重質油の炭化に関する研究 (第5報) —溶剤抽出により単離したメソフェースの性質*

真田 雄三**, 古 田 毅**, 熊井順二郎**, 木村 英雄**

Carbonization of Heavy Oils (Part 5) Properties of Mesophase Isolated from Matrix by Means of Solvent Extraction*

by Yuzo Sanada**, Takeshi, Furuta**, Junjiro Kumai** and Hideo Kimura**

Summary: Low temperature carbonization of virgin reduced crudes and tar pitches was studied with solvent extraction, volatile matter and elementary analysis. Mesophase formed at the temperature range of 390~490°C from the starting materials was isolated from the matrix by means of quinoline or pyridine extraction.

Changes in the volatile matter, H/C and the amount of minor elements (oxygen, nitrogen and sulphur) for the mesophase isolated from the matrix are presented. The volatile matter and the atomic ratio of hydrogen to carbon for the isolated mesophase, which is obtained at the early stage of mesophase transformation, are of the values of 30% and of 0.5~0.6, respectively. Minor elements are concentrated in the mesophase obtained at the early stage of mesophase transformation.

For the coalesced mesophase, the volatile matter and H/C are of the values of 15~20% and of 0.4, respectively. It is probable that the formation of polycondensed aromatics, which is to be precursor of the mesophase, in the decomposing carbonaceous materials and its rearrangements are of the major processes during the mesophase transformation at the low temperature carbonization.

1 緒 言

重質油の低温炭化に関する研究において、著者らはこれまでにつぎのような知見をえた。すなわち減圧残油、タールピッチを 350~500°C の炭化初期段階で熱処理したさい生成するメソフェースを、キノリンまたはピリジンなどの含窒素塩基性の溶剤を用いて抽出することにより分離、定量することができる。またこれらの試料についての揮発分、比重、縮合多環芳香族の平面分子よりなるラメラ (lamellae) の面間隔、積重なりの高さなどはメソフェース生成量と密接に関連する^{1),2)}。一方ベンゼンなど芳香族系の炭化水素溶剤を用いて抽出することにより、メソフェースの前駆体とみなされるものを分離、定量することも併せて明らかにした³⁾。

炭化初期段階において熱処理した場合、減圧残油、タールピッチなどは熱分解をうけてしだいに芳香族環化反応が進行してメソフェースに転化するものと考えられているが^{4),5)}、この際キノリンまたはピリジン抽出により単離したメソフェースの性状を知ることは、メソフェースの生成機構を究明する一つのアプローチと考えられる。本報ではこのような観点から単離した

メソフェースの揮発分、元素組成について述べる。

2 実 験

2.1 試料ならびに熱処理

前報²⁾で用いた試料と同じく、ミナス減圧残油 (SL と略記)、カフジ減圧残油 (KF と略記)、熱分解重油としてナフサタールピッチ (KU と略記) ならびにコールタールピッチ (KA と略記) を選んだ。これらの試料の分析値は既報^{1),2),4)} に示したとおりである。

熱処理は 390~490°C の範囲であり、熱処理装置も既報と同じものを用いた。

2.2 メソフェースの分離

キノリンによる温抽出 (JIS K 2421 に準拠) 又はピリジンによる沸点抽出 (マイクロソックスレー型⁷⁾) により、2.1 において調整した熱処理試料からメソフェースを分離した。分離したメソフェースはアセトンにより数回洗浄を繰り返したのち、80~90°C にて乾固した。

2.3 単離したメソフェースの揮発分、元素分析

単離したメソフェースの揮発分、元素分析の測定は、熱処理試料そのもの (バルクと称することにする) についての測定²⁾ と全く同様であった。ただし揮発分の測定に際して試料の量が少ないものは規定量 (1 g) をひょう取できなかった。0.2~0.3

