

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4820186号
(P4820186)

(45) 発行日 平成23年11月24日 (2011.11.24)

(24) 登録日 平成23年9月9日 (2011.9.9)

(51) Int.Cl.
C 1 O B 57/06 (2006.01)

F I
C 1 O B 57/06

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-55634 (P2006-55634)	(73) 特許権者	000181125
(22) 出願日	平成18年3月2日 (2006.3.2)		持田 勲
(65) 公開番号	特開2006-274251 (P2006-274251A)		福岡県福岡市東区香椎2丁目28番10号
(43) 公開日	平成18年10月12日 (2006.10.12)	(73) 特許権者	505077493
審査請求日	平成20年9月17日 (2008.9.17)		上田 成
(31) 優先権主張番号	特願2005-58011 (P2005-58011)		埼玉県さいたま市南区松本1丁目26番2
(32) 優先日	平成17年3月2日 (2005.3.2)		0号 L G 8 1 1
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(73) 特許権者	000001199
			株式会社神戸製鋼所
			兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2
			6号
		(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100068526
			弁理士 田村 恭生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コークス用粘結材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コークス用原料炭の粘結性を補填するために該コークス用原料炭に配合して用いるコークス用粘結材の製造方法において、

非粘結性一般炭を、水素化重質溶剤存在下、管型反応器および槽型反応器をこの順に用いて2段階水素化反応させて粘結性を有する重質成分に転換することを特徴とするコークス用粘結材の製造方法。

【請求項 2】

前記管型反応器での反応を温度350℃～400℃、反応時間60秒～300秒で、前記槽型反応器での反応を温度350℃～400℃、反応時間10分～60分でそれぞれ行うことを特徴とする請求項1記載のコークス用粘結材の製造方法。

【請求項 3】

前記水素化重質溶剤が、芳香族性指数0.5～0.6、沸点220℃～540℃の重質油および前記コークス用粘結材をコークス用原料炭に配合して乾留する際に発生するコールタル中の沸点220℃～540℃の重質留分を原料とし、芳香族性指数0.5以下に水素化処理したもののうちの少なくともいずれかひとつであることを特徴とする請求項1記載のコークス用粘結材の製造方法。

【請求項 4】

前記非粘結性一般炭10質量%～60質量%に対して前記水素化重質溶剤を90質量%～40質量%配合して反応に供することを特徴とする請求項1記載のコークス用粘結材の

製造方法。

【請求項 5】

前記非粘結性一般炭 100 質量部に対して鉄系触媒を 1 質量部以下添加して反応に供することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のコークス用粘結材の製造方法。

【請求項 6】

槽型反応器にコークス炉ガスを送入し、0.5 MPa～1.5 MPa の圧力下、水素および一酸化炭素雰囲気中で反応させることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のコークス用粘結材の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コークス用原料炭の粘結性を補填するためにコークス用原料炭に配合して用いるコークス用粘結材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

コークス製造に用いられる原料炭（以下、これをコークス用原料炭ということがある。）は、強粘結炭と呼ばれる粘結性を示す瀝青炭を使用することが不可欠である。

しかしながら、このような強い粘結性を示すコークス用原料炭は、電力用一般炭に比較して資源量に制約があり高価格である。

20

【0003】

このため、粘結性の不足する石炭を原料炭に用いることを可能とするべく、石炭系や石油系のピッチを粘結性を補填する粘結材として原料炭に配合する技術が広く知られている。

前者の石炭系ピッチは、粘結炭を乾留して得られるコールタールを原料とするコールタールピッチであり、後者の石油系ピッチとしては、プロパン脱瀝アスファルト（PDA）、アスファルトピッチ（ASP）等が知られている。

石油系ピッチは一般に硫黄含有率が高いこと、また化学構造的な特徴からみた石炭との馴染みの良否の点から、石油系ピッチに比べて石炭系ピッチの方が優れるとされている。

30

この種の技術は種々のものが提案されており、枚挙にいとまがない。

【0004】

一方、低価格で資源量が莫大な亜瀝青炭および褐炭等の粘結性の低い一般炭（以下、これを非粘結性一般炭ということがある。）を原料として粘結材を製造する技術も検討されている。

