

(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
2010年8月12日(12.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/090230 A1

- (51) 国際特許分類:
C10B 57/08 (2006.01) C10B 53/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051531
- (22) 国際出願日: 2010年2月3日(03.02.2010)
- (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 2009-022556 2009年2月3日(03.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社(NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋1丁目3番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人: 目黒 竹司(MEGURO Takeshi) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台7-9-7 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松原 健次(MATSUBARA Kenji) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台7-9-7 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 塩原 勝明

(SHIOBARA Katsuaki) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台7-9-7 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 諸富 秀俊(MOROTOMI Hidetoshi) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台7-9-7 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 横山 隆(YOKOYAMA Takashi) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台7-9-7 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 西川 雄大(NISHIKAWA Yudai) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台7-9-7 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 高橋 英史(TAKAHASHI Eiji) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台7-9-7 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 近藤 利英子(KONDO Rieko); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町1-13-1 水戸部ビル5階 Tokyo (JP).

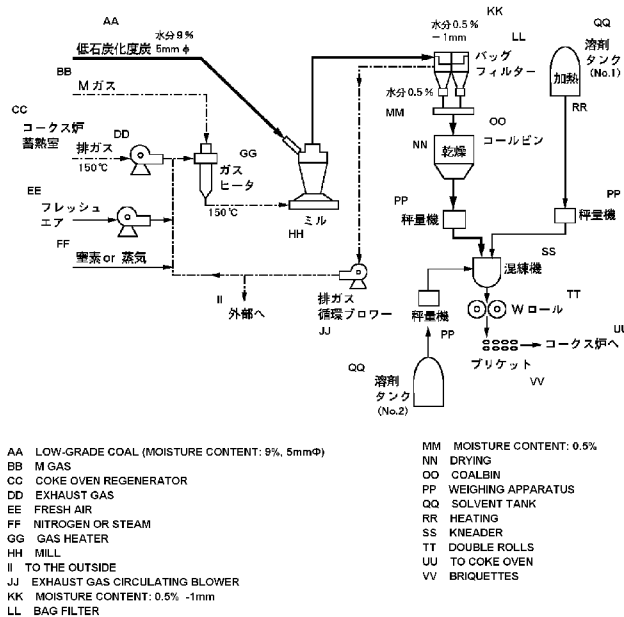
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) Title: UPGRADING METHOD FOR LOW-GRADE COAL, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF COKE

(54) 発明の名称: 低石炭化度炭の改質方法及びコークスの製造方法

[図1]



(57) Abstract: An upgrading method for converting a low-grade coal having a low rank of coalification into an equivalent of caking coal, characterized by comprising at least a modification step of heating a powdery low-grade coal having a low rank of coalification to a temperature of 350 to 450°C in the presence of a petroleum- or coal-based modifier to modify the low-grade coal, said low-grade coal being a coal having a reactive maceral content exceeding 50% as determined by coal maceral analysis. Thus provided is an upgrading method for converting a non-caking or slightly caking coal, which is classified as low-grade coal, into an equivalent of caking coal which can be used as a material in producing coke for iron-making or the like.

(57) 要約: 本発明は、低石炭化度炭を粘結炭相当品に変換させるための低石炭化度炭の改質方法であって、粉状の低石炭化度炭と、石油系又は石炭系の改質材とを併存させた状態で350°C~450°Cの温度で加熱して改質する改質工程を少なくとも有し、上記低石炭化度炭が、石炭のマセラル分析の測定方法によって求められる活性部分の比率が50%を超えるものであることを特徴とする低石炭化度炭の改質方法である。上記本発明によれば、低石炭化度炭に分類される非微粘結炭を、製鉄用などのコークスの製造における原料として使用可能な粘結炭相当品に変換する低石炭化度炭の改質方法を提供することができる。

料として使用可能な粘結炭相当品に変換する低石炭化度炭の改質方法を提供することができる。



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.

(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, 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

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： 低石炭化度炭の改質方法及びコークスの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、低石炭化度炭の改質方法及びコークスの製造方法に関し、具体的には、低石炭化度炭に分類される非粘結炭或いは微粘結炭などを、製鉄用のコークス製造時などの原料として使用可能な粘結炭相当品に改質する技術に関する。本発明の低石炭化度炭の改質技術は、資源の有効利用を、より省エネルギーで達成できるものである。

背景技術

[0002] 製鉄用コークスは、コークス炉内で、石炭を、コークス化が可能な1,000℃以上の温度まで熱処理をする過程で軟化溶融して塊状のコークスとして製造するため、原料の石炭には、瀝青炭に属する粘結炭が用いられている。しかし、粘結炭の産出量は、低石炭化度炭に分類される非粘結炭或いは微粘結炭（これらをまとめて非微粘結炭とする）と比べて絶対量が少なく、且つ、可採量も少ないため、近年、コークス製造に適した粘結炭は、高価で入手が難しくなっている。JIS M 0104（石炭利用技術用語）の定義によれば、粘結炭とは、石炭の性状による分類において、粘結性を示す石炭のことである。また微粘結炭とは、僅かに粘結性を示す石炭のことであり、非粘結炭とは、粘結性を示さない石炭のことである。石炭は天然物であるため明確に分類することは難しいが、非微粘結炭として通常扱われている石炭の範囲を数値で特定する試みがなされている。例えば、石炭の反射率（Ro）と最高流動度（MF）の測定値が、図3に示した斜線で囲まれた範囲内にあるものが非微粘結炭と定義されており、石炭の使用にあたっては、この図を用いることが多い。これと同様に、石炭の性状を最高流動度と平均反射率（石炭化度）によって表示し、産地別の傾向を示したMOFダイアグラムと呼ばれる石炭評価図（図4参照）が知られている。このMOFダイアグラムを用いることで、対象とする石炭の最高流動度と平均反射率（石炭化度）

の測定値から、コークス原料として用いることができるか否かを評価することも行われている。本発明における非微粘結炭は、図3に示した斜線で囲まれた範囲を意味するものとする。すなわち、石炭化度を示す平均反射率（ R_o ）と最高流動度（MF； $\log d d p m$ ）で決定される、 $R_o < 0.85$ であり、かつ、 $MF < 2.5$ であるbの範囲と、 $R_o > 0.85$ であり、かつ、 $MF < 0.5$ であるaの範囲の両方の範囲である。本発明における低石炭化度炭は、これらのうちのbの範囲を意味する。

[0003] 上記したように、粘結炭は高価でしかも入手が難しくなっているのに対し、非微粘結炭は、世界的に粘結炭よりも産出量が多く、粘結炭よりも安価に入手できる。このため、従来より、非微粘結炭を粘結炭相当品に改質する研究が進められており、これまでも数多くの提案がなされている。

[0004] 低石炭化度炭を粘結炭相当品に変換する技術に関しては、粘結性に劣る非微粘結炭を、原料炭に含めて使用する場合に、タールやピッチを粘結材として添加することについて種々提案されている（特許文献1、特許文献2参照）。また、粉状の低石炭化度炭を、タールピッチなどを粘結材としてブリケット化し、これを原料炭（粘結炭）と共にコークス炉に装入する、成型炭法と呼ばれる方法によれば、コークス化性が大幅に改善されるので、コークス炉へ共に装入する原料炭の比率を低減できる。また、非特許文献1では、非粘結炭に、アスファルトを特殊な条件で熱処理して得られる特殊粘結材（ASPと呼ばれている）を添加して成型することで、非粘結炭を良質な強粘結炭に改質できると述べている。さらに、非特許文献1では、ASPは、単なるピッチの代替品ではなく、非粘結炭に対する独特の改質性をもつ改質材であり、これを用いることで、改質効果と成型効果の相乗効果が得られるとしている。なお、上記した技術において、コークス炉に装入される通常の石炭粉の粒度（ -3 mm ）で、湿炭（水分10%程度）にて40mm程度のブリケット（成型物）を作り、コークス炉に装入することが行われている。