* 昭和 48 年 1 月 16 日受理

** 公害資源研究所 (332 埼玉県川口市寿町 188 番地) National Research Institute for Pollution and Resources (188, Kotobukicho, Kawaguchi, Saitama 332)

gの量について測定した場合実験誤差は通常の場合よりやや大きいものと思われる。

3 結果ならびに考察

3.1 単離したメソフェースの揮発分

単離したメソフェースの揮発分とキノリンまたはピリジン不溶分^{脚注1)}との相関関係を Fig. 1 に示した。出発原料の相違にかかわらず、メソフェース生成の初期のものはすべて揮発分

Fig. 1 Relation between the Volatile Matter of Mesophase Isolated and the Fraction of Mesophase

が 30% 程度であるが、メソフェースへの転換が中期以降、すなわちメソフェースの成長、合体の完了する期間では揮発分はほぼ一定で 15~20% 程度であった。前報³⁾で示したように、分離したベンゼン不溶分も、それが初期に生成したものでは揮発分は上記と同じく 30% 程度であり、熱処理が進行するにつれて Fig. 1 の関係と全く同様、揮発分はベンゼン不溶分の増加とともに減少し、最終的には 15~20% に収められた。又バルクの揮発分はメソフェース生成初期では極めて大きい、最終的には揮発分は 15~20% 程度に収められたこと²⁾とも対応するものと考えられる。Fig. 1 に示したようにメソフェース球体は生成直後ですでに揮発分の値は 20~30% とみられる。

3.2 単離したメソフェースの H/C

Fig. 2 は単離したメソフェースの H/C (原子比) をメソフェースの存在割合にたいしてプロットしたものである。図中の実線は減圧残油 (SL) ならびにタールピッチ (KU, KA) について熱処理試料 (バルク) の H/C とメソフェースの存在割合の相関関係³⁾を示したものである。メソフェース生成初期において H/C は 0.5~0.6 程度であるが、中期以降 H/C はほぼ一定で 0.4 程度であった。このことは Fig. 1 においてみられる揮発分の挙動と対応づけられよう。Fig. 2 には KU に硫黄を 1~4% 添加してメソフェースの生成を促進せしめた場合の試料⁴⁾についてもプロットしたが、とくにプロットが大きくなることはなかった。単離したメソフェースは、それが水素含有量の大きい SL のような減圧残油系で、かつ初期のメソフ

Fig. 2 Relation between the Values of H/C in Mesophase Isolated and the Fraction of Mesophase

フェースでもすべてバルクのタールピッチの実線の上にプロットされることが Fig. 2 より指摘されよう。

揮発分、元素組成比からみれば、メソフェースは出発物質のいずれを問わず生成、成長、合体の過程で同質のものであると考えられる。

試料の揮発分と炭素含有率とから Blayden ら⁵⁾の方法によって芳香族性炭素分率 f_a (全炭素中の芳香族性炭素の割合) を求めるとすべてのメソフェースについて $f_a=0.8\sim0.9$ 程度であった。 f_a が 1 とならないことからメソフェース中には芳香族性炭素以外に脂肪族炭素、ナフテン系炭素などが存在することが考えられるが、 f_a の算定法にも多くの問題点があるので絶対値の信頼度は低いものと思われる。いずれにしても出発原料が減圧残油の場合には脂肪族系、ナフテン環系の炭化水素が主要な構成成分と考えられるが、これが 400°C 前後の温度で熱分解され、芳香族系炭化水素を主構成成分とするメソフェースが母相より生成するものと思われる。一方タールピッチでは出発原料の芳香族性がすでに高く、熱処理によりメソフェース前駆体を経てメソフェースを生成するのに当たって大きな化学組成の変化は認められない。しかしこの場合でもオーバーオール反応の見かけの活性化エネルギーは約 40 kcal/mol と見積られている⁶⁾ので、炭素-炭素結合の切断と再結合が行われているものと考えられる。しかしその詳細は不明であって、今後の研究によらなければならない。

3.3 単離したメソフェースとバルクの元素組成、揮発分の相関関係

3.1 ならびに 3.2 においてバルク中に存在するメソフェース量にたいして単離したメソフェースの性状を考察した。熱処理の進行とともにメソフェース量も増大するが、バルクの元素組成、揮発分についての相関関係も重要な点であろう。Fig. 3 は単離したメソフェースの C/H (原子比) とバルクの C/H (原子比) との相関関係を示した。SL, KU いずれも炭素含有量のより多いメソフェースが、バルクより偏析していることがわかった。この傾向は SL がとくに著しいのは Fig. 2 から推察で

