ガスクロマトグラフィーによる バインダーピッチの性状の検討

—昭和 48 年 5 月 7 日 受理—

九州工業技術試験所 山田 泰弘・本田 英昌

1. 緒 言

ピッチ類の化学構造を解明することは、ピッチの物性や炭化過程などを考えるうえで重要であると考えられるが、ピッチはあまりにも複雑な化学構造をもつ多種類の成分の混合体であるため通常の化学的あるいは物理化学的手段によっても十分な解明を行なうことが困難である。

われわれはバインダーピッチの化学構造を解明する 1 つの手段として、ガスクロマトグラフィーによって行なった。ピッチ中の低沸点成分のガスクロマトグラフィーによる分析はすでに数多く行なわれているが、この方法での分析はピッチ中の一部分の成分についてのみ可能であり、これによってピッチ全体を知る

ことは不可能である。一方、合成高分子化合物の化学構造の検討に、熱分解ガスクロマトグラフィーが用いられている²⁾。この方法は、高分子化合物を熱分解し、その分解生成物を分析して、もとの化合物の化学構造を推定する方法である。この方法をピッチ中のベンゼン不溶分について適用した。

本報告はバインダーピッチの基礎的な性状の知見を得るためにガスクロマトグラフィーによって、ピッチの化学構造を検討したものである。

2. 実験方法

2.1 試 料

試料として用いたピッチは Table 1 に示す性状を持つ 5 種である。

Table 1 Characteristics of pitches used

Pitch	Symbol	Softening point (°C)	Fixed carbon (%)	Density (d ₄ ²⁵)	QI (%)	BI (%)	C/H
Coal-tar pitch							
Reformed pitch							
A	FeP-A	98.5	59.3	1.34	8.7	30.5	1.7
B	FeP-B	81.8	55.7	1.31	11.3	31.7	1.8
C	AIP	94.0	55.4	1.33	10.2	31.3	1.7
Straight pitch	SP	62.3	46.9	1.29	7.1	20.6	1.8
Naphtha-tar pitch	PP	300	77.4	1.30	5.1	60.5	2.5

Reformed pitch A and B; Binder used electric steelmaking furnace electrode

Reformed pitch C; Binder used carbon electrode for aluminium manufacture

QI; Quinoline insolubles

BI; Benzene insolubles

これらのピッチのうち、ナフサタールピッチは電極用バインダーピッチとしては適当なものとはいえないが、他の 4 種がコールタール系であるのに対して石油系のものとして比較するために試料とした。

ピッチは 297 μ m 以下に粉碎し、1 昼夜室温で減圧乾燥し、以下の実験に用いた。

2.2 昇温ガスクロマトグラフィー

ピッチ中の揮発性成分を分析するために行なった。

ピッチ 0.5 g を精秤し、CS₂ で全量 25 ml とし、振とうして溶解、分散させた。そして、その 10 μ l をガスクロマトグラフに注入して分析を行なった。ガスクロマトグラフは島津製作所製 GC-2C 型を使用した。分析条件はカラム; SE-30 5%, クロモゾーヴ W, 3m。カラム温度; 200~260°C (4°C/min)。キャリアーガス; N₂, 20 ml/min。気化器温度; 300°C。なお、気化器での加熱によってピッチが熱分解を起こ

す恐れがあったので、気化器温度を 200, 250 および 300°C と変えて分析した。その結果、気化器温度 200 および 250°C の場合、ナフタリン、アントラセンの量は 300°C の場合と同量であったが、ピレンやクリセンなどの高い沸点をもつ成分のピークは小さくなった。また、300°C の場合においてもガス成分の生成は認められなかった。したがって、気化器温度が 300°C でもピッチは熱分解しないものと考えた。