[0005] 近年、上記で説明した成型炭法と概念の異なった方法の非微粘結炭を改質する方法が登場している。（財）石炭利用総合センターと（社）日本鉄鋼連

盟との共同開発によるSCOPE 21と称されるシステムであるが、当該技術の基本は、非微粘結炭の粉体を急速加熱することで粘結性を帯びさせることを利用したものである。SCOPE 21プロセスは、通常のコークス炉と比較し、原料炭に対する非微粘結炭の使用比率を拡大することができると同時に、高生産性、環境改善、省エネルギーを図るという特徴をも有する（非特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-8047号公報

特許文献2：特開2004-307557号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：燃料協会誌, Vol. 56, No. 607, 886-897 (1977) .

非特許文献2：エネルギー学会誌, Vol. 84, No. 3, 170-176 (2005) .

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来の改質技術は、いずれも、改質した非微粘結炭のみを原料として強度の高いコークスを製造できているわけではない。これまでに出版されている各報告でも、コークス原料中、高々20～50%程度の非微粘結炭の使用に甘んじているし、現実はまだその比率は低いといわれている。また、非微粘結炭の改質材として使用されている前記したASPは、石油精製で副生した残留残渣油を過熱水蒸気（500～700℃）で熱処理して得られる石油製品であるため、価格が高いという問題以上に、近年、大きな問題となっている省エネルギーという観点からも解決すべき課題がある。このように、コークス製造における非微粘結炭の有効利用は、積年の課題であるが、いまだ確立した技術とはいえないのが現状である。さらに、資源の枯渇、環境保全、省エネルギー（二酸化炭素発生量の削減）といった問題もあり、この点からも検討が急務となっている。

[0009] したがって、本発明の目的は、低石炭化度炭に分類される非微粘結炭を、製鉄用などのコークスの製造における原料として使用可能な粘結炭相当品に変換する低石炭化度炭の改質方法を提供することにある。また、本発明の別の目的は、改質した低石炭化度炭をコークスの製造原料として高い使用比率で適用でき、しかも、適用した場合に、粘結炭を原料としたコークスと同等の品質のコークスが得られ、さらに、省エネルギーにも寄与し得るコークスの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、低石炭化度炭を粘結炭相当品に変換させるための低石炭化度炭の改質方法であって、粉状の低石炭化度炭と、石油系又は石炭系の改質材とを併存させた状態で350℃～450℃の温度で加熱して改質する改質工程を少なくとも有し、上記低石炭化度炭が、石炭のマセラル分析の測定方法によって求められる活性部分の比率が50%を超えるものであることを特徴とする低石炭化度炭の改質方法である。

[0011] 本発明の低石炭化度炭の改質方法の好ましい形態としては、下記のものが挙げられる。上記石油系又は石炭系の改質材として、軟化点が200℃以下80℃以上、キノリン不溶分含有量が10質量%以下、芳香族炭素指数 f_a 値が0.3以上の重質油を用いる低石炭化度炭の改質方法。上記低石炭化度炭の活性部分の比率が60%を超えるものである低石炭化度炭の改質方法。上記粉状の低石炭化度炭と石油系又は石炭系の改質材とを混和して、これらを併存させた状態とする低石炭化度炭の改質方法。上記混和物における前記低石炭化度炭と前記改質材との混合割合が、質量基準で97:3～60:40である低石炭化度炭の改質方法。上記低石炭化度炭が、水分2%以下、粒度1mm以下に乾燥・粉砕されたものであり、且つ、該粉状の低石炭化度炭と石油系又は石炭系の改質材とを混和し、該混和物を所定の形状に成型して成型物とし、該成型物を350℃～450℃の温度で加熱する低石炭化度炭の改質方法。

[0012] 本発明の別の実施形態は、コークス原料の少なくとも一部に低石炭化度炭を改質して得られる粘結炭相当品を用いるコークスの製造方法であって、粉状の低石炭化度炭と、石油系又は石炭系の改質材とを併存させた状態で350℃～450℃の温度で加熱して改質する改質工程を有し、上記低石炭化度炭が、石炭のマセラル分析の測定方法によって求められる活性部分の比率が50%を超えるものであることを特徴とするコークスの製造方法である。

[0013] 本発明のコークスの製造方法の好ましい形態としては、下記のもものが挙げられる。上記石油系又は石炭系の改質材として、軟化点が200℃以下80℃以上、キノリン不溶分含有量が10質量%以下、芳香族炭素指数 f_a 値が0.3以上を用いるコークスの製造方法。上記低石炭化度炭の活性部分の比率が60%を超えるものであるコークスの製造方法。上記低石炭化度炭が、水分2%以下、粒度1mm以下に乾燥・粉砕されたものであり、且つ、該粉状の低石炭化度炭と石油系又は石炭系の改質材との混和物を所定の形状に成型して成型物とし、該成型物を350℃～450℃の温度で加熱するコークスの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、低石炭化度炭を、製鉄用などのコークスの製造における原料として使用可能な粘結炭相当品に効率よく変換する低石炭化度炭の改質方法が提供される。また、本発明によれば、改質した低石炭化度炭をコークスの製造原料として高い使用比率で適用でき、しかも、適用した場合に、粘結炭を原料としたコークスと同等の品質のコークスが得られ、さらに、省エネルギーにも寄与し得る工業価値の極めて高いコークスの製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明のコークス製造方法を工業化した場合の概略構成図である。

[図2]ブリケットを成型するペレタイジング法を適用した一例を示す概略構成図である。

[図3]低石炭化度炭の範囲を示す図である。

[図4] M O F ダイアグラムである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、好ましい実施の形態を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、低石炭化度炭に分類される非微粘結炭を例にとって説明する。本発明者らは、積年の課題であるコークス製造における非微粘結炭の有効利用を可能とする低石炭化度炭の粘結炭相当品への改質方法について鋭意検討を行った。そして、その最終目的を、非微粘結炭を 1 0 0 % 粘結炭相当品に改質でき、しかも、その際の改質効率を上げ、資源の枯渇、省エネルギー（二酸化炭素発生量の削減）にも配慮した改質技術を提供するものである。そして、かかる目的達成に向けて、具体的に、これまでの改質材に対しても有用である効率のよい改質が可能な低石炭化度炭の選定、安価で有効な新たな改質材の探索、低石炭化度炭に対する改質材の使用比率の低減、改質速度の改善などの検討を行った結果、本発明に至った。

