ピッチの炭化に関する研究

— 昭和47年11月3日第9回石炭科学会議講演 —

九州大学生産科学研究所 山本賢則・竹下健次郎
西村幸雄
九州大学理学部 高橋良平

1. 緒 言

コールタールピッチおよび石油ピッチなどの易黒鉛化性有機物を炭化処理した場合に420°C付近で、偏光顕微鏡下に異方性の球晶が認められることは、G. H. Taylor¹⁾, J. L. White²⁾, 本田³⁾らによって、すでに報告されている。

コールタールピッチと石油ピッチの炭化過程において、軟化溶融した均質な等方性構造から、微小異方性球晶を生成し、その成長過程の差異については、数多くの報告⁴⁾が見られる。しかしながら、ピッチの化学構造と球晶の生成および成長とを関連づけて、系統的な検討を加えた報告はあまり見られない。

そこで、コールタールピッチと石油ピッチの化学構造上の相違点に関しての比較検討を行なうために、ピッチを種々の溶剤で段階的に抽出し、元素分析、分子量測定、高分解能NMRスペクトル分析により各抽出物の平均的構造を推定し、構造指数および分子量分布について検討を加えた。さらに、平均的構造を推定したコールタールピッチおよび石油ピッチの各抽出物を炭化処理し、化学構造と異方性球晶の生成および成長との関連性について検討を加えた。

また、本田らにより、コールタールピッチにおいて、異方性球晶の生成および成長を阻害していると報告されているキノリン不溶分を、アセトン不溶-ベンゼン可溶分に添加して、炭化処理を行ない、球晶の生成および成長に与えるキノリン不溶分の影響⁵⁾に関して検討を加えた。

2. 実 験

2-1 試料ピッチ

ピッチは、製造条件によって性状が異なってくるが、石油系ピッチと石炭系ピッチとの比較検討を行なうことが目的であるので、試料ピッチとして、分解重油を300°Cでトッピングして得られた石油ピッチとタール蒸留残渣のコールタールピッチの2種を使用した。それらの性状をTable 1に示した。

Table 1 Characteristics of pitches

Elemental analyses (%)	Naphtha pitch	Coal tar pitch
C	90.6	92.4
H	8.5	5.2
N	0.3	1.2
O	0.2	0.8
S	0.4	0.4
BI (%)	0.5	11.0
QI (%)	—	3.7

BI : Benzene Insoluble
QI : Quinoline Insoluble

2-2 溶剤抽出

Fig. 1 に溶剤抽出法を示している。試料ピッチ20gをまず約200mlの*n*-ヘキサンで約50hr抽出し、抽出液から*n*-ヘキサンを除去して、抽出物No. 1を得た。抽出残渣は、さらに約200mlのアセトンで約50hr抽出し、抽出物No. 2を得た。以後、溶剤をベンゼン、キノリンとかえて同様な操作を行ない、抽出物No. 3, No. 4を得た。抽出は、No. 1からNo. 3に関しては、ソックスレー抽出装置を使用して抽出を行ない、No. 4に関しては、デカンテーションをくりかえして行なった。

さらに、キノリン不溶分は、日鉄化学㈱より提供された軟ピッチスラッジから、つぎのような方法で分離した。軟ピッチスラッジをキノリンに1:30の割合で溶かし、遠心分離(7,000rpm, 40min)にかけ、上澄液をデカンテーションしたのち、ガラスフィルターでろ過した。ガラスフィルター上の残渣を5%塩酸で洗条し、残留している少量のキノリンを除去した。さらに5%アンモニア水溶液、蒸留水で数回洗条して、キノリン不溶分を得た。

2-3 分子量測定

抽出物No. 1からNo. 3については、溶媒にベンゼンを用いて凝固点降下法により、No. 4については、

Fig. 1 Scheme for solvent Fractionation

Fig. 2 NMR Spectrum of Fraction (No. 2) of Naphtha Pitch

カンファーを用いてラスト法により平均分子量を求めた。

2-4 高分解能NMRスペクトルの測定

NMRスペクトルの測定は、抽出物 No. 1 から No. 3 について、二硫化炭素を溶媒として、試料濃度 10 wt% で行なった。内部標準物質としてテトラメチルシラン (TMS) を用いた。Fig. 2 に一例として、石油ピッチの抽出物 No. 2 の NMR スペクトルを示した。プロトンシグナルは、Chamberlain ら⁶⁾ のデータを用いて、それぞれつぎのように帰属した。