2.3 熱分解ガスクロマトグラフィー

熱分解ガスクロマトグラフィーはピッチ中のベンゼン不溶分について行なった。

ガスクロマトグラフは昇温ガスクロマトグラフィーの場合と同じものを使用した。熱分解装置は Fig. 1 に示した構造のものを試作した。

Fig. 1 Apparatus for pyrolysis

操作はステンレス製ボード中に試料 2mg を精秤し、これを a 点におき、ついで、窒素ガスを流しながら、あらかじめ所定温度に加熱した電気炉中の b 点にそう入して 30 秒間保持したのち、ただちに a 点に戻した。b 点で生成した熱分解成分は窒素ガス（キャリアガス）とともにカラムに入り、分析される。ガスクロマトグラフの分析条件は次のとおりである。カラム；SE-30, 5%, 3m。カラム温度；100~260°C (6°C/min)。検出器；水素炎イオン化検出器。キャリアガス；N₂, 20ml/min。なお、熱分解温度はベンゼン不溶分については 400, 500 および 600°C とし、キノリン不溶分およびピリジン不溶分は 600°C とした。

以上のガスクロマトグラフィーによって検出された成分の同定は標準物質を用いて同一条件による分析を行ない、そのときの保持時間から行なった。また、全ての試料について、同一条件下で得られたガスクロマトグラムから同定することができた成分と未知成分を含む全成分のピーク面積を測定し、これから用いた試料の単位重量当りのピーク面積（ピーク面積/試料）を計算した。昇温ガスクロマトグラフィーによって得られた（ピーク面積/試料）の値を揮発性成分量とし、熱

分解ガスクロマトグラフィーからのものを熱分解成分量とした。さらに、揮発性成分の場合、全成分のピーク面積を固定することができた各成分のもつ沸点から求めた一定の沸点の範囲*によって 4 つのグループに分け、熱分解成分の場合は同定することができた成分の縮合多環芳香族化合物の縮合環数*によって 4 つのグループに分けた。このようにして分けた各グループの（ピーク面積/試料）の値をもって、試料間の比較検討を行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 揮発性成分

ピッチ中の揮発性成分の量がピッチの性状に与える影響を調べるために、その量を昇温ガスクロマトグラフィーによって求めた。Fig. 2 にピッチの昇温ガスクロマトグラムを示す。

- ① Naphthalene   ② Methylnaphthalene
- ③ Anthracene   ④ Methyanthracene + carbazole
- ⑤ Fluoranthene   ⑥ Pyrene
- ⑦ Chrysene

Fig. 2 Gas chromatogram of volatile matter in pitches

このクロマトグラムからコールタール系のピッチ中にはいずれもナフタリン、アントラセン、ピレンおよびピレンより高い沸点を持つ成分が含まれているが、

* SE-30 を固定相液相としたカラムを用いて分析したとき、検出される成分はその沸点が高くなるにしたがって保持時間が長くなることが知られている。また、成分が縮合多環芳香族化合物である場合には、一般にその沸点は化合物の縮合環数が大きくなるにしたがって高くなるとともに、同じ縮合環数のものでもメチル基などの側鎖をもつと沸点は高い。これらのことから、未知成分の沸点ならびに縮合環数を推定し、各グループに分けた。したがって、各グループ間の境界は必ずしも明確ではないが、大略の区分は可能であると考えられる。

PP 中にはコールタールピッチに比べてアントラセン、フルオランテン、ピレン、クリセンおよびクロマトグラム中の ④、⑥ の成分の量は少ないことが認められる。このクロマトグラムから、同定することのできた成分のもつ沸点に基づいて、a) ナフタリン、アントラセン類 (沸点範囲約 200~350°C)、b) カルバゾール、ピレン類 (沸点範囲約 350~400°C)、c) クリセン類 (沸点範囲約 400~500°C)、および d) 沸点約 500°C 以上の成分に分けてピーク面積を測定し、その結果を Table 2 に示す。