脚注 1) 試料中に存在するメソフェースの割合 (%) と同じことになる。

Fig. 3 Relation between the Values of H/C in Mesophase Isolated and the Ones in Bulk

きることであるが、SL, KU 両者を一本の曲線で整理できることがわかった。

Fig. 4 は単離したメソフェースの C/H と揮発分との相関関係をプロットしたものである。図中には比較のためにバルク自身の C/H と揮発分の関係²⁾も実線にて示した。メソフェース

Fig. 4 Relation between the Volatile Matter of Mesophase and the Values of H/C in Mesophase

の揮発分、C/H はバルクのそれらに比して大きな変化がないことは 3.1, 3.2 でも述べたとおりであるが、Fig. 4 より明らかに揮発分と C/H との間には相関関係がみられた。また減圧残油である SL とタールピッチ KU とは区分されており、同じ揮発分量にたいして KU は SL よりも右にシフトしている。

Fig. 5 は単離したメソフェースとベンゼン不溶分のそれぞれの揮発分の相関をプロットしたものである。ベンゼン不溶分の揮発分が単離したメソフェースのそれに比べてわずかに多い程度であり、前報³⁾で考察したとおりベンゼン不溶分はメソフェースの前駆体とみなされることが裏付けられる。

Fig. 5 Relation between the Volatile Matter of Benzene Insolubles and that of Mesophase

3.4 メソフェース中の微量元素

メソフェースは炭素、水素原子からなる縮合多環芳香族化合物より主として成っていることは多くの研究^{1)~6), 8)}から明らかにされているが、炭素、水素以外の酸素、窒素、硫黄などの元素も存在することが考えられる。Fig. 6 は単離したメソフェ

Fig. 6 Relation between the Amount of O+N+S in Mesophase Isolated and the Fraction of Mesophase

ース中の炭素、水素以外の元素含有量をメソフェース生成量にたいしてプロットしたものである。ピリジンで抽出したメソフェースにはキノリンで抽出したものに比べて (O+N+S) の含有量が大きい^{脚注2)}。

初期に生成したメソフェースには (O+N+S) が濃縮されており、一方メソフェースへの転換が中期以降の段階では、メソフェースは比較的純粋な炭化水素化合物から成っていると言えよう。これは Fig. 1 に示した初期に生成したメソフェースの揮発分が多いことに対応するものと考えられる。(O+N+S) の含有量の多いものは、少ないものに比べてメソフェースの生成は早い。すなわち比較的低温、短時間でメソフェースの生成が認められる^{4), 9)}。また SL のように原料中に (O+N+S)

脚注 2) メソフェースを分離する過程においてメソフェースが空気にあふれ、酸素などの吸着が考えられる。従ってキノリンで抽出した場合も含めて、ここで示された数値は全体的にやや高すぎるのではないと思われる。

Fig. 7 Microphotographs of Mesophase Formed in Minas Virgin Reduced Crude Heat Treated at 430°C

含有量がきわめて少ないものでも初期に生成するメソフェースはモザイク様の組織構造のものが認められる。Fig. 7はSLを430°Cで6.5時間、および9.0時間保ったとき生成したメソフェースの偏光顕微鏡写真である。(a)は(b)、(c)に比べて保持時間が短いにもかかわらず、視野全体にわたって微細なモザイク模様を呈している。このような例は保持時間が4.0時間の試料にも認められた。これにたいして(b)は(a)に比べて保持時間が長い場合であるにもかかわらず、母相より真円状のメソフェース球体が生成し、これが成長、合体していくところである。(c)は合体が進行して繊維状組織へ移行したところである。