[0017] まず、本発明者らは、従来より、非微粘結炭の改質材として使用されている A S P は、改質材としての性能に不満があること、また、前記したように、A S P は、石油精製で副生した残留残渣油を過熱水蒸気（5 0 0 °C ~ 7 0 0 °C）で熱処理して製造された特殊ピッチであるため、価格が高く、近年、大きな問題となっている省エネルギーの観点からも課題があることに着目した。そして、改質効果が高く、しかも、製造にかかるコストやエネルギーの低減が可能な新たな改質材を探索すべく検討を行った。その結果、例えば、石油精製工程で副生する残渣を含んだ高沸点溜出物（重質油）が、低石炭化度炭の改質材として有用であることを見出した。さらなる検討の結果、副生物の中でも、軟化点が 2 0 0 °C 以下 8 0 °C 以上、キノリン不溶分含有量（以下、Q I 成分とも呼ぶ）が 1 0 質量% 以下、芳香族炭素指数 f_a 値が 0.3 以上の芳香族性をもつ重質油が、低石炭化度炭の改質材として有用であることを見出した。このような特徴を有する重質油の一例として、アスファルトを高温高圧下で、ブタンやペンタンなどの溶剤を用い抽出した残渣があるが、かかる重質油は、特に本発明で使用する改質材として好適である。以下、

この重質油をS D Aピッチと呼ぶ。上記の重質油は石油精製の際の副生物として得られ、前記した従来の改質材（例えば、A S P）のように特別の製造コストを必要とするものではなく安価であり、しかも、低石炭化度炭に対して高い改質性能を示すため、改質材として使用した場合には、極めて効果的で、且つ、非常に経済的な石油系の改質材であり、低石炭化度炭に対する使用量を従来のものよりも大幅に低減することができる。詳細については後述する。なお、上記と同様の特性のものが得られれば、石炭系の改質材であっても使用可能である。

[0018] 本発明者らは、次に、改質対象の低石炭化度炭に着目して検討を行った。すなわち、低石炭化度炭の中で、より改質が容易であるものを選択できれば、改質効率を向上できると考えて、非微粘結炭について詳細な検討を行った。その結果、本発明者らが新たに見出した上記の石油系の改質材S D Aピッチを用いた場合は勿論のこと、従来技術において改質材として使用されているA S P等を用いた場合にも、より良好な粘結炭相当品への改質が効率的に可能となる低石炭化度炭の特性を見出して、本発明に至った。具体的には、本発明の低石炭化度炭の改質方法は、改質対象の低石炭化度炭を、石炭のマセラル分析の測定によって求められる活性部分が50%以上、より好ましくは60%以上のものを使用することを特徴とする。本発明で規定する「石炭のマセラル分析の測定によって求められる活性部分」は、「石炭の微細組織成分及び反射率測定方法 J I S M 8 8 1 6」に準拠して測定することで得られる値である。すなわち、本発明でいう活性部分とは、石炭のマセラル分析の測定によって求められる活性成分のことであるが、より具体的には、活性成分とは、石炭中に含まれるビトリニット、エクジニット、デグラレディニットなどの成分を意味するとされている。なお、当該J I Sでは、活性成分に対する語の不活性成分を、「不活性成分とは、石炭を顕微鏡で観察して識別できる微細組織成分(マセラル)のうち、空気との接触を断って加熱した場合、軟化・溶融しない成分」と定義している。

[0019] 本発明者らの検討によれば、このような活性部分が、50%以上、より好

ましくは60%以上の低石炭化度炭を選択して使用することで、改質効率を向上させることができる。本発明者らは、種々の低石炭化度炭について、改質材として、従来のASPと本発明者らが新たに見出したSDAピッチとを用いて改質の程度を観察した。具体的には、活性部分が75%である低石炭化度炭を粉碎し、分級した35メッシュ以下の乾燥石炭粉にそれぞれの改質材を添加し、混練して得た混和物の改質の程度を、ギーセラープラストメータでされる最高流動度で評価した。石炭の粘結性や粘着性に関しては、通常、測定装置として、ギーセラープラストメータ〔JIS M8801（石炭類の試験方法）〕を使用して流動度を測定することで評価されている。ギーセラープラストメータでの測定の際に使用する電気炉は、JIS M8801で、300℃～500℃の温度範囲で、3.0±0.1℃/minで昇温できるものと規定されている。これに対して本発明では、低石炭化度炭と改質材とを混練し、混和物を350℃～450℃の温度で加熱処理して改質することを前提とすることとしたため、実験室での検討にあつたては、上記電気炉で、加熱処理を行うと同時にギーセラープラストメータでの流動度の測定を行った。

[0020] 流動度は、通常ddpm (Dial Division per Minute) 単位で表され、石炭の特性値としては最高流動度 (Maximum Fluidity; MF) を用いている。慣用的にこれを流動度という場合が多く、また、ddpmの常用対数を使用することもある。通常、コークス製造の際に原料炭として用いられる粘結炭は、ギーセラープラストメータ値が300ddpm以上のもの、より好ましくは1,000ddpm以上のものである（図3参照）。これに対して、低石炭化度炭の最高流動度は、非粘結炭の場合は0ddpmであり、微粘結炭の場合は、通常、数十ddpm～100ddpm、高くても200～300ddpm程度であるが、このような非微粘結炭を粘結炭相当品に改質できれば、非常に有用である。例えば、低石炭化度炭を200～300ddpm程度のものに改質できれば、粘結炭に配合してコークス原料として十分に使用可能であるし、さらに300d

d p m以上のものに改質できれば、改質したもののみをコークスの原料炭とすることもできる。

[0021] 上記検討の結果、改質前の低石炭化度炭のみを熱処理した場合は、最高流動度が28 d d p mであったのに対して、それぞれの改質材を、質量基準で低石炭化度炭90に対して10添加した場合には、低石炭化度炭のみの場合と比較し、ASPを添加したものでは、最高流動度が約3倍になり、SDAピッチを添加したものでは最高流動度が6倍以上になり、いずれも改質材として有効であることを確認した。さらに、改質材の添加量を、低石炭化度炭87.5に対して12.5とした場合には、ASPを添加したものでは、低石炭化度炭のみの場合と比較し、最高流動度が約4.5倍に留まったのに対して、SDAピッチを添加したものでは最高流動度が1,000 d d p m以上の良質の粘結炭相当品になった。なお、改質材の添加量をさらに増大させれば、ASPを添加したものも、最高流動度が1,000 d d p m以上の良質の粘結炭相当品になることがわかった。

[0022] 一方、活性部分が50%よりも少ない低石炭化度炭を用いて同様の検討を行ったところ、改質材の添加量を多くし、低石炭化度炭60に対して40としても、改質傾向を示すものの、いずれの改質材を用いた場合にも、得られた改質炭は、それだけでコークス原料とすることができるものではなく、満足できる結果は得られなかった。これらのことは、先ず、改質の対象とする低石炭化度炭を選定する場合には、活性部分が高いものとすることが有効であることを示している。本発明者らのさらなる検討によれば、活性部分が50%以上、より好ましくは60%以上のものを使用すれば、より効率的に且つ確実に、コークス原料となり得る良質の粘結炭相当品への改質が可能である。さらに、改質材としてSDAピッチを使用すれば、従来の改質材のASPよりも安価であることに加えて、その使用量を大幅に低減できることから、より経済的な改質が可能となるので、工業的にはより好ましいと言える。

[0023] 上記した本発明に対し、従来技術では、改質対象の非微粘結炭について、元素分析、工業分析などの記述はあるが、それ以外の分析値についての規定

はない。このことは、従来技術においては、改質対象の非微粘結炭に関し、石炭のマセラル分析の測定によって求められる活性部分の割合が、改質の程度に影響を及ぼすことについての知見さえも、これまでは全く得られていなかったことを意味している。本発明では、従来、まったく考えられていなかった改質対象とする低石炭化度炭を、そのマセラル分析の測定によって求められる活性部分の割合によって着目して選定するという手段によって、低石炭化度炭のより良質な粘結炭相当品への改質効果を、より確実なものとする。