Table 2 Peak area of volatile matter in pitches

Pitch	Peak area (A/0.5mg pitch)				
	a	b	c	d	total
FeP-A	38.0	71.7	102.6	183.6	395.9
FeP-B	75.1	182.1	188.1	261.0	706.3
AIP	46.7	117.4	154.9	261.6	580.6
SP	120.8	213.8	212.5	204.5	751.6
PP	32.5	18.8	22.8	48.1	122.2

この表から、検出された全成分量、つまりピッチ中の揮発性成分量は SP がもっとも多く、PP がもっとも少なかった。また、SP 以外のピッチは d) の成分量がもっとも多いが、SP は b)、c)、d) の成分量はほぼ同じである。さらに、製鋼用ピッチである FeP-A と FeP-B の揮発性成分量を比較すると、FeP-A のほうが少なく、約 1/2 である。このことが FeP-A の軟化点が高い原因の 1 つと考えられる (Table 1 参照)。しかし、Table 2 の揮発性成分量と軟化点との間には弱い相関関係は認められるが、強い相関関係は認められない。これは、軟化点は必ずしも揮発性成分量のみに依存するのではないことを示している。たとえば、FeP-B と SP では SP のほうが軟化点が高いが、全揮発性成分量はほとんど同量である。しかし、Table 2 に見られるように SP の揮発性成分は FeP-B と比較して、a) の成分、すなわち、ナフタリン類の低沸点成分が多いことがわかる。このことから、ピッチの軟化点はピッチ中の揮発性成分量とともに、その成分の化学組成によってもまた、左右されるものと考えられる。もちろん、ピッチの軟化点が上記の 2 つの要因で決まるものではなく、他の要因、たとえばピッチの分子量分布、化学組成、フリーカーボン量、さらにピッチの炭化初期過程で生成する光学的異性小球体の状態³⁾などの諸要因が関与するので複雑となる。

また、この揮発性成分のうち同定することができた

各成分はそれぞれ単独に加熱しても炭化物が得られないことが考えられる⁴⁾。このような成分がピッチ中に存在する場合についての加熱時の挙動を調べるために、Table 2 の結果と熱天秤によって得られる減量 (Table 3) との間の関係を求めた。この結果を Fig. 3 に示す。いずれのピッチにおいても、500°C 以下の各温度での減量と各温度に相当する沸点をもつ揮発性成分量との間にはほぼ相関関係が得られる。したがって、ピッチ中の揮発性成分は加熱過程で蒸発によって逸散することが確かめられた。なお、PP の場合はコールタールピッチとはとくに異なった傾向を示した。この原因は明らかでない。

Table 3 Weight loss of pitches during heat-treatment

Pitch	Temperature (°C)						
	100	200	300	400	500	600	700
Fe P-A	0.4	3.9	23.3	39.6	43.8	45.0	45.9
Fe P-B	0.5	7.0	29.4	44.0	50.4	51.6	52.1
AIP	0.0	3.5	23.6	43.1	53.5	54.5	55.0
SP	0.5	8.4	30.8	51.6	58.5	59.5	59.5
PP	0.0	2.3	6.4	12.7	20.1	21.5	22.5

Heating rate 3°C/min, in N₂.

Fig. 3 Relation between weight loss of pitches under heat treatment temperature (HTT) and peak area of volatile matter (V.M.) in pitches

3.2 ベンゼン不溶分の熱分解成分

高分子化合物の熱分解ガスクロマトグラフィーによって、検出される分解生成物から、もとの高分子化合物の構造を推定する方法はすでに数多く研究されてい

る²⁾。ピッチ、とくにピッチ中のベンゼン不溶分のような分子量の大きなものは高分子と考えてよく、その構造は縮合多環芳香族化合物がメチレン結合あるいはジアリル結合によって高分子化しているものと思われる。そこで、ピッチ中のベンゼン不溶分を熱分解反応によって、主としてメチレン結合を切断させ、生成するモノマーである縮合多環芳香族化合物をガスクロマトグラフィーによって分析することによって、ピッチの化学構造の推定を試みた。