例えば、一般炭を、鉄系の使い捨て触媒の存在下、420℃以上の温度、70気圧以上の高圧で水素添加反応させる技術があり、その代表例としてアメリカのSRC-Iプロセスが知られている（例えば特許文献1、非特許文献1参照。）。

【特許文献1】特開昭58-24301号広報

【非特許文献1】鉄鋼便覧、第II巻 製鉄・製鋼、1982年12月25日発行、p212

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記SRC-Iプロセスは、高温、高圧下での反応であるため装置費が高く、さらに高度に水素化分解反応が進行するため、液化油とメタン等の炭化水素ガスも副生し、主製品の粘結材収率が50%程度に止まるなどの問題がある。また、高価な水素の消費量が多く、さらにまた脱灰工程のコストがかかるなどの問題もある。このため、この方法は、現在も商業化には至っていない。

【0006】

50

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、粘結性の低い一般炭を原料とする新規で好適なコークス用粘結材の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

非粘結性一般炭からコークス用粘結剤の製造方法における課題を再度まとめると、（１）製造装置費の低減、（２）反応に使用する水素消費量の低減、そして（３）粘結材収率向上の三つである。本発明者等は、これらの課題を同時に解決する手段について種々検討の結果、水素化重質溶剤を用いた２段階熱分解水素化反応によって初めて達成可能であることに想到し、本発明を完成した。

【0008】

上記目的を達成するために、本発明に係るコークス用粘結材の製造方法は、コークス用原料炭の粘結性を補填するために該コークス用原料炭に配合して用いるコークス用粘結材の製造方法において、

非粘結性一般炭を、水素化重質溶剤存在下、管型反応器および槽型反応器をこの順に用いて２段階水素化反応させて粘結性を有する重質成分に転換することを特徴とする。

【0009】

また、本発明に係るコークス用粘結材の製造方法は、前記管型反応器での反応を温度 350℃～400℃、反応時間 60 秒～300 秒で、前記槽型反応器での反応を温度 350℃～400℃、反応時間 10 分～60 分でそれぞれ行うことを特徴とする。

【0010】

また、本発明に係るコークス用粘結材の製造方法は、前記水素化重質溶剤が、芳香族性指数 0.5～0.6、沸点 220℃～540℃の重質油および前記コークス用粘結材をコークス用原料炭に配合して乾留する際に発生するコールタル中の沸点 220℃～540℃の重質留分を原料とし、芳香族性指数 0.5 以下に水素化処理したもののうちの少なくともいずれかひとつであることを特徴とする。

【0011】

また、本発明に係るコークス用粘結材の製造方法は、前記非粘結性一般炭 10 質量％～60 質量％に対して前記水素化重質溶剤を 90 質量％～40 質量％配合して反応に供することを特徴とする。

【0012】

また、本発明に係るコークス用粘結材の製造方法は、前記非粘結性一般炭 100 質量部に対して鉄系触媒を 1 質量部以下添加して反応に供することを特徴とする。

【0013】

また、本発明に係るコークス用粘結材の製造方法は、槽型反応器にコークス炉ガスを送入し、0.5MPa～1.5MPa の圧力下、水素および一酸化炭素雰囲気中で反応させることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明に係るコークス用粘結材の製造方法は、非粘結性一般炭を、水素化重質溶剤存在下２段階水素化反応させて、粘結材となる重質成分を得るため、粘結性の低い一般炭を原料とする新規で好適なコークス用粘結材の製造方法を提供するものである。

また、本発明に係るコークス用粘結材の製造方法によれば、製造装置の費用が安価で、反応に使用する水素消費量が少ないこと等により製造費用が安価で、かつ粘結材収率が高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明に係るコークス用粘結材の製造方法について、以下に説明する。

