ 200 で熱風循環炉を用いて水分が 1 質量%以下になるまで乾燥させたのち、ローターミルで平均粒径 12 μm の粉末とした。

【0033】

<か焼コークス 1> (実施例 4 で使用)

ローターリーキルンを用いて生コークス 1 を約 1500 でか焼して得られたか焼コークスを振動篩等で 3 mm 以下に篩ったのち、ローターミルで平均粒径 12 μm の粉末とした。

40

【0034】

<か焼コークス 2> (実施例 5 で使用)

ローターリーキルンを用いて生コークス 2 を約 1500 でか焼して得られたか焼コークスを振動篩等で 3 mm 以下に篩ったのち、ローターミルで平均粒径 12 μm の粉末とした。

【0035】

50

(2) ペレット化

バインダー（PVA）と、水溶性ワックス（ポリエチレングリコール）を溶媒（水）で希釈したバインダー水溶液を作製、セメントミキサー（リボンミキサー等）に先の粉末コークス100質量部に対し、バインダー水溶液をバインダーが1～20質量部となるように加え、さらに適量の水を加えて30分間混合し、低湿粉体化又はスラリー化する。

その後、低湿粉体又はスラリー化したコークス粉体をニーダー等で50～150 で加熱、攪拌混合し5～20mm の孔を有したダイスを設置した。押し出し成型機を用いて、ダイスの大きさと同じ押し出し長さ5～30mm程度でカットしペレットを得た。

その後、約100～150 で2～10時間乾燥させて、水分を除去した。ダイスの孔径をもってペレット断面の粒径とした。ペレットは、この断面を有し、カットされた長さを高さとする円筒となるため、断面の直径と円筒の長さの比（直径/長さ）であるアスペクト比を1.0～1.3とする長さでカットした。

ペレット化の対象となった各黒鉛化材料の組成とペレットの平均粒径を表1に示す。比較例1～2では、ペレット化を行うことなく、それぞれ生コークス1と3の粉末を黒鉛化にした。比較例3は、生コークス1を用い、平均粒径35mm のペレットを使用した。

【0036】

【表1】

	黒鉛化材料							黒鉛化材料粒子 ペレット 平均粒径 (mm)
	黒鉛化原料炭粉末 コークス		添加剤					
	平均粒径 (μm)	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	配合量 (質量部)	
実施例1	12	100	PVA	5	PEG	2	20	10
実施例2	12	100	PVA	7	PEG	2	20	20
実施例3	12	100	PVA	5	PEG	2	20	5
実施例4	12	100	PVA	5	PEG	2	20	10
実施例5	12	100	PVA	7	PEG	2	20	20
比較例1	12	100	-	-	-	-	-	ペレット化せず
比較例2	12	100	-	-	-	-	-	ペレット化せず
比較例3	12	100	PVA	25	PEG	3	30	35

* PVAはポリビニルアルコールを示し、PEGはポリエチレングリコールを示す。

【0037】

(3) 黒鉛化

高さ5メートル、直径20cmの加熱部分をもつ、円筒形の直立黒鉛炉を用いて黒鉛化させた。黒鉛炉の下部から毎分20l程度の窒素ガスを導入し、黒鉛炉の5分の4程度高さまで比較例1、2以外はペレット試料を詰めて反応を行った。比較例1、2はそれぞれペレット化しない粉末状の生コークス1と生コークス3を用いた。焼成方法は炉加熱部1100mm×3ゾーンで上から、1・2ゾーン2500～2600 の高温部（焼成部）3ゾーンは1900～2100 （焼鈍部もしくは第1冷却部）となっている。

さらに下1mは水冷ジャケットによる冷却部となっていて、十分冷却後に下ホッパーに排出、実質上の黒鉛化時間が7～10時間となるようにした。

反応温度は、試料が最高温度2500～2600 となるようにした。

【0038】

(4) 黒鉛凝集物の解砕

ボールミルを用い、黒鉛凝集物を解砕し粉末に戻した。

【0039】

(5) 黒鉛及び黒鉛炉内部の評価

黒鉛粉末の性状を観察し、その硫黄分を蛍光X線分析装置を用いて測定した。また、黒鉛炉の内部を観察した。

【 0 0 4 0 】

実施例 1 ~ 2 及び実施例 4 ~ 5 で得られた黒鉛粉末は、粒径がそろっており、硫黄分を測定すると、1.3 ppm 以下であった。実施例 1 ~ 2 及び実施例 4 ~ 5 において、炉排ガス中の二硫化炭素濃度は 50 ppm であり、黒鉛化炉の内部を確認したところ、問題は見いだされなかった。