まず、最適の熱分解条件を求めるために、熱分解温度 350~600°C (分解時間 30 秒間) で熱分解ガスクロマトグラフィーを行なった。その結果、400°C 以下の温度では、ピッチの溶剤分別に用いたベンゼンが微量検出されたのみで、それ以外の成分は検出されなかった。450°C ではガス成分が少量検出され、分解していると考えられたが、他の成分はほとんど検出されなかった。500°C ではガス成分とともに他の成分も検出され、600°C の場合ではガス成分以外の成分は 500°C と同じであったがその量が多くなることがわかった。そこで、以下の実験では熱分解温度を 500~600°C とした。

Fig. 4 に熱分解温度 600°C、時間 30 秒の条件下で得られた熱分解ガスクロマトグラムを示す。ガスクロマトグラムの再現性はよく、ピーク面積から求めた各成分量はほとんど一致した。しかし、熱分解による重量減少から求めた熱分解量は用いた試料量が少ないことなどのために、精度のよい値は求められなかった*。

Fig. 4 Pyrolysis gas chromatogram of benzene insolubles in pitch

* 参考までにその重量減少は約 10% であった。

このクロマトグラムから、検出された主な分解生成物はナフタリン、アントラセン、ピレン、クリセンなどである。また、分解生成物のうち、コールタールピッチではピッチの種類によって、とくに異なった成分は検出されないが、PP ではコールタールピッチとは異なった成分が検出された (Fig. 4 のクロマトグラム上の×印)。また、Fig. 4 のガスクロマトグラムの同定できた成分の縮合多環芳香族化合物の縮合環数を基にして、ガス成分を除く他の成分を、①ベンゼン類 (縮合多環芳香族として環数 1 のもの)、②ナフタリン類 (同 2 環)、③アントラセン類 (同 3 環)、④ピレンおよびそれより高い沸点を持つ成分 (同 4 環以上) の 4 つのグループに分けてピーク面積を測定した。

Fig. 5 に分解温度と熱分解成分量 (①+②+③+④) の関係を示す。いずれのピッチの場合でも熱分解温度が上昇するにしたがって熱分解成分量はほぼ直線的に増加した。そして、分解温度 500°C における熱分解成分量は SP を除く他のピッチではほぼ同量であるが、550, 600°C では PP がもっとも多く、FeP-B、AIP が少ない。したがって、分解温度による熱分解成分量の増加割合は PP がもっとも高く、FeP-B がもっとも少ない。この結果から、ベンゼン不溶分中の分解されやすい原子団の量はピッチによって異なることがわかる。そして、FeP-A の場合、分解されやすい原子団の量は同じ製鋼用ピッチである FeP-B と異なり、むしろ SP に近いことが認められる。

Fig. 5 Relation between peak area of components decomposed from benzene in solubles pitches and pyrolytic temperature

次に、分解生成物を各グループに分けてピーク面積を測定し、その結果を Fig. 6 に示す。この図から、

Fig. 6 Changes of peak area of components decomposed as a function of each group

500°Cにおいて、コールタールピッチではいずれのピッチも④の成分が多いが、温度が上昇するにしたがって、FeP-A と SP では②と④の成分が多く、FeP-B と AIP では④が多い。さらに、PP は550, 600°Cでは③と④の成分は FeP-A に近い値を示すが、①と②の成分は非常に多いことが認められる。

これらの結果から、ベンゼン不溶分中の熱分解されやすい原子団の量はピッチによって異なることがわかる。すなわち、コールタールピッチではその成分は④の成分であり、FeP-A と SP ではさらに②の成分も多いこと、ならびに、PP ではコールタールピッチと異なって、①と②の成分が多いことが認められ、ベンゼン不溶分の構成分子は FeP-A では同じ製鋼用ピッチである FeP-B と異なり、むしろ SP に近いものであること、PP はコールタールピッチと比較して縮合環数が小さい分子から成り立っていることがわかる。