【0016】

本発明に係るコークス用粘結材の製造方法は、非粘結性一般炭を原料に管型反応器における急速加熱短時間反応を１段目、槽型反応器における長時間反応を２段目とする２段階

10

20

30

40

50

熱分解水素化反応により、粘結性を有する重質成分である粘結材に転換するものである。

これにより、マイルドな反応温度とすることができ、非粘結性一般炭の過度の分解が抑制され、液化油や炭化水素ガスの生成はほとんど起こらない。また、このため、高価な水素消費量は非粘結性一般炭100質量部あたり1質量部以下に抑えられる。

上記の作用機構により、副生成物の大部分は炭酸ガスと水であるため、粘結材の収率は80%程度にも達するばかりではなく、粘結材の性能として求められる軟化領域、粘度（溶融粘度）、水素供与性、溶解力、炭化収率など全ての項目において従来のものと同等以上の機能を発揮する。

【0017】

本発明に係るコークス用粘結材の製造方法について、図1に示す製造プロセス概略図を参照して、さらに詳細に説明する。

10

【0018】

原料である非粘結性一般炭は、水素化重質溶剤と混合された状態で管型反応器10に送入される。このとき、非粘結性一般炭10質量%～60質量%に対して水素化重質溶剤を90質量%～40質量%、好ましくは非粘結性一般炭35質量%～45質量%に対して水素化重質溶剤を65質量%～55質量%、より好ましくは、非粘結性一般炭約40質量%程度に対して水素化重質溶剤を約60質量%程度配合したものを管型反応器10に供給する。

ここで用いる水素化重質溶剤は、好ましくは、芳香族性指数0.5～0.6、沸点220℃～540℃の重質油である。また、水素化重質溶剤は、コークス用粘結材をコークス用原料炭に配合して乾留する際に発生するコールタール中の、好ましくは、沸点220℃～540℃の重質留分を原料とし、好ましくは芳香族性指数0.5以下に水素化処理したもの（コールタール重質油）であってもよい。あるいはまた、水素化重質溶剤は、これらの重質油の混合物であってもよい。

20

また、非粘結性一般炭100質量部に対して微粉末使い捨て鉄系触媒を1質量部以下添加して反応に供すると、より水素化反応が進行する。使用できる鉄系触媒としては、安価な鉄鉱石から、パイライト（主成分 FeS_2 ）、ヘマタイト（主成分 Fe_2O_3 ）、リモナイト（主成分 FeOOH ）等が、また合成触媒からは、 α オキシ水酸化鉄（ αFeOOH ）や γ オキシ水酸化鉄（ $\gamma\text{-FeOOH}$ ）等が例示できる。

【0019】

30

管型反応器10では、好ましくは、温度350℃～400℃、反応時間60秒～300秒、より好ましくは温度380～400℃程度、反応時間200秒程度の条件で急速加熱する。

管型反応器10を出た混合物は槽型反応器12で、好ましくは、温度350℃～400℃、反応時間10分～60分、より好ましくは、温度370～390℃程度、反応時間30分程度の十分な反応条件の下、一般炭の熱分解温度付近まで加熱する。これにより、炭酸ガスと水を生成する。この時発生する熱分解フラグメントに対して水素化重質溶剤からの発生期の活性水素が反応して、熱分解水素化反応が生じる。

このとき、粘結材製造装置（図1中、実線で示す範囲）をコークス炉14に隣接して設ける場合は、コークス炉14から発生するガス（COG）を槽型反応器12に低压送入することで、水素源とすることができ、この場合、0.5MPa～1.5MPaの压力下、水素および一酸化炭素雰囲気中で反応させると好適である。

40

槽型反応器12で得られる石炭反応物は、連続的に抜き出されてフラッシュドラム16で炭酸ガスと水が分留される。

【0020】

炭酸ガスと水を分留した残りのフラッシュドラム16の塔底油は、減圧蒸留塔18にて、例えば、塔底温度310℃～350℃、圧力5kPa～15kPaの条件で減圧重質油を分留し、減圧蒸留塔18の底部から粘結剤が抜き出される。