$\delta = 8.00 \sim 6.00 \text{ ppm}$ Ha: 芳香族水素

$\delta = 3.20 \sim 2.35 \text{ ppm}$ H₁: 芳香族環に結合するメチル基以外の側鎖の α 位炭素につく脂肪族水素
 $\delta = 2.35 \sim 2.00 \text{ ppm}$ H₂: 芳香族環に結合するメチル基水素

$\delta = 2.00 \sim 1.10 \text{ ppm}$ H₃: 1) 芳香族環側鎖アルキル基の β 位メチル基水素, 2) ナフテン環水素, 3) β 位以上のメチレン基水素およびメチン基水

素, 4) 脂肪族飽和炭化水素のメチレン基およびメチン基水素

$\delta = 1.10 \sim 0.50 \text{ ppm}$ H₄: γ 位以上のメチル基水素および飽和炭化水素のメチル基水素

さらに、試料中のそれぞれの水素分布比は、吸収スペクトルの積分強度比から求めた。

2-5 炭化

炭化は、いずれも自動温度調節装置付の縦型電気炉を使用し、硬質ガラス製容器に試料を約 15 g 入れ、N₂ ガス雰囲気中で行なった。昇温速度は 3°C/min とした。ついで、所定の温度に一定時間保持したのちに、室温まで放冷した。

2-6 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡観察のための試料は、エポキシ系樹脂で成形したものを、酸化クロムで研磨して作成した。偏光顕微鏡観察は、キセノン光源を有するライツ製反射偏光顕微鏡を用いて行ない、球晶の生成および成長について検討を加えた。

3. 結果および考察

3-1 石油ピッチ および コールタールピッチの平均的構造

石油ピッチの各抽出物の性状を Table 2 に示した。化学組成から、大部分が C と H から成っている化合物と考えられる。抽出物 No. 1 から No. 3 の順に分子量が大きくなり、C% が増加し、H% が減少して、H/C がしだいに小さくなり、芳香族性が大きくなっている。NMR スペクトルから石油ピッチは、全体的に側鎖の多い構造から成る化合物と考えられ、No. 1 から No. 3 の順に、芳香族水素の割合が増加し、脂肪族水素の割合が減少していることが認められる。

さらに、以上の結果を用いて、Brown⁷⁾, Williams⁸⁾ らの方法により、各抽出物について構造指数を求めた結果、芳香族性指数 fa は、No. 1 から No. 3 の順に大きくなり、芳香族縮合環数 R も順に大きくなっていることが認められる。また、アルキル側鎖は、2 ~ 4 個の炭素数をもっており、一部ナフテン環の存在が推察される。以上のことにより、各抽出物の平均的構造を推定すると、No. 1 は、ベンゼン環に側鎖が 2 ~ 3 カ所に置換した構造、No. 2 は、2 ~ 3 環の芳香族縮合環に側鎖が 3 ~ 4 カ所に置換した構造、No. 3 は 4 ~ 5 環の芳香族縮合環に側鎖が 3 ~ 4 カ所に置換した構造と推定される。Fig. 3 に以上の条件を満足する平均的構造の一例を各抽出物について示した。

コールタールピッチの各抽出物の性状は Table 4 に示した。組成をみると、石油ピッチにはベンゼン不溶

Table 2 Elemental analyses, hydrogen distribution and molecular weight (Naphtha pitch)

Fraction	Fract. Yield(%)	Elemental Analyses (%)					Hydrogen Distribution					$\frac{H}{C}$	Mol Wt
		C	H	N	O	S	$\frac{H_3}{H}$	$\frac{H^1}{H}$	$\frac{H^2}{H}$	$\frac{H^3}{H}$	$\frac{H^4}{H}$		
No-1	26.6	90.01	9.25	0	0.22	0.52	0.25	0.14	0.08	0.39	0.14	1.22	170
No-2	28.8	90.68	8.64	0.08	0.13	0.47	0.30	0.15	0.11	0.32	0.12	1.14	230
No-3	44.1	91.88	7.37	0.49	0.03	0.23	0.41	0.17	0.12	0.23	0.07	0.96	340