[0024] 前記したように、本発明の低石炭化度炭の改質方法によって改質する対象の石炭としては、例えば、ギーセラープラストメータ値が200～300 d d p mよりも小さい値の非微粘結炭が挙げられる。石炭の種類でいうと、瀝青炭のうち石炭化度の低いものから、亜瀝青炭のうちで石炭化度の高いものが該当する。本発明の低石炭化度炭の改質方法によれば、例えば、後述する実施例の場合のように、この値が数 d d p mのものや、さらには0 d d p mの非粘結炭であっても、良質な粘結炭相当品に改質することが可能である。

[0025] 本発明では、改質対象の低石炭化度炭の選定を、マセラル分析の測定によって求められる活性部分の割合を規定することで行い、さらに選定した低石炭化度炭を改質材と併存させた状態で350℃～450℃の温度で加熱して改質を行う。前記したように、本発明では、より好ましくは、改質材として石油系の改質材のS D Aピッチを使用する。このようにすれば、改質材の使用量を低減した状態で、極めて効率よく良質な粘結炭相当品に改質することができる。以下、本発明に好適な石油系の改質材であるS D Aピッチについて説明する。

[0026] S D Aピッチは、石油精製において副生する残渣を含んだ高沸点溜出物として得られる。中でも改質材として好ましいものは、その軟化点が200℃以下80℃以上、Q I成分が10質量%以下、芳香族炭素指数 f a 値（以下、単に f a 値とも呼ぶ）が0.3以上の重質油である。より好ましいものとしては、 f a 値が0.5以上で、軟化点が190℃以下、さらに好ましくは

180℃以下のものが挙げられる。ここで、 f_a 値は、芳香族炭素の数を全炭素の数で除した値である。なお、本発明で使用した重質油の軟化点は、JIS-K2531に準拠した環球法により測定される軟化点である。この環球法にて測定困難な高軟化点の重質油の軟化点は、JIS-M8801の流動性試験方法（ギーセラープラストメータ法）に準拠した軟化開始温度（ギーセラープラストメータ測定時に指示が動き始めて1.0ddpmに達した時の温度）とした。

[0027] 本発明者らの検討によれば、上記したように、80℃以上の高い軟化点の重質油は、低石炭化度炭との混合で、低石炭化度炭を改質する際に有効となる改質成分が多く、これを用いることで、より高い改質効果を得ることができることがわかった。一方、軟化点が80℃よりも低くなると、本発明で改質を行う350℃～450℃での熱処理時に、重質油に含まれる改質成分が蒸散してしまい十分な改質効果を得にくくなる。一方、熱処理温度は450℃よりも高い温度であると改質が進行しない。具体的な熱処理温度は、使用する改質材との兼ね合いで決定すればよい。例えば、改質材として上記したSDAピッチを用いた場合には、400℃前後の温度で、低石炭化度炭が粘結炭相当品に改質される。

[0028] 石油系の重質油は、軟化点が常温から200℃超まで広い範囲にわたっており、例えば、表1に示すようなものが知られている（松原健次 学位論文「コークス原料用粘結材の評価に関する研究」（1989年、東京大学）より）。本発明では、表1のうち、特に軟化点が200℃以下、80℃以上、QI成分が10%以下で、芳香族性（ f_a ）が0.3以上のものを使用するのがより好ましいと判断した。上記の特性を有するものとしては、表1中のSDAピッチとSRCが該当するが、本発明ではSDAピッチを例にとって説明する。

[0029]

表 1 : 石油系の重質油

	f a	軟化点(°C)	Q I (%)
A 1 ピッチ	0.147	15>	0
A 2 ピッチ (石炭系)	0.919	37	0
K f S A (カフジストレートアスファルト)	0.316	47	0
P D A (フロハノン脱れきアスファルト)	0.404	71	0
S D A ピッチ (溶剤脱れきアスファルト)	0.643	138	0
B 1 ピッチ	0.581	153	19.8
S R C (溶剤精製炭、石炭系)	0.777	158	1.0
B 2 ピッチ	0.651	227	59.7
A S P (ユリカピッチ)	0.637	193	14.9
B 3 ピッチ	0.912	186	25.1

[0030] 本発明において、改質材として好適な重質油の Q I 成分を 10 質量%以下としたのは、下記の理由による。すなわち、Q I 成分の高い重質油は、アスファルトのような石油精製プロセスからの副産物に対し加熱などの 2 次処理を施して製造されたもの（粘結材）であり、この 2 次処理によって生産コストが増大することに加えて、Q I 成分そのものに改質能力はなく、Q I 成分が 10 % を超えると必要な改質効果が小さくなってしまふことによる。なお、軟化点が高く、Q I 成分の大きい重質油は、通常の工程で得られる生成プロセスの副生物の重質油に、さらに特別に加熱処理等を行なって製造されているため価格が高くなり、改質にかかる費用、ひいてはコークスの価格が高くなるのみならず、製造にかかるエネルギーの使用量が大きくなり、省エネルギーの観点からも好ましくない。

[0031] 本発明の低石炭化度炭の改質方法において、上記した S D A ピッチを改質材として使用し、低石炭化度炭と併存させて熱処理する場合には、低石炭化度炭と S D A ピッチの混合比率を下記のようにすることが好ましい。この場合、後述するように低石炭化度炭を乾燥させて使用した場合と、湿潤状態で使用した場合とでは厳密には異なるが、例えば、質量基準で、97 : 3 ~ 60 : 40、好ましくは 96 : 4 ~ 70 : 30、より好ましくは、95 : 5 ~

90 : 10の範囲とする。SDAピッチの混合割合が、97 : 3より少ないと、熱処理時に粘結性の発現が不足となり、一方、60 : 40より多くしても効果の向上は望めず、重質油を多量に使用することにより経済性が損なわれるので好ましくない。先に述べたように、改質材にSDAピッチを使用した場合には、例えば、従来のASPよりも、少ない添加量で、良質な粘結炭相当品への改質が可能となるのでより経済的である。

[0032] 本発明においては、活性部分の比率が50%を超える低石炭化度炭と、上記したような石油系等の改質材とを併存させた状態で、350℃～450℃の温度で熱処理すればよく、その併存のさせ方は特に限定されない。例えば、低石炭化度炭と改質材である重質油とを単に同一炉内に交互に入れたような状態でも、軽く混合して混合物とした状態であっても、ニーダー等で混練して混和物の状態としてもよいが、より好ましくは、十分に混合した混合物或いは混練物とする。本発明の低石炭化度炭の改質方法のより好ましい形態としては、改質対象の低石炭化度炭を、水分2%以下、粒度1mm以下に乾燥・粉砕し、これに、前記したSDAピッチのような改質材を所望の割合で添加して混練して得た混和物を、さらに所定の形状に成型した成型物とすることが挙げられる。成型物をブリケットにする場合、通常の大きさは、長径が40mmであるが、これよりも小さい30mm以下、好ましくは15～25mm程度とするとよい。また、成型物をペレットにする場合、原料炭の粒度を0.4mm（0.4mm以下）とし、その大きさを平均で直径が3mm程度の球状とすることが好ましい。また、これらの成型物の強度は、350～450℃の反応温度で非微粘結炭の改質が進み、必要な粘結性が生ずるまで、所定の形状を維持できる程度のものとする。これらの成型物は、このままコークス炉の原料炭として使用することができ、その結果、製鉄用に使用可能なより良好なコークスを得ることができる。以下、本発明のコークスの製造方法について説明する。