減圧重質油は溶剤水素化反応塔20へ送入され、水素で水素化されて、水素化重質溶剤として循環使用される。

50

なお、粘結材製造装置がコークス炉14に隣接する場合はコークス炉ガス（COG）中の水素を減圧重質油の水素化に利用できる。

【0021】

減圧蒸留塔18で得られる粘結材は、沸点範囲が常圧換算500℃以上、軟化点が150℃以上あり、硬ピッチに近い性状を有する。このため、粘結材製造装置をコークス工場に併設する場合は、減圧蒸留塔18からの粘結材をホットな熔融状態で石炭に添加することができ、省エネルギーとなる。ただし、この場合は、粘結材と石炭粒子を加熱下で混練して両者が馴染むようにするための装置が必要になる。すなわち、冷却固化することなくニーダー22で一般炭と混練後、ミキサー24で装入炭と配合してコークス炉14へ装入することによって、低価格一般炭の使用比率増大やコークス強度の向上などの効果がある。これに対して、粘結材製造装置とコークス工場が隣接していない場合は、粘結材を冷却固化させた後、コークス工場まで輸送し、適当な粒度に粉碎し、ニーダー22を経由することなくミキサー24で一般炭と配合して、コークス炉14への装入炭に添加する。これにより、粘結性補填効果が享受できる。すなわち、低価格一般炭の使用比率増大やコークス強度の向上などの効果がある。

10

【0022】

粘結材製造装置では、上記のように、コークス工場から大量に生成する水素を使用できるので、水素発生装置が不要である。また、コークス工場で発生する、水素化重質溶剤の原料となるコールタールをそのまま利用できる。

また、粘結材製造装置をコークス工場に併設する場合は、コークス工場に既設の石炭のハンドリング施設が完備しており、石炭の荷揚げ、輸送、配合などの装置を新たに設置する必要がない、など多くの利点がある。

20

【実施例】

【0023】

タニトハルム炭（インドネシア産：亜瀝青炭）を原料とし、2段階反応温度として370℃と390℃の二種類の代表的な反応条件で粘結材を製造した、実施例1および実施例2の反応条件を表1に、および反応生成物の収率等を表2に、それぞれ示す。なお、表2中、「daf」はdry ash free（無水無灰ベース）の意味である。

【0024】

【表1】

30

			実施例1	実施例2
反応温度	1段目	(°C)	380	400
	2段目	(°C)	370	390
反応圧力		(MPa)	0.7	1.2
反応時間	1段目	(sec)	200	200
	2段目	(min)	30	30
鉄系触媒 ^{*1)}		(wt%)	—	1.0
水素化重質溶剤 ^{*2)} のfa ^{*3)}		(—)	0.5	0.5
非粘結炭濃度		(wt%)	40	40

40

*1) 鉄系触媒：非粘結性一般炭100質量部に対するドライベース（乾燥天然リモナイト鉱石）の質量部（株式会社神戸製鋼所製インドネシア産天然リモナイト鉱石の油中超微粉碎品使用、平均粒系0.5ミクロン）

*2) 水素化重質溶剤：沸点220～540℃

*3) faは、芳香属性指数を表す。

【0025】

【表 2】

粘結材	(wt%/daf)	81.9	60.2
炭酸ガス・CO ₂	(wt%/daf)	6.9	7.2
水・H ₂ O	(wt%/daf)	7.0	8.0
炭化水素ガス・C1～C4	(wt%/daf)	1.0	2.1
油分	(wt%/daf)	4.1	24.8
水素消費量	(wt%/daf)	0.9	2.3

10

【0026】

実施例1の2段目反応温度が370℃の場合、比較例として示した実施例2の2段目反応温度が390℃のより水素化反応が進行する場合と比較して、より水素消費量が少なく、脱炭酸ガスと脱水反応の進行が低くなり、その結果として粘結材の収率がより高くなっていることがわかる。