Table 3 Structural parameters (Naphtha pitch)

Fraction	Brown					Williams			
	f_a	σ	$\frac{H_{av}}{C_a}$	R	$\frac{H_o}{H_a+1}$	σ_{al}	R	n	
No-1	0.54	0.30	0.73	1	3.55	0.33	1	3.89	
No-2	0.60	0.30	0.71	3	2.71	0.33	2	3.44	
No-3	0.72	0.27	0.66	4	2.01	0.29	5	2.49	

分がごくわずかであったのに対して、ベンゼン不溶分が約11%，キノリン不溶分が約4%含まれていることがわかる。化学組成は、石油ピッチが大部分CとHから成っているのに対して、Hは減少して、ヘテロ原子

Fig. 3 Possible model structure of naphtha pitch**Table 4 Elemental analyses, hydrogen distribution and molecular weight (Coal tar pitch)**

Fraction	Fract. Yield(%)	Elemental Analyses (%)					Hydrogen Distribution					$\frac{H}{C}$	Mol Wt
		C	H	N	O	S	$\frac{H_3}{H}$	$\frac{H^1}{H}$	$\frac{H^2}{H}$	$\frac{H^3}{H}$	$\frac{H^4}{H}$		
No-1	34.2	91.74	5.77	0.52	1.36	0.61	0.81	0.10	0.02	0.05	0.02	0.75	180
No-2	32.5	91.57	5.16	1.36	1.34	0.57	0.85	0.08	0.03	0.02	0.01	0.67	240
No-3	22.3	92.50	4.92	0.86	0.98	0.74	0.88	0.09	0.02	0.01	—	0.63	350
No-4	7.3	91.63	4.05	1.14	2.53	0.65	—	—	—	—	—	0.53	480

Table 5 Structural parameters (Coal tar pitch)

Fraction	Brown					Williams			
	f_a	σ	$\frac{H_{av}}{C_a}$	R	$\frac{H_o}{H_a+1}$	σ_{al}	R	n	
No-1	0.93	0.08	0.71	3	1.58	0.10	3	1.62	
No-2	0.95	0.06	0.64	5	1.29	0.08	4	1.34	
No-3	0.96	0.06	0.62	6	1.14	0.08	6	1.17	

No-4 : f_a : 0.99, R: 12 (Corbett's Method)

を3~5%含んでいる。抽出物 No. 1 から No. 4 に関しての H/C , f_a および R の傾向は、石油ピッチの場合と同様である。しかし、コールタールピッチは石油ピッチに比べて H/C が非常に小さく、 f_a は非常に大きい。さらに、NMRより側鎖が少なく、大部分が芳香族縮合環から成っている化合物と推察される。アルキル側鎖は、 α 位の炭素に結合した水素と芳香核に直接結合したメチル基の水素とでアルキル水素中の大部分を占めている。しかも、 β 位以上の炭素に

ついている水素の割合は、非常に少ない。各抽出物の平均的構造を推定すると、No. 1は、2～3環の芳香族縮合環に側鎖が1～2カ所に置換した構造、No. 2は、3～5環の芳香族縮合環に側鎖が1～2カ所に置換した構造、No. 3は、5～7環の芳香族縮合環に側鎖が1～2カ所に置換した構造、No. 4は、9～12環の芳香族縮合環から成ると推察される。No. 4は、適

Fig. 4 Possible model structure of coal tar pitch

Table 6 Carbonization conditions and coke yield

	Fraction	Carbonization		Coke Yield (%)
		Temp. (°C)	Time (hr)	
Naphtha Pitch	No-1	400	4	—
		400	8	—
		420	4	27
	No-2	400	4	49
		400	8	47
		420	4	36
	No-3	400	4	63
		400	8	62
		420	4	60
Coal Tar Pitch	No-1	420	4	—
		440	4	30
		460	4	25
	No-2	420	4	72
		440	4	63
		460	4	60
	No-3	420	4	81
		440	4	80
		460	4	80
	No-4	460	2	—