硫黄含有量の多いKF、キノリン不溶分の多いコールタールピッチを出発原料とした場合、初期に生成するメソフェースはモザイク様のものが多いか、またはキノリン不溶分におおわれて積層欠陥の多いものであるが、中期以降に生成するメソフェース中には典型的な球体が観察されるようになること^{9),10)}とFig. 6の意味することが対応するものと考えられる。

石油コークス製造原料油を熱処理した場合、メソフェースに明らかに2相が観察されること¹¹⁾、石炭を原料とし低温炭化したさい数種の異なったタイプのメソフェースが観察されること⁸⁾は、メソフェースの生成に原料中にある酸素、硫黄などが大きく影響しているためであろう^{9),12)}。山本ら¹³⁾はナフサター

ルピッチ類を溶剤分別して、これのメソフェース生成について検討しているが、出発原料中のO, N, S含有量、化学構造とメソフェースの生成との関係について今後系統的に研究がなされなければならないと考えられる。

Table 1に400°Cにおいて熱処理時間をかえたKUの試料より、キノリン抽出により分離したメソフェース中の微量元素含有量を示した。バルクの試料には表に示した全試料ともNは測定されなかった。これにたいして分離したメソフェース中には熱処理時間の短いものにはNが測定にかかった。とくに400°C—3時間、400°C—4時間の試料ではN含有量が極めて大きい^{脚注3)}。

この理由としては次のようなことが考えられる。生成直後のメソフェース微小球体の直径は1~3 μ あるいはそれ以下とみられており極めて小さい。このような微小球体の溶剤による母相からの分離(ろ過)は極めて困難でその操作には長時間を必要とした。生成直後の径の小さいメソフェース球体の比表面積が大きいため、付着している溶剤も多く、したがって分離後にアセトンで洗浄を繰り返しても純粋なメソフェースをうることが困難なためと思われる^{脚注4)}。一方400°Cにおいて長時間熱処理した試料では、バルクの試料と同様、Nは測定にかからなかった。

(O+S)_{diff.}についてはバルクの試料ではその量も少なく、系統的な傾向は認められなかった。分離したメソフェースでは明らかに熱処理時間の短いものに(O+S)_{diff.}量が多く、長時間処理試料へ移行するにつれて順次減少する傾向が認められた。

Fig. 6, Table 1より明らかなように初期に生成したメソフェースは縮合多環芳香族化合物を主構成成分としているものの、O, N, Sを含んだ化合物もこの中に偏析している。O, N, Sを含んだ化合物がメソフェースに移行した後の母相には比較的純粋な炭化水素化合物からなっていると考えられる。従って初期に生成したメソフェースを母相より分離し、残った母相から改めて熱処理によりメソフェースを生成させるような操作を工夫すれば、欠陥の少ない球体が生成し、ついで成長、合体を経て典型的な繊維状組織を有するニードルコークスがえられるであろう。

4 結 論

減圧残油、タールピッチを390~490°Cにて炭化した試料から、キノリンまたはピリジン抽出によってメソフェースを分離した。単離したメソフェースについて揮発分の測定、元素分析を行った。

脚注3) Fig. 6のプロットにはこの2試料は除いてある。

脚注4) このさい空氣に触れている時間も長いので、空氣中のNも一部とりこむかもしれない。

Table 1 Minor Elements in Mesophase Isolated and in Bulk Specimen for Naphtha Tar Pitch

Heat Treatment Temperature, (°C)	Residence Time, (hr)	Bulk		Mesophase	
		N (%)	(O+S) _{diff.} (%)	N (%)	(O+S) _{diff.} (%)
400	0.5	0	0.6	0.5	8.2
400	1	0	1.0	0.7	5.2
400	2	0	0.4	0.4	3.4
400	3	0	-0.2	1.6	3.2
400	4	0	2.3	1.8	3.3
400	8	0	1.8	0	1.9
400	10	0	2.9	0	2.6
400	16	0	0.6	0	1.8

