

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4107038号  
(P4107038)

(45) 発行日 平成20年6月25日(2008.6.25)

(24) 登録日 平成20年4月11日(2008.4.11)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>C 1 O B 57/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O B 57/04	1 O 1	
<b>C O 1 B 31/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 1 B 31/00		

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2002-293759 (P2002-293759)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成14年10月7日(2002.10.7)	(74) 代理人	100097928 弁理士 岡田 数彦
(65) 公開番号	特開2004-124014 (P2004-124014A)	(72) 発明者	山村 雄次 香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社内
(43) 公開日	平成16年4月22日(2004.4.22)	(72) 発明者	藤井 好弘 香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社内
審査請求日	平成17年8月17日(2005.8.17)	審査官	澤村 茂実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 仮焼コークスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

キノリン不溶分の含有量が10～25重量%の重質油に3～20重量%のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼することを特徴とする仮焼コークスの製造方法

【請求項2】

重質油のキノリン不溶分含有量が15～20重量%である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

カーボンブラックの平均粒径が10nm以上で100nm以下である請求項1又は2に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は仮焼コークスの製造方法に関し、優れた物性を有し、例えば、半導体製造用治具などに利用される高密度等方性炭素材用原料やアルミニウム電解槽用カソードブロックの製造の際の骨材として好適な新規な仮焼コークスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えばピッチコークスは、ピッチを乾留して得られ、灰分が少ない特徴を有する。そして、ピッチコークス(骨材)とバインダーピッチとの混練・成形物を焼成・黒鉛化して製造

される成形体は、例えば、機械用軸受、放電加工用電極、半導体製造用治具、アルミニウム電解槽用カソードブロックとして使用される（例えば特許文献1参照）。

【0003】

上記の様なピッチコークスは、何れの用途においても固いものが望ましく、また、骨材としてピッチコークスを使用して得られる上記の様な成形体は、密度や強度が高く、熱膨張係数（CTE）が大きいものが望ましい。斯かる成形体は、組織が小さく且つ等方性であり、また、固さにも優れる。なお、ピッチコークス等の固さはHGI（Hard Groove Index）と呼ばれる指標で表され、この数値が小さいほど固い。そして、その測定方法は、JIS M8801-5「粉碎性試験法」に規定されている。

【0004】

【特許文献1】

特開昭52-119615号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、固くて、しかも、熱膨張係数、嵩密度、曲げ強度、固有抵抗に優れた成形体を製造するための骨材として使用することが出来る仮焼コークスの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、キノリン不溶分の含有量が特定量の重質油に特定量のカーボンブラックを混合した後にコークス化することにより、上記の目的を容易に達成し得るとの知見を得、本発明の完成に至った。

【0008】

本発明の要旨は、キノリン不溶分の含有量が10～25重量%の重質油に3～20重量%のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼することを特徴とする仮焼コークスの製造方法に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

本発明においては、原料として、重質油とカーボンブラックを使用する。重質油としては石炭系または石油系の何れであってもよい。石炭系重質油としては、コールタール、コールタールピッチ等が挙げられ、石油系重質油としては、FCC（流動接触分解）残渣、EHE（エチレン製造時の副生油）、常圧残渣油、減圧残渣油などが挙げられる。これらの中では、コールタールピッチが好適であり、その具体例としては、コークス製造時に副生する軟化点が100以下のコールタールピッチが挙げられる。

【0011】

本発明においては、キノリン不溶成分（QI）の含有量が10～25重量%、好ましくは10～20重量%、更に好ましくは15～20重量%の重質油を使用する。QIの含有量が10重量%未満の場合は本発明の目的を達成することが出来ず、25重量%を超える場合は重質油の粘性が上昇し、移送などの点で問題がある。QIの含有量の調節は、重量沈降法、遠心分離法、濾過法などの公知の方法を採用することが出来、この場合、各操作を容易にするため必要に応じて適宜の溶媒を使用してもよい。QIの含有量が所望に調節されたコールタールピッチ等は、市販されているので容易に入手することが出来る。

【0012】

カーボンブラックとしては、ゴム用やカラー用のものが使用できる。カーボンブラックの平均粒子径は、通常10nm以上であり、通常300nm以下、好ましくは100nm以下である。粒子径が小さすぎると重質油との混合性が悪く、混合後の粘度上昇が著しい。また、過度に大きな粒子径のカーボンブラックは工業的に製造できない。また、カーボンブラックとしては、ヨウ素吸着量が100mg/g以下のものが好ましい。ヨウ素吸着量

10

20

30

40

50

が多すぎると、重質油との混合性が悪く、混合後の粘度上昇が著しい。なお、カーボンブラックのヨウ素吸着量の下限は通常20 mg / gである。また、移送や粉塵飛散対策の面から造粒したカーボンブラックが好ましい。

**【0013】**

先ず、本発明においては、重質油にカーボンブラックを混合する。この際、カーボンブラックの混合を容易に行なうため、後述のコークス化時に発生するアントラセン油が主成分の重質油を使用するのが好ましい。そして、具体的には次の様な要領で混合処理を行なうのが好ましい。すなわち、攪拌機付タンク内に上記のアントラセン油を入れ、これにカーボンブラック(CB)を添加して攪拌混合する。そして、得られたアントラセン油・CBの混合物を後述のコーカーへ装入し、同時に原料の重質油をライン混合する。