当な溶媒がなく NMR 測定ができなかったので、Corbett⁹⁾の方法で構造指数を求めた。各抽出物の平均的構造の一例を Fig. 4 に示した。以上の結果より、石油ピッチおよびコールタールピッチは、ほとんどの成分が芳香族多環縮合化合物から成っているが、コールタールピッチのほうが縮合度が大きい。アルキル側鎖による置換度は、石油ピッチのほうがコールタールピッチに比べると大きい。さらに、石油ピッチには、長鎖の側鎖およびナフテン環の存在が推察されるが、コールタールピッチでは、長鎖の側鎖は見られない。

3-2 ピッチの構造と球晶の生成および成長との関連性

炭化条件および炭化収率を Table 6 に示し、Fig. 5～Fig. 7 に炭化処理を行なった石油ピッチの各抽出物に対する偏光顕微鏡写真を示した。石油ピッチの各抽出物についてみると、No. 3は、炭化温度 400°C、保持時間 2hr の炭化で、直径 0.1～0.2 μ 程度の球晶の生成が観察されるが、No. 2 においては、炭化温度 400°C、保持時間 4hr で、No. 1 においては、炭化温

Fig. 5 Photomicrographs of naphtha pitch Carbonized at 400°C for 4hr (160 $\times$)

Fig. 6 Photomicrographs of naphtha pitch carbonized at 400°C for 8hr (160 $\times$)

Fig. 7 Photomicrographs of naphtha pitch carbonized at 420°C for 4 hr (200 ×)

度 420°C, 保持時間 2 hr ではじめて球晶の生成が観察された。さらに, Fig. 7 から明らかなように, 炭化温度 420°C, 保持時間 4 hr では, No. 1 は, 0.1~0.2 μ 程度の球晶が数多く観察されるにすぎないのに対して, No. 2 は, 球晶の大きさには大小がみられるけれども, 10~20 μ にまで成長したものもみられる。No. 3 においては, 球晶がさらに大きく成長し, 一部に異方性構造が観察される。これらの結果から, 芳香族性指数 f_a が大きく, かつ, 芳香族縮合環数 R の大きいピッチほど球晶の生成および成長速度は大きいと推察される。

Fig. 8 ~ Fig. 10 には, 炭化温度 420°C, 440°C, 460°C, 保持時間 4 hr で炭化処理を行なったコールタルピッチの各抽出物の偏光顕微鏡写真を示した。コールタルピッチについての球晶の生成は, No. 3 で

は, 炭化温度 420°C, 保持時間 2 hr で, No. 2 では, 炭化温度 420°C, 保持時間 4 hr で, No. 1 では, 炭

Fig. 8 Photomicrographs of coal tar pitch carbonized at 420°C for 4 hr (160 ×)

Fig. 9 Photomicrographs of coal tar pitch carbonized at 440°C for 4 hr (200 ×)

(No. 1)

(No. 2)

(No. 3)

Fig. 10 Photomicrographs of coal tar pitch carbonized at 460°C for 4 hr (200 ×)

(a)

(b)

(c)

(d)

(a) Original, (b) QI 0.2%, (c) QI 1%, (d) QI 5%

Fig. 11 Nucleation of spherical bodies in acetone insoluble-benzene soluble of coal tar pitch at 440°C for 4 hr owing to increase of QI addition (200 ×)

化温度 440°C, 保持時間 4 hr においてはじめて観察された。つまりコールタールピッチについても, 球晶の生成しやすさは, 石油ピッチの場合と同様に No. 3 > No. 2 > No. 1 の順序であるが, 球晶の発生温度は石油ピッチに比べて高くなっている。さらに, Fig. 8 ~ Fig. 10 から明らかなように, No. 1 から No. 3 になるにつれて, 球晶の成長も容易であることがわか

る。しかしながら, 同一溶剤抽出物については, 石油ピッチのほうがコールタールピッチに比べて, 球晶の生成および成長が容易であるということがわかる。したがって, これらの結果とピッチの構造解析の結果から, 芳香族縮合環数 R の大きさはばかりでなく, 側鎖の構造あるいは置換の割合によっても球晶の生成および成長が影響を受けることを示している。それゆえに,