実施例 3 で得られた黒鉛粉末は、粒径が不ぞろいであったが、黒鉛材料としての使用は問題がなく、硫黄分を測定すると、2.0 ppm であった。実施例 3 において、炉排ガス中の二硫化炭素濃度は 90 ppm であり、黒鉛化炉の内部を確認したところ、問題は見いだされなかった。

比較例 1 ~ 2 で得られた黒鉛粉末は、硫黄分を測定すると、3.0 ppm であった。比較例 1 ~ 2 において、炉排ガス中の二硫化炭素濃度は 4600 ppm であり、黒鉛化炉の内部を確認したところ、第一ゾーンの上がえぐれていた。

比較例 3 では、形状を保つために、バインダーの量を多くする必要があった。実施例 1 と同じ炉、同じ条件で黒鉛化した場合、中心部の黒鉛化が不十分な粒子が存在し、実施例 1 と同じ炉、2 倍の時間となるように黒鉛化した場合、周辺部と中心部の黒鉛化度が違う粒子が多数存在した。どちらの場合においても、黒鉛化時に粒子の崩れが多かった。

【 0 0 4 1 】

上記結果が示すように、粉末、もしくは粉末に近い状態で黒鉛化した場合、黒鉛化炉内の壁面（黒鉛製）がえぐれているという状況が発生していた。粉末である場合、炉下部から不活性ガス（窒素）の流れが粉の抵抗により、流量が極端に小さい又は流れないためにコークスに含有する硫黄によって、炉材である炭素と反応するために、このような現象がおけると推測された。また、粉末であると、石油由来の硫黄分が除去されにくくなることわかった。これは、気体が炉内を流れにくくなったり、気体の流れが不均一になり、気体流れない部分が生じたためと推測された。黒鉛化材料を粒子化して気体をできるだけ均一に流すことは必要であるが、一定以上の大きさの粒子であると、内部と外部に黒鉛化に差が出て好ましくない。

また、バインダー、溶媒又は分散媒の量によっては、粒子が黒鉛化中で破壊されて粉末に戻り、粒子化の効果を減少させる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 2 】

本発明は、黒鉛化材料を用いて人造黒鉛を製造するための技術である。

【 符号の説明 】

【 0 0 4 3 】

- 1 縦型黒鉛化炉
- 2 ホッパー
- 3 管
- 4 不活性ガス導入管
- 5 加熱ゾーン
- 6 冷却ゾーン
- M 黒鉛化材料
- G 黒鉛
- I G 不活性ガス

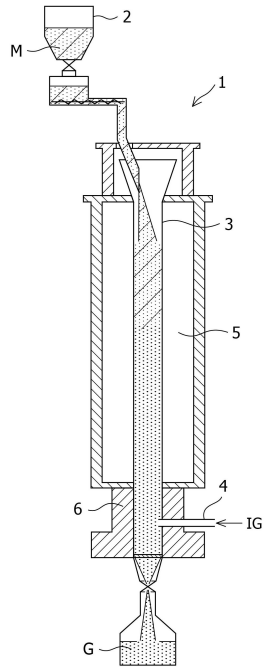
10

20

30

40

【 図 1 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100099623
弁理士 奥山 尚一
- (74)代理人 100096769
弁理士 有原 幸一
- (74)代理人 100107319
弁理士 松島 鉄男
- (74)代理人 100114591
弁理士 河村 英文
- (74)代理人 100125380
弁理士 中村 綾子
- (74)代理人 100142996
弁理士 森本 聡二
- (74)代理人 100154298
弁理士 角田 恭子
- (74)代理人 100166268
弁理士 田中 祐
- (74)代理人 100170379
弁理士 徳本 浩一
- (74)代理人 100161001
弁理士 渡辺 篤司
- (74)代理人 100179154
弁理士 児玉 真衣
- (72)発明者 前田 崇志
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内
- (72)発明者 佐藤 邦彦
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネルギー株式会社内

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開平11-209114(JP,A)
特開2004-099438(JP,A)
特開平11-171519(JP,A)
特開2001-089118(JP,A)
特開2005-289803(JP,A)
特開平11-322317(JP,A)
特開平11-322318(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 31/00-31/36