つぎに、原料として使用したタニトハルム炭と生成した粘結剤の元素分析値をそれぞれ表3に示す。また、得られた粘結材を対炭あたり6質量%添加した装入炭および比較のために粘結材を無添加の装入炭をそれぞれ試験コークス炉にて所定の条件で乾留し、得られたコークスのドラム強度指数を表4に示す。実施例1の2段目反応温度が370℃の場合、実施例2の2段目反応温度が390℃の場合と比較して、水素分と酸素分が幾分高いが、コークス強度の差はみられない。

20

【0027】

【表 3】

	タニトハルム炭	粘結材(実施例1)	粘結材(実施例2)
C (wt%/daf)	75.9	89.0	89.7
H (wt%/daf)	5.8	5.3	5.0
N (wt%/daf)	1.8	1.0	1.0
S (wt%/daf)	0.2	0.2	0.3
O (wt%/daf)	16.3	4.5	4.0

30

【0028】

【表 4】

	粘結材なし	粘結材(実施例1)	粘結材(実施例2)
DI (150/15)*	83.5	85.6	86.0

※ DI (150/15):ドラム150回転後の15mm以上の割合

【図面の簡単な説明】

40

【0029】

【図1】本発明のコークス用粘結材の製造プロセスの概略図である。

【符号の説明】

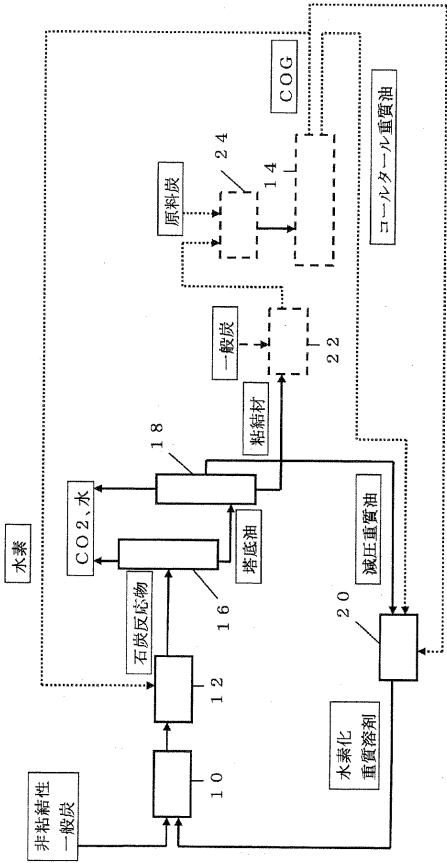
【0030】

- 10 管型反応器
- 12 槽型反応器
- 14 コークス炉
- 16 フラッシュドラム
- 18 減圧蒸留塔
- 20 溶剤水素化反応塔

50

2 2 ニーダー
2 4 ミキサー

【図 1】



フロントページの続き

- (74)代理人 100103115
弁理士 北原 康廣
- (72)発明者 持田 勲
福岡県福岡市東区香椎2丁目28番10号
- (72)発明者 上田 成
埼玉県さいたま市南区松本1丁目26番20号LG811
- (72)発明者 荒牧 寿弘
千葉県木更津市清見台南3丁目12番19号
- (72)発明者 小野崎 正樹
神奈川県横浜市金沢区釜利谷東3丁目43番24号
- (72)発明者 矢幡 悌三郎
千葉県白井市七次台1丁目22番17号
- (72)発明者 田村 正明
兵庫県西宮市神園町10-36
- (72)発明者 織山 純
東京都新宿区百人町3丁目32-1-502
- (72)発明者 小橋 康浩
兵庫県神戸市北区大原2丁目6番2号

審査官 森 健一

- (56)参考文献 特開昭55-127489 (JP, A)
特開昭52-104503 (JP, A)
特開昭51-128301 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10B 57/04
C10L 5/00