側鎖がほとんどないコールタールピッチは、側鎖が多く、かつ長鎖の側鎖が存在する石油ピッチにくらべて、球晶の生成および成長速度が小さいものと考えられる。Table 2 と Table 4 から明らかなように、コールタールピッチには、石油ピッチにはみられなかった抽出物 No. 4 が約 7 % の割合で存在している。抽出物 No. 4 は、芳香族縮合環数が 10 環以上であると推定されるが、炭化温度 600°C、保持時間 2 hr で炭化してもなお溶融炭化しなかった。このことはまた、適当な大きさの芳香族縮合環数をもつ成分が、易黒鉛化性のコークスを得るのにもっとも適していることを示唆するものである。

3-3 球晶の生成 および 成長に対するキノリン不溶分の影響

コールタールピッチのアセトン不溶-ベンゼン可溶分に、軟ピッチスラッジより分離したキノリン不溶分を、0.2%、1%、5% の割合で混合して、炭化温度 440°C、保持時間 4 hr の条件下で炭化を行なった。各炭化物の偏光顕微鏡写真は、Fig. 11 に示した。キノリン不溶分を混合していないピッチにおいては、球晶の周囲に黒い粒子状のものは観察されない。一方、キノリン不溶分を混合すると、球晶の周囲に黒い粒子状のものが観測され、その量はキノリン不溶分の混合量が増加するにつれて多くなっている。したがって、球晶の周囲にみられる黒い粒子状のものがキノリン不溶分ではないかと推察される。Fig. 11 から明らかなように、キノリン不溶分の混合量が増加するにつれて、球晶の大きさが小さくなり、形も不均一になってい

る。しかし、キノリン不溶分混合量が 1 % 以下のものでは、球晶の大きさ、形ともキノリン不溶分を含まないものに比べて大きな差はみられず、この程度のキノリン不溶分の混合は、球晶の生成および成長にはあまり影響しないものと考えられる。しかしながら、キノリン不溶分の混合量が 5 % 以上になると、球晶の生成および成長が大きく阻害されている。以上の結果から、微量のキノリン不溶分の混合は、球晶の生成および成長に対して影響しないが、約 5 % 以上になると球晶の生成と成長すなわち球晶の合体および異方性構造への発達を阻害する効果が現われてくるものと推察される。

文 献

- 1) J. D. Brooks & G. H. Taylor, *Carbon*, **5**, 185 (1967)
- 2) J. L. White, G. L. Guthrie & J. O. Gardner, *Carbon*, **5**, 517 (1967)
- 3) 本田, 木村, 真田他, 燃協誌, **49**, 522 (1970)
- 4) 本田, 木村, 真田他, 学振委資料 (1969)
- 5) J. D. Brooks & G. H. Taylor, *Chemistry and Physics of Carbon*, **4**, 243 (1968)
- 6) N. F. Chamberlain, *Treatise on Analytical Chemistry*, Vol 4, Part I, Chap. 39
- 7) J. K. Brown & W. R. Ladner, *Fuel*, **39**, 87 (1960)
- 8) R. B. Williams, *Symposium on Composition of Petroleum Oils*, ASTM, STP, 224 (1957)
- 9) L. W. Corbett, *Anal. Chem.*, **36**, 1967 (1964)

〔討 論〕

座長 木村 英雄 (公害資源研)

大内 (公害資源研) 溶剤分別する前のピッチで球体生成を観察したか。

山本 まだしていないかやる予定である。

大内 球体生成成分の全部とはいわないが少なくとも 1 部は元々含有され、低分子揮発性成分に溶けている状態であったのが、低分子成分の揮発により溶解度が減少して液々分離を起こしたものと考えられる。したがって溶剤分割で低分子分をカットしたとき球体が出やすいものと考えられる。元のピッチと比較してみると面白いであろう。

本田 (九工試) われわれは最近の実験で Q・I す

なわちフリーカーボンは球体の成長を防げるが、球体の出現は一種の触媒作用で、かえって早めることを認めた。

山本 420°C で Q・I 30% を入れた場合きわめて小さな球体がたくさん出現するのを観察した。

本田 フリーカーボン、カーボンブラックを入れると球体の出現が早まるのは確かだ。

真田 (公害資源研) われわれの所ではフリーカーボンを除いたコールタールピッチの生成量 (Q・I として定量) はオリジナルのピッチよりも多いことを認めている。しかし球体発生直後は本田氏のいうとおりかもしれない。