初期に生成したメソフェースの揮発分は 30% 程度であったが、メソフェースへの転換が中期以降になわちメソフェースの成長、合体が完了する段階では揮発分はほぼ一定で 15~20% であった。H/C の値も生成直後のものでは 0.5~0.6 の範囲であったが、成長、合体の段階では 0.4 で一定であり、揮発分の変化と対応した。出発原料が芳香族成分の多いタールピッチはもとより、減圧残油のように H/C の値が大きいものからでも生成したメソフェースは縮合多環芳香族を主構成成分したものであり、出発物質のいかんを問わず同じ過程を経てメソフェースの生成、成長、合体が進むものと考えた。

ベンゼン不溶分の揮発分は単離したメソフェースの揮発分と大差がなく、ベンゼン不溶分はメソフェースの前駆体であることが裏付けられた。熱処理により減圧残油、タールピッチから縮合多環芳香族化合物がまず生成し、これが重合、積層化など再配列してメソフェースとなることが考えられる。

出発原料中の O, N, S など微量元素は主として初期に生成したメソフェースに濃縮され、メソフェースへの転換が中期以降のものは比較的純粋な炭化水素化合物からなっていた。これは初期に生成したメソフェースはモザイク様の組織を呈するのにならして、中期以降に生成したものは典型的な球体である

かまたはこの球体が成長、合体した繊維状組織構造であることと対応づけられた。

文 献

- 1) Honda, H., Kimura, H., Sanada, Y., Sugawara, S., Furuta, T., *Carbon*, **8**, 181 (1970).
- 2) 真田, 古田, 木村, 石油学会第 15 回研究発表会講演要旨, 37 (1972); 真田, 古田, 熊井, 木村, 石油誌, **18**, (5), 409 (1973).
- 3) 真田, 古田, 熊井, 木村, 第 25 回炭素材料研究発表会要旨, 79 (1972); 石油誌, **18**, (9), 746 (1973).
- 4) 真田, 古田, 熊井, 木村, 石油誌, **18**, (5), 404 (1973).
- 5) Brooks, J.D., Taylor, G.H., *Carbon*, **3**, 185 (1965).
- 6) Lewis, I.C., Singer, L.S., 10th Biennial Conf. on Carbon, CP-64 Bethlehem USA (1971).
- 7) Sanada, Y., Honda, H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, (8), 1358 (1962).
- 8) Sanada, Y., Furuta, T., Kimura, H., Honda, H., *Fuel* (Lond.), **52**, 143 (1973).
- 9) Blayden, H.E., Gibson, J., Riley, H.L., *Inst. Fuel War-time Bull.*, 128 (1945).
- 10) 真田, 古田, 木村, 広木, 石油誌, **15**, (11), 936 (1972).
- 11) Dubois, J., Agache, C., White, J.L., *Metallography*, **3**, 337 (1971).
- 12) Ihnatowicz, M., Chiche, P., Deduit, J., Pergermain, S., Tournant, R., *Carbon*, **4**, 41 (1966).
- 13) 山本, 竹下, 西村, 高橋, 石油学会第 15 回研究発表会講演要旨, 29 (1972); 燃協誌, **51**, 1191 (1972).

新刊紹介

「石油製品の知識」

山口隆章, 清水 固 著

現代生活において何人も石油とのかかわりなくしては一日なりとも暮せないであろう。エネルギーの大半が石油系燃料であり、生活必需品である化学薬品、合成樹脂、合成繊維なども石油を原料として造られたものである。最近の新聞やテレビのニュースには石油に関係した話題が必ずと言ってよい程紹介され、重要な世界の政治・経済問題となっている。しかし石油に関する仕事をしている者以外には、石油の精製法

とか多様化した製品の性質などは案外知られていないようである。本書は仕事の上で縁の無かった人々への解説書であって、一般教養として必要なほとんど全てにわたって平易に説明されている。石油に関連した企業の新入社員教育の参考書として好適である。

主な内容は、現代生活と石油、原油の知識、石油製品製造法、石油製品の知識、石油の輸送と貯蔵、石油製品の価格と流通機構、石油と公害、石油と安全などで、なかでも製造法、製品の解説および安全について多くの頁をさいている。

発行所：幸書房

定 価：1,400 円

ページ：306

(大島 昌三)