[0033] 本発明のコークスの製造方法は、コークス原料の少なくとも一部に、低石炭化度炭を本発明によって改質して得られる粘結炭相当品を用い、常法に従

ってコークスを製造する。その際に、粉状の低石炭化度炭と、石油系又は石炭系の改質材とを併存させた状態で $350^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱して改質する改質工程を有し、上記低石炭化度炭が、石炭のマセラル分析の測定方法によって求められる活性部分の比率が50%を超えるものであることを要する。より具体的には、上記改質工程で粘結炭相当品を得、これを原料炭の一部或いは全部として用い、コークス化が起る $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上温度で加熱処理することで、良質のコークスを得ることができる。

[0034] 本発明のコークスの製造方法のより好ましい形態について説明する。まず、活性部分が50%、より好ましくは60%以上の低石炭化度炭と、前述したSDAピッチを添加混練後、混和物を上記したようなブリケット或いはペレットに成型し、該成型物をコークス炉に装入する。この結果、ブリケット或いはペレットは、 400°C 付近の温度で加熱されて低石炭化度炭が粘結炭相当のものに変換される。その後、得られた粘結炭相当品をコークス化が起る温度に加熱すれば、強度の高い良質のコークスとなる。この一連の変化について具体的に説明する。まず、上記のようにして得られる成型物をコークス炉に装入して、 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ （通常のコークス炉内では、 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱される）の昇温速度で常温から加熱すると、 $350\sim 450^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、低石炭化度炭は前述したSDAピッチと反応し、成型物は、粘結性を有する粘結炭相当品に変換される。これをさらに昇温させると、熱分解によるガスの発生が盛んになり、成型物の内圧が高まることにより成型物は変形や破壊を伴うが、この段階での変形や破壊は全く問題にならない。さらなる昇温に伴って塊状化が進み、最終的に強固なコークスになる。なお、上記した成型物は、通常のコークスの製造に使用されている粉状の粘結炭と混合してコークス炉に装入するものとしてもよい。

[0035] 本発明のコークスの製造方法は、上記の方法に限定されず、効率の点等で劣るものの、必ずしも成型物としなくとも、活性部分が50%以上、より好ましくは60%以上の低石炭化度炭と、SDAピッチ等の石油系の改質材等を単に混合し、上記の熱処理を行った場合にも良質なコークスを得ることは

可能である。しかし、この場合は、S D A ピッチ等の改質材の配合量を多くするなどの対策が必要となる。

[0036] 本発明にかかるコークスの製造方法を工業化した一例の概略図を、図 1 を示したが、この例では、低石炭化度炭と改質材（S D A ピッチ）との混和物を成型物としている。図 1 を参照して説明すると、先ず、改質対象の低石炭化度炭を、乾燥粉碎機を用いて乾燥と粉碎を同時に行う。得られた粉碎品はサイクロンで集められ、スクリーコンベアにて運ばれ、加熱をした S D A ピッチを添加した後、混練機にて十分に混練し、その後、ブリケット装置で 20 mm 程度の大きさのブリケットを製造する。次に、得られたブリケットをコークス炉に装入し加熱する。その結果、ブリケット状の低石炭化度炭は、炉内で 350℃～450℃に加熱される過程で粘結炭相当品に改質される。

[0037] 上記におけるブリケットを成型するペレタイジング法の一例について詳述する（図 2 参照）。先ず、低石炭化度炭を乾燥粉碎して粒度を 0.4 mm（0.4 mm 以下）にして S D A ピッチと混合する。その後、造粒機にて造粒し、冷却乾燥をする。造粒品は篩にて分級された平均径 3 mm φ のものを抜き取り、その後、固結防止のためコークス粉を被覆する。この結果、層状のペレットが得られるが、大きいペレットは粉碎後に、小さいペレットはそのまま循環して再び造粒、乾燥工程を経て、篩に入る。このようにして得られたペレットは、コークス炉に装入されて粘結炭相当品に改質された後、その後、さらに高温で加熱されて最終的にコークスとなる。

[0038] 従来、原料炭は、湿炭（水分 10% 程度）の状態でコークス炉に装入されている。これに対して、上記のような方法で成型物とする場合には、低石炭化度炭を、水分 2% 以下、好ましくは 1% 以下、より好ましくは 0.5% 以下にまで乾燥された状態で炉内に装入することになる。このため、湿炭の有する水分の蒸発熱相当分が省エネルギーとなり、製鉄用コークスに使用される膨大な石炭量から考えれば、上記したような方法を採用することで莫大な省エネルギーが達成できる。また、低石炭化度炭と S D A ピッチ等の石油系

の改質材との反応は発熱であるので、省エネルギーという点では、この分も加味されるので、より省エネルギーになる。なお、図1に例示したように、乾燥工程においてコークス炉からの排ガスを有効利用すれば、省エネルギー効果をさらに向上させることができる。コークス炉からの排ガスは、排出温度が150℃程度であるが、殆どの製鉄所では未利用で煙突から排出させており、これを有効利用することができれば非常に有用である。

実施例

[0039] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特に断りがない限り、%とあるのは質量基準である。

[0040] [実施例1～4及び比較例1]

改質のための低石炭化度炭として、表2に記載のものを用いた。なお、MF(dddpm)値は、ギーセラープラストメータによって測定した最高流動度の値である。

[0041] 表2：改質対象の原料炭の特性

石炭番号	A	B	C	D	E
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
水分(%)	1.3	1.6	1.6	1.7	1.8
灰分(%)	6.9	8.6	7.8	8.2	14.3
揮発分(%)	41.2	35.7	38.0	34.2	29.2
炭素量(%)	80.2	76.0	81.5	77.0	71.8
水素量(%)	5.6	5.0	5.6	5.0	4.4
活性部分(%)	90	75	61	51	45
MF(dddpm)	30	28	20	15	2
粒度(mm)	—1	—1	—1	—1	—1
反射率(Ro)	0.67	0.52	0.72	0.53	0.42
改質後のMF(dddpm)	1,000	700	500	300	30

[0042] 改質材には、下記の特性値を有する重質油A（SDAピッチ）を用いた。すなわち、灰分が0%、揮発分が71.0%、炭素量が84.0%、水素量が8.0%、軟化点が138℃、QI成分が0%、芳香族炭素指数を示すfa値が0.643のものをを用いた。なお、重質油Aは石油精製工程で得られるライトリフォーメートを溶剤として、アスファルトを溶剤抽出した残渣である。

[0043] 表2に示した特性の各石炭90%に対して、重質油Aを10%混合配合して150℃にて成型し、20mmφ×5mmの円盤状の成型物20gを得た。得られた成型物について、ギーセラープラストメータによって最高流動度（ddpm）を測定する際に、電気炉内の温度条件を、500℃まで3℃/minの昇温速度で上昇させて、流動度の測定をすると同時に、この条件で改質処理を行った。その結果を表2中に示したが、明らかに活性成分の違いが改質効果に影響を与えており、活性成分の割合が高いほど改質の効果がよくなっていることを確認した。特に、活性成分の割合が50%以上、より好ましくは60%以上であれば、十分な改質が可能であることがわかった。ただし、活性成分の割合が50%～60%の比較的低い場合、より効果的な改質を行うには、改質材の添加量を多くするといった手段が必要になる。