10

**【0014】**

本発明において、重質油に対するカーボンブラックの混合割合は、3～20重量%、好ましくは3～15重量%、更に好ましくは3～10重量%とされる。カーボンブラックの混合割合が3重量%未満の場合は本発明の目的を達成することが出来ず、カーボンブラックの混合割合が20重量%を超える場合はカーボンブラックの増量による格別な効果もなく経済的ではない。

**【0015】**

そして、本発明においては、上記の様にして得られた重質油とCBの混合物をコークス化する。コークス化は、所謂ディレードコーカーを使用して行われる。この際、温度は、通常450～520、好ましくは460～500、圧力は、通常1.0MPa以下、好ましくは0.5MPa以下、コーキング時間(原料の連続装入時間)は、通常24～48時間、好ましくは24～36時間とされる。そして、アントラセン油が主成分ある重質油がコークス化時に発生するが、この重質油は、前記の様に、カーボンブラックの混合の際の媒体として利用することが出来る。

20

**【0016】**

次いで、本発明においては、ディレードコーカーから排出された塊状の生コークスを仮焼する。仮焼は、仮焼炉として、ロータリーキルン、ロータリーハース等を使用して行なわれる。この際、温度は、通常1300～1500、好ましくは1400～1500、時間は通常1～3時間とされる。

**【0017】**

上記の様にして得られた本発明の仮焼コークスは、その優れた特性を活かし、各種の用途に利用することが出来る。特に、粉碎、粒度調整後、バインダーピッチと混合して成形し、更に、これを焼成した後、黒鉛化することにより、高強度で高密度の等方性炭素材や優れた性能のアルミ精錬用カソードブロックを得ることが出来る。

30

**【0018】****【実施例】**

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

**【0019】**

実施例1～3及び比較例1～3

重質油として表1に示すQI含有量のコールタールピッチ、カーボンブラックとして、平均粒子径43nm、ヨウ素吸着量53mg/gのカーボンブラック(三菱化学社製「N550M」)を使用した。

40

**【0020】**

先ず、攪拌機付タンク内に上アントラセン油が主成分の重質油を入れ、これにカーボンブラック(CB)を添加して攪拌混合した。そして、得られたアントラセン油・CBの混合物をディレードコーカーへ装入し、同時に原料の重質油をライン混合した。原料の重質油に対するカーボンブラックの割合は表1に示す様に調節した。

**【0021】**

そして、ディレードコーカーにアントラセン油・CBの混合物と原料の重質油とを連続装

50

入しつつ、480 で24時間処理してコークス化を行ない、生コークスを得た。

【0022】

次いで、ロータリーキルンに上記のディレードコーカーから排出された塊状の生コークスを供給し、1500 で1.5時間仮焼し、仮焼コークスを得た。そして、以下の方法で成形体を製作し、以下の方法で仮焼コークス及び成形体（黒鉛化ブロック）の評価を行なった。結果を表1に示した。

【0023】

<成形体の製作>

仮焼コークスにバインダーピッチを外割で30重量%加え、ニーダーで混練後、50tモールドプレス機で直径60mm長さ120mmのに成形した後、直径20mm長さ120mmに加工する。その後、1000 で15時間焼成後、2800 で1時間黒鉛化する。そして、直径20mm長さ100mmに加工する。

【0024】

<評価方法>

(1) 仮焼コークスのHGI :

JIS M8801-5「粉砕性試験法」に準拠して測定する。

【0025】

(2) 成形体のCTE（長さ方向）:

30 ~ 130 まで10 /分で昇温して測定する。

【0026】

(3) 成形体の嵩密度（g/cm<sup>3</sup>）:

円柱状成形体の直径、長さ、重量を測定して算出する。

【0027】

(4) 成形体の曲げ強度（Kgf/cm<sup>2</sup>）:

JIS R 7272「高純度黒鉛素材の物性試験法」に準拠して測定する。

【0028】

(5) 成形体の固有抵抗:

JIS R 7272「高純度黒鉛素材の物性試験法」に準拠して測定する。

【0029】

【表1】

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
原料ピッチ	Q I（重量%）	15	15	15	5	15	15
カーボンブラック	添加量（重量%）	5	10	3	5	0	2
コークス物性	HGI	20.7	19.6	21.0	30.0	22.0	21.5
成形体物性	CTE（×10 <sup>-7</sup> /℃）	39.2	40.0	38.3	26.0	35.0	37.0
	嵩密度（g/cm <sup>3</sup> ）	1.58	1.59	1.55	1.49	1.51	1.53
	曲げ強度（Kgf/cm <sup>2</sup> ）	226	231	205	155	185	195
	固有抵抗（μΩm）	15.9	16.4	14.5	11.9	12.9	13.1

【0030】

**【発明の効果】**

以上説明した本発明によれば、固くて、しかも、熱膨張係数、嵩密度、曲げ強度、固有抵抗に優れた成形体を製造するための骨材として使用することが出来る仮焼コークス及びその製造方法が提供され、本発明の工業的価値は顕著である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平02-069308(JP,A)  
特開平08-026709(JP,A)  
特開平04-283293(JP,A)  
特開平04-370191(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C10B 1/00-57/18  
C01B 31/00-31/62