次に、このベンゼン不溶分の化学構造をさらに詳細に調べるために、ベンゼン不溶分をキノリンおよびピリジンを用いた溶剤分別法により分別し、その分別成分の熱分解ガスクロマトグラフィーによって、熱分解

生成物およびその量を、検討した。

ベンゼン不溶分はピリジン、キノリンによる溶剤分別法によって、ベンゼン不溶・ピリジン可溶分（以下ピリジン可溶分という）、ベンゼン、ピリジン不溶・キノリン可溶分（以下キノリン可溶分という）およびベンゼン、ピリジン、キノリン不溶分（以下キノリン不溶分という）の3つの成分に分け、その結果を Table 4 に示す。

Table 4 Solvent fractionation of benzene insolubles in pitches

Pitch	BI in pitch (wt%)	in BI		
		PS (wt%)	QS (wt%)	QI (wt%)
FeP-A	30.5	22.5	49.0	28.5
FeP-B	31.7	21.8	42.6	35.6
AIP	31.3	20.7	46.7	32.6
SP	20.6	31.3	34.2	34.5
PP	60.5	18.8	69.3	11.9

BI : Benzene insolubles

PS : Pyridine solubles

QS : Quinoline solubles

QI : Quinoline insolubles

コールタールピッチのうち、SP を除いて他の3種はキノリン可溶分がもっとも多く、かつ、3つの溶剤分別成分の量的な関係は類似している。SP はいずれの溶剤分別成分もほぼ同量であった。一方、PP はキノリン可溶分はコールタールピッチに比べてはるかに多く、キノリン不溶分は少ない。

Fig. 7~9 に代表的なピッチのピリジン可溶分、キノリン可溶分およびキノリン不溶分の熱分解ガスクロマトグラムを示す。

ピリジン可溶分の熱分解ガスクロマトグラムから、検出された熱分解生成物はアセナフテン、アントラセン、ピレンおよびクリセンなどが主なものであった。キノリン可溶分ではナフタリン、メチルナフタリンなどが主で、クリセンなどの沸点の高い成分はピリジン可溶分に比べて少ない。また、キノリン不溶分では検出された成分の数はピリジン可溶分やキノリン可溶分に比べて少なかった。

これらのガスクロマトグラムからガス成分を含む低沸点成分を除いて、他の熱分解生成物をベンゼン不溶分の場合と同様に、①ベンゼン類（縮合環数1環）、②ナフタリン類（同2環）、③アントラセン類（同3環）、および④ピレンおよびそれ以上の沸点をもつ成

Fig. 7 Pyrolysis gas chromatogram of pyridine solubles of pitches

Fig. 8 Pyrolysis gas chromatogram of quinoline solubles of pitches

Fig. 9 Pyrolysis gas chromatogram of quinoline insolubles of pitches

分 (同 4 環およびそれ以上) の 4 つのグループに分けてピーク面積を測定した。

Fig. 10 に 3 つの溶剤別成分の熱分解成分量 (① + ② + ③ + ④) を示す。いずれのピッチでも、熱分解成分量はピリジン可溶分が最も多く、キノリン不溶分が少い。また、いずれの溶剤別成分においても熱分解成分量は PP が最大で、ついで、SP, FeP-A の順

で少なく、FeP-B と AIP はほとんど同量で最も少ない。この結果はベンゼン不溶分の場合と同じである。

Fig. 11 に熱分解成分量を各グループに分けてピーク面積を測定した結果を示す。

FeP-A と SP は同じ傾向を示し、ピリジン可溶分とキノリン可溶分では④のグループのものが最も多く、ついで②が多い。また、キノリン不溶分では①、

Fig. 10 Amount of components decomposed from each fractionation

Fig. 11 Changes of peak area of components decomposed as a function of each group