[0044] [参考例5～8及び比較例2]

実施例1～4及び比較例1で使用したのと同じ種類の石炭A、石炭B、石炭C、石炭D及び石炭Eと、重質油Aを用い、下記のようにして改質処理についての検討を行った。本参考例の場合は、石炭の粒度を-3mm（3mm以下）としたが、それぞれ石炭の水分量（%）は、参考例5の石炭Aでは9.9%、参考例6の石炭Bでは10.0%、参考例7の石炭Cでは11.0%、参考例8の石炭Dでは12.0%、比較例2の石炭Eでは13.0%であった。各石炭の配合率を90%、重質油Aの配合率を10%として混合配合して実施例1と同様にしてそれぞれ成型物を得た。

[0045] 得られた各成型物を3℃/minの昇温速度で350℃にまで昇温したところ、全部の成型物が亀裂を生じ成型物の形状が保持できず、重質油Aが部

分的に成型物の外へ流失したことが確認された。この結果、これらの成型物内では、これよりも高い温度では石炭と重質油の反応があまり進行しないことが予測された。本発明者らは、形状が保持できなかった原因を、成型物中の水分量が高めになると予想されることから、水分の蒸発に起因して生じたものと推論している。重質油Aと石炭との反応は350℃～450℃の温度範囲で起こると考えられるので、水分量の量が多い系では、反応の結果としての流動性の向上効果は少ないものと予想される。なお、実施例1～実施例4及び比較例1では、昇温の結果成型物の亀裂や変形は起きなかった。

[0046] [実施例5及び比較例3]

実施例1及び比較例1でそれぞれ使用したのと同じ種類の石炭A及び石炭Eを用い、重質油Aを下記の重質油Bにそれぞれ代えた以外は、実施例1及び比較例1と同様にして改質処理を行った。使用した重質油Bの分析値は以下の通りである。すなわち、重質油Bは、灰分が1.0%、揮発分が40.3%、炭素量が86.1%、水素量が5.9%、軟化点が193℃、QIが14.9%、芳香族炭素指数を示すfa値が0.637である。

[0047] 上記の処理を行って得られた各成型品について、ギーセラープラストメータによって最高流動度を測定した。その結果、石炭Aは250ddpm（実施例5）、石炭Eは30ddpm（比較例3）であり、程度の差があるものの、それぞれ改質されていた。しかし、実施例1との比較において、重質油Aを、QI成分が10%以上の重質油Bに代えたことによって、改質効率が低下することが確認された。このことは、改質効率を向上させるためには、実施例1～4で使用した重質油Aを用いることがより好ましいことを示している。

請求の範囲

- [請求項1] 低石炭化度炭を粘結炭相当品に変換させるための低石炭化度炭の改質方法であって、粉状の低石炭化度炭と、石油系又は石炭系の改質材とを併存させた状態で350℃～450℃の温度で加熱して改質する改質工程を少なくとも有し、上記低石炭化度炭が、石炭のマセラル分析の測定方法によって求められる活性部分の比率が50%を超えるものであることを特徴とする低石炭化度炭の改質方法。
- [請求項2] 前記石油系又は石炭系の改質材が、軟化点が200℃以下80℃以上、キノリン不溶分含有量が10質量%以下、芳香族炭素指数 f_a 値が0.3以上の重質油である請求項1に記載の低石炭化度炭の改質方法。
- [請求項3] 前記低石炭化度炭の活性部分の比率が60%を超えるものである請求項1又は2に記載の低石炭化度炭の改質方法。
- [請求項4] 前記粉状の低石炭化度炭と石油系又は石炭系の改質材とを混和して、これらを併存させた状態とする請求項1～3のいずれか1項に記載の低石炭化度炭の改質方法。
- [請求項5] 前記混和物における前記低石炭化度炭と前記改質材との混合割合が、質量基準で97:3～60:40である請求項1～4のいずれか1項に記載の低石炭化度炭の改質方法。
- [請求項6] 前記低石炭化度炭が、水分2%以下、粒度1mm以下に乾燥・粉砕されたものであり、且つ、該粉状の低石炭化度炭と石油系又は石炭系の改質材とを混和し、該混和物を所定の形状に成型して成型物とし、該成型物を350℃～450℃の温度で加熱する請求項1～5のいずれか1項に記載の低石炭化度炭の改質方法。
- [請求項7] コークス原料の少なくとも一部に低石炭化度炭を改質して得られる粘結炭相当品を用いるコークスの製造方法であって、粉状の低石炭化度炭と、石油系又は石炭系の改質材とを併存させた状態で350℃～450℃の温度で加熱して改質する改質工程を有し、上記低石炭化度

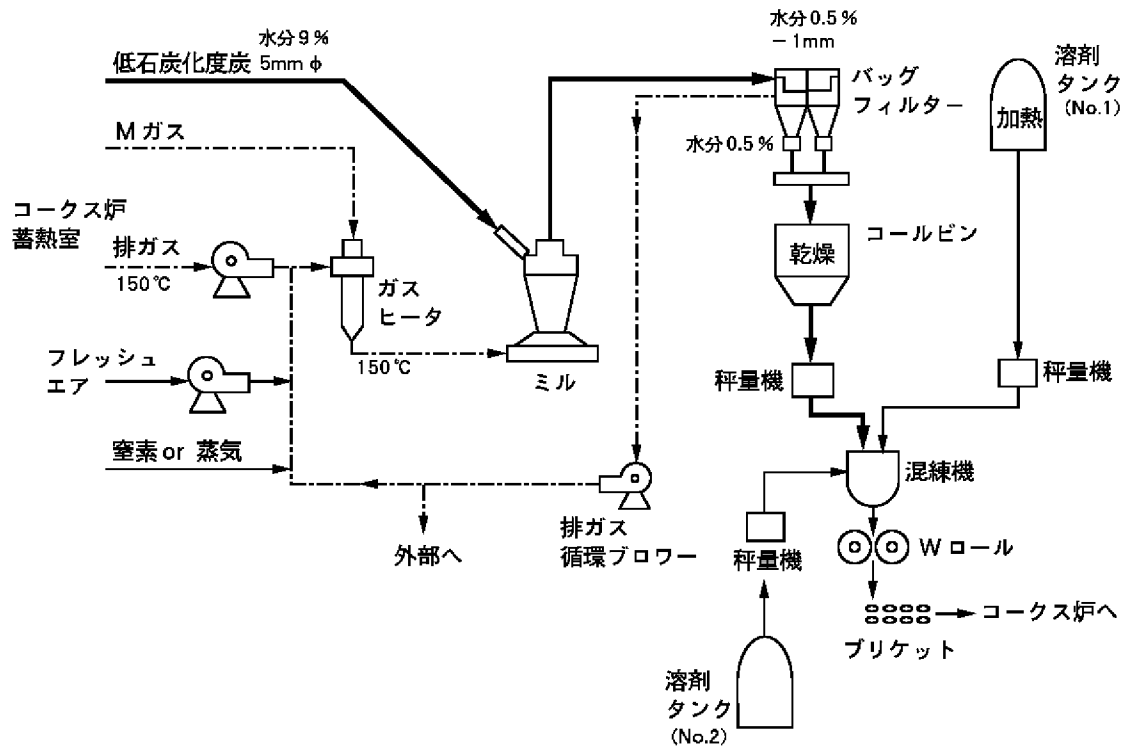
炭が、石炭のマセラル分析の測定方法によって求められる活性部分の比率が50%を超えるものであることを特徴とするコークスの製造方法。