高橋 (九大理) 温度が低い場合には Q・I が球体の成長を妨げるが、温度を上げると球体の合体は盛ん

に起こる。Q・I が球体の合体に対してどの程度の妨げになるのだろうか。

本田 流れ構造ができにくいのは確かだ。温度を上げ、いったん合体が始まると Q・I が等方性の部分に溶けこむ。フリーカーボンはまだ水素を含んだ高分子だ。流れ構造に入ると重合が進み均一に分散されるのではないか。

西田 (尼崎コークス) ナフサタールピッチの場合一度高温にさらされ変質しているのではないか。また分子量は最大 500 を超えないが、もっと大きいのではないか。アスファルトの場合は 1,000 程度と聞いている。

山本 ナフサピッチは入手できたものを使用した。アスファルトは側鎖が長いので分子量が大きいものと思われる。他の文献と比較した結果、本実験での分子量には大きな誤りはないと思う。

座長 ナフサピッチは系統的な試料を用いるのが好ましいが仕方がないことと思う。

前川 石油系の場合ナフテン環の存在を推定しているが、それは何を根拠にしてか。また西田氏は分子量が小さすぎるのではないかと述べたが、ラスト法で測定したためではないか。

山本 問題はあるが、ナフテン環の存在は水素の分布、元素分析、分子量を総合的に考え推定した。ラスト法で測定しても分子量は 15% 程度しか小さくならないと思う。

豊田 (公害資源研) 抽出分離したものの単味のもの球体と、分離しないものの球体を比べた場合、球体中の分子の集合状態が異なるものができるのではないか。

山本 実験はまだそこまでやってない。

(注) 横山ほか、「高分解能 NMR スペクトルによる石炭ピリジン抽出物の構造に関する研究 (II)」, 燃協誌, **49**, (524), (1970) の p. 938, 右段, 上から 5~6 行目の式に, 下記のとおり誤りがありましたので, 訂正してお詫び申し上げます。

(誤) $(f(H_2 + H_3) + 4H_5)/fH_2$

(正) $(f(H_2 + H_4) + 4H_5)/fH_2$

A Study on Carbonization of Pitches

by Yoshinori Yamamoto, Kenjiro Takeshita, Yukio Nishimura
and Ryohei Takahashi

SYNOPSIS: —The present investigation was undertaken to know the effect of chemical structure of pitches and quinoline insoluble on the formation and the growth of spherical bodies observed in the early stage of carbonization of pitches. Naphtha pitch and coal tar pitch were used as samples, and were fractionated by *n*-hexane, acetone, benzene and quinoline into four fractions No.1, No.2, No.3 and No.4, respectively. And then, each fraction was carbonized to examine by polarized-light microscope.

Then, the structural parameters for each fraction of naphtha pitch and coal tar pitch were estimated from hydrogen distribution determined by NMR spectra, elemental analyses and molecular weight. It has been found that the aromaticity of naphtha pitch was lower than coal tar pitch, and the number of side-chains in naphtha pitch was high value compared with coal tar pitch. Furthermore, the average number of condensed aromatic rings of each fraction had a tendency to increase in the order No.1 to No.3 in both naphtha pitch and coal tar pitch.

Although the formation and the growth of spherical bodies in fractions of both naphtha pitch and coal tar pitch were easy in the order No.3 to No.1, the formation and the growth of spherical bodies in naphtha pitch were easy compared with coal tar pitch. For example, the formation of spherical bodies in the fraction No.3 of naphtha pitch was observed at the condition of 400°C and 2 hr, but that of coal tar pitch at 420°C and 2 hr.

It is interesting that the fraction No.4, that is, quinoline soluble-benzene insoluble fraction, did not fused even at 600°C and 2hr. From above result, one might have concluded that it was necessary, in the formation and the growth of spherical bodies, that pitch had a suitable size of condensed aromatic rings and some side-chains with the rings.

Further investigation was carried out for the purpose to clarify the effect of the quinoline insoluble on the formation and the growth of spherical bodies. When a small amount (less than 1%) of the quinoline insoluble was mixed into the fraction No.3 of coal tar pitch, no effect was observed in the formation and the growth. But, when in excess (more than 5%), it interfered them.