②, ③がほぼ等しく, ④がもっとも多い。FeP-B と AIP の場合はいずれの溶剤分別成分においても①, ②, ③のグループの量は少なく, ④が多い。一方, PP の場合はいずれの溶剤分別成分においても②が最も多く, ついで①が多い。そして, ①と②のグループのものはピリジン可溶成分からのものよりキノリン可溶分の方が多く, これはコールタールピッチの場合より大きく異なっている。

これらの結果から, ベンゼン不溶分全体の熱分解生成物を各グループ別に分けて得られた定量結果はベンゼン不溶分中のピリジン可溶分およびキノリン可溶分からのものであることが認められた。

4. まとめ

ピッチの性状を調べるためにガスクロマトグラフィーによって検討した。その結果は次のとおりである。

1) ピッチ中の揮発性成分(約 500°C 以下の沸点をもつ成分)を昇温ガスクロマトグラフィーによって分析した結果, ピッチの軟化点に及ばず影響はナフタリンなどの低い沸点をもつ成分のほうがビレン, クリセンなどの成分より大きいものと考えられた。また, これらの揮発性成分はピッチの加熱過程でほとんど蒸発によって除去されることが確認された。

2) ピッチ中のベンゼン不溶分の熱分解ガスクロマトグラフィーによる熱分解生成物の分析から, コールタール系ピッチでは縮合多環芳香族化合物の縮合環数は主に 4 環以上のものであるのに対して, ナフサタールピッチでは 2 環のものであった。そして, 熱分解生成物の量はナフサタールピッチの方がコールタール系ピッチに比べて多いことが認められた。

文 献

- たとえば, 荒木, 益子, 丸山編“ガスクロマトグラフィー 第2集 (化学の領域, 増刊46号)”, p. 23 (1964), 南江堂
- たとえば, 日本化学会編“実験化学講座続 9 ガスクロマトグラフィー”, p. 501 (1965), 丸善
- 井口, 大井, 山田, 有田, 中川, 本田, 第8回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p. 46, 47 (1971)
- I. C. Lewis & T. Edstrom, *J. Org. Chem.*, **28**, 2050 (1963)

Studies on Characteristics of Binder Pitches by Gas Chromatography

by Yasuhiro Yamada and Hidemasa Honda

(Government Industrial Research Institute, Kyushu)

SYNOPSIS:—The chemical composition of binder pitches was examined by gas chromatography. Five kinds of pitches were used, that is, coal-tar straight pitch, three kinds of reformed binder pitches and naphtha-tar pitch.

The volatile components were determined by programmed temperature gas chromatography. The column of 5% SE-30 (silicon gum) coated chromosorb W was employed over the temperature range 200~260°C at the heating rate of 4°C/min. From the results obtained, it is considered that there is a relation between total amounts of volatile components and softening point of the pitch, and pitch containing large amounts of lower boiling components such as naphthalene shows low softening point.

Benzene insolubles in the pitch was examined by pyrolysis gas chromatography at temperature range 500~600°C. The components obtained were analyzed under the condition that the column of 5% SE-30 coated chromosorb W was employed over the temperature range 100~260°C at the heating rate of 6°C/min. At the range of the above pyrolytic temperature, the components decomposed easily were those of composition which consist of the components bonded CH_2 group.

The components decomposed were classified four group, that is, 1) Ring number of polycondensed aromatic was 1 (benzene and its derivatives), 2) Ring number was 2 such as naphthalene, 3) Ring number was 3 such as anthracene and 4) Ring number was 4 or larger such as pyrene.

The components decomposed at pyrolytic temperature 600°C were formed in larger quantities from benzene insolubles of naphtha-tar pitch comparing with those of coal-tar pitches. Main components obtained from benzene insolubles of naphtha-tar pitch were group 1 and 2, those from coal-tar pitches were 4. In the case of straight coal-tar pitch, however, the components of group 2 were formed in larger quantities comparing with those of reformed coal-tar pitches.