[請求項8] 前記石油系又は石炭系の改質材が、軟化点が200℃以下80℃以上、キノリン不溶分含有量が10質量%以下、芳香族炭素指数 f_a 値が0.3以上である請求項7に記載のコークスの製造方法。

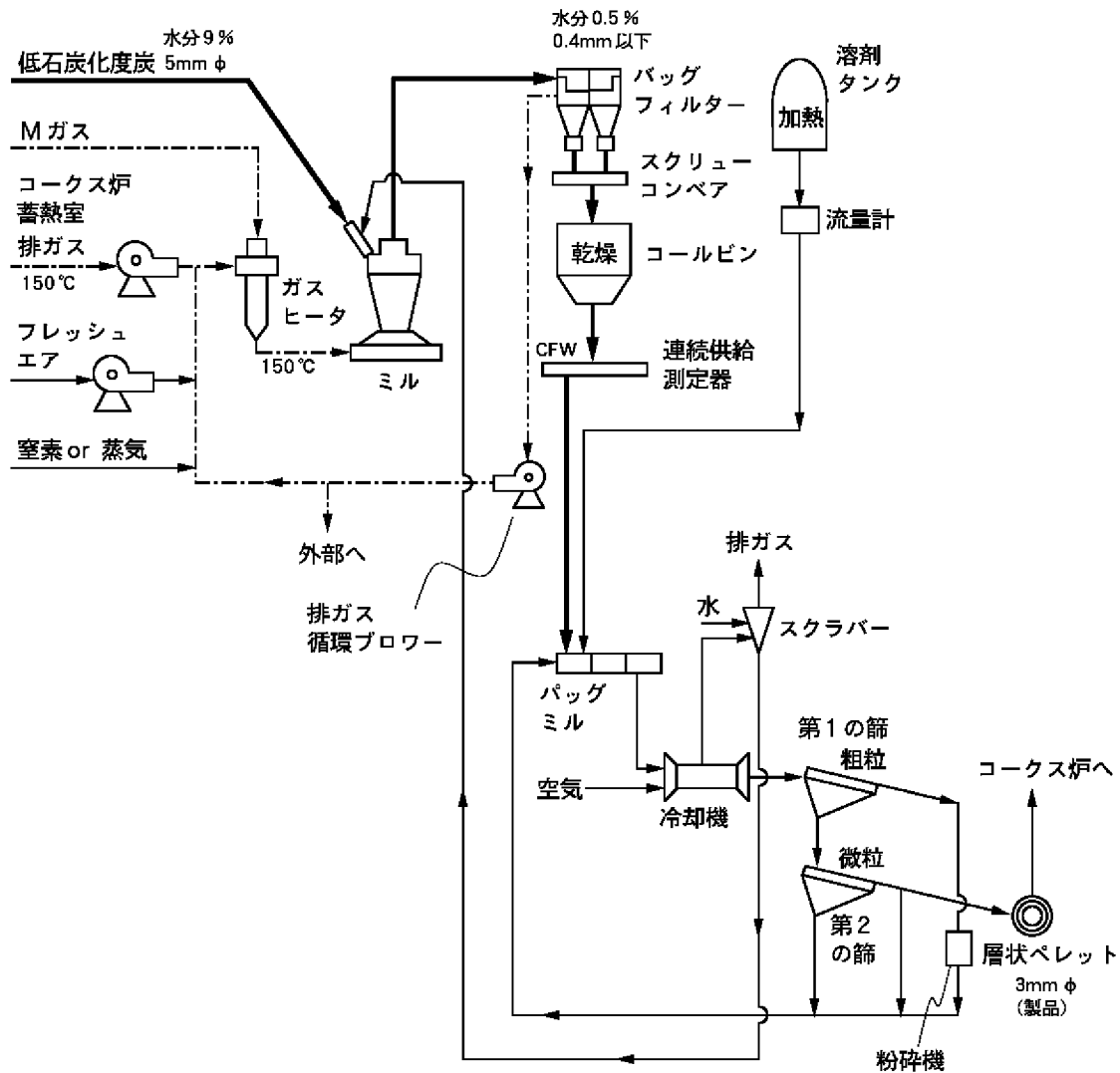
[請求項9] 前記低石炭化度炭の活性部分の比率が60%を超えるものである請求項7又は8に記載のコークスの製造方法。

[請求項10] 前記低石炭化度炭が、水分2%以下、粒度1mm以下に乾燥・粉砕されたものであり、且つ、該粉状の低石炭化度炭と石油系又は石炭系の改質材との混和物を所定の形状に成型して成型物とし、該成型物を350℃～450℃の温度で加熱する請求項7～9のいずれか1項に記載のコークスの製造方法。

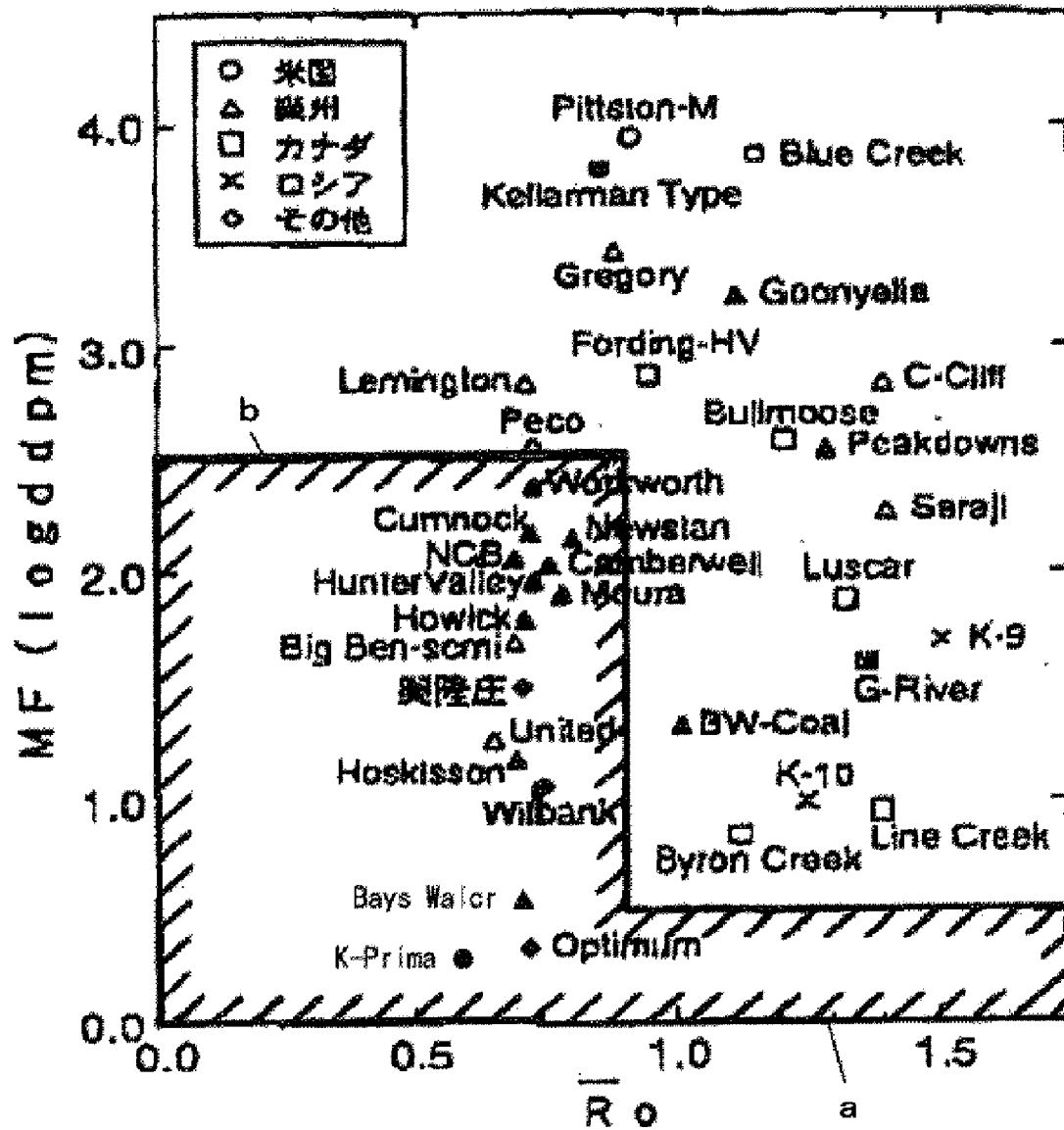
[図1]



[図2]



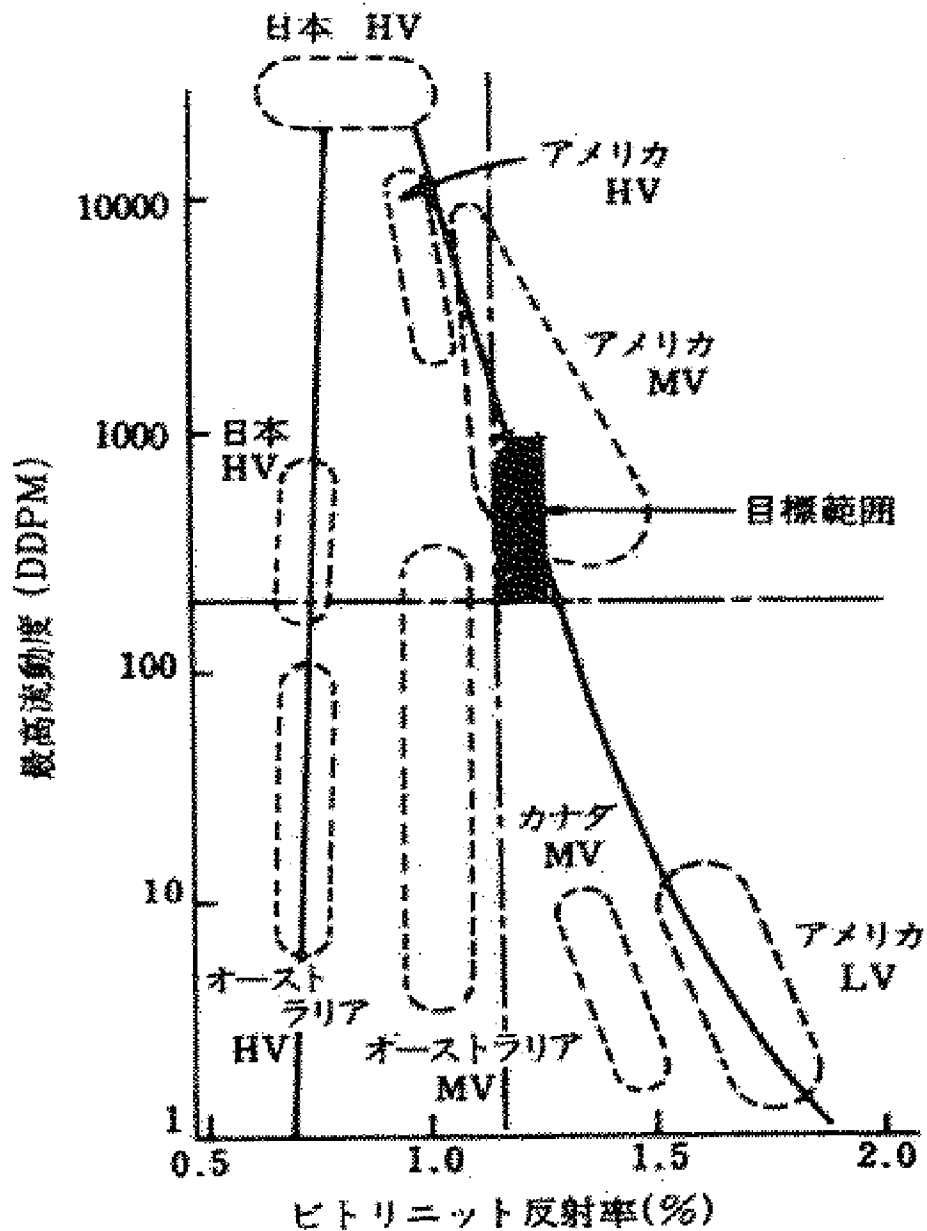
[図3]



a $Ro > 0.85$ でありかつ $MF < 0.5$

b $Ro < 0.85$ でありかつ $MF < 2.5$

[図4]



コークス製造用配合炭配合
 目標例(M.O.F.ダイヤグラム)
 (石炭利用技術辞典、(社)燃料協会編(1974)、p.41)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10B57/08(2006.01)i, C10B53/08(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)

C10B53/08, C10B55/00, C10B57/08, C10L5/00, C10L10/00

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 53-99202 A (Nippon Steel Corp.), 30 August 1978 (30.08.1978), entire text (Family: none)	1-10
Y	JP 56-139589 A (Jushitsuyu Taisaku Gijutsu Kenkyu Kumiai), 31 October 1981 (31.10.1981), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 53-145804 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 19 December 1978 (19.12.1978), (Family: none)	1-10



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

02 March, 2010 (02.03.10)

Date of mailing of the international search report

09 March, 2010 (09.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051531

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-98283 A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 26 July 1980 (26.07.1980), (Family: none)	1-10
A	JP 56-118486 A (Kashima Oil Co., Ltd.), 17 September 1981 (17.09.1981), (Family: none)	1-10
A	JP 59-179586 A (Jushitsuyu Taisaku Gijutsu Kenkyu Kumiai), 12 October 1984 (12.10.1984), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C10B57/08(2006.01)i, C10B53/08(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. C10B53/08, C10B55/00, C10B57/08, C10L5/00, C10L10/00			
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 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y	JP 53-99202 A（新日本製鉄株式会社）1978.08.30, 全文（ファミリーなし）	1-10	
Y	JP 56-139589 A（重質油対策技術研究組合）1981.10.31, 全文（ファミリーなし）	1-10	
A	JP 53-145804 A（住友金属工業株式会社）1978.12.19,（ファミリーなし）	1-10	
☒ 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 02.03.2010		国際調査報告の発送日 09.03.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 森 健一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4 V 9263

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 55-98283 A (川崎重工業株式会社) 1980.07.26, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 56-118486 A (鹿島石油株式会社) 1981.09.17, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 59-179586 A (重質油対策技術研究組合) 1984.10.12, (ファミリーなし)	1-10