重質油の炭化に関する研究 (第3報)

メソフェース生成時における揮発分, 溶剤抽出量, 比重, 積層構造, 燃焼熱の変化*

真田 雄三**, 古田 毅**, 熊井順二郎**, 木村 英雄**

Carbonization of Heavy Oils (Part 3)

Changes of Volatile Matter, Stacking of Lamellae and Heat of Combustion during Mesophase Formation*

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

Summary: Low temperature carbonization of virgin reduced crudes and tar pitches was studied by the polarized light microscopic method, X-ray diffraction, solvent extraction, volatile matter, density and calorimetric measurements.

Extraction of heat-treated materials with quinoline or pyridine provides a convenient way of isolating and determining the amount of mesophase formed at any given stage of heat treatment.

Changes in the volatile matter, density, interlamellar spacing, stacking height of lamellae and heat of combustion for heat-treated materials are observed. The amount of mesophase formed at low temperature carbonization has a good correlation with the volatile matter, density, interlamellar spacing and stacking height of lamellae. The ratio of carbon to hydrogen of heat-treated materials is also an important factor in the mesophase formation.

1 緒 言

重質油を原料としてコークスを製造するにあたり, 重質油の種類, 加熱条件により中間体として生成するメソフェースに相異がみられる。メソフェースの生成, 成長, 合体の順序によりきまる組織構造が, とりまなおさずコークスの組織構造をきめ, コークスの品質に關与する。したがって重質油の 350~500°C の炭化初期段階におけるメソフェースの生成機構を調べることは基礎的^{1)~6)}にも, また工業的⁷⁾にも重要なことである。しかし従来メソフェースの生成機構についての研究はほとんどなされていない。山本ら⁸⁾は溶剤で分離した重質油の各成分の化学構造とメソフェースの生成について検討を加えている。著者らは重質油のメソフェースの生成に及ぼす不溶分の影響⁹⁾や硫黄の影響¹⁰⁾などについて報告した。本報告では, ナフサタールピッチ, コールタールピッチについてメソフェースの偏光顕微鏡観察, X線回折による縮合環の積層構造, 溶剤抽出, 比重などについての検討結果¹¹⁾に続いて, 減圧残油を用いて上記の諸特性, 性状のほか, 揮発分, 元素組成, 発熱量の測定を行ない, メソフェースの生成機構について二~三の知見が得られたのでその結果を述べる。

2 実 験

2.1 試 料

硫黄含有量のきわめて少ない重質油の例としてミナス減圧残

油 (SL と略記) を選び, その分 Table 1 Characteristics of Minas Virgin Reduced Crude

Density	0.9544
Total Sulfur	0.3%
Conradson Carbon	9.2%
Asphaltene	4.2%
Saturate	56.7%
Aromatics	27.3%
Resin	11.8%
Benzene Insoluble	0.0%

2.2 熱 処 理

2.1 において選んだ試料の 390~490°C までの温度範囲の熱処理は既報^{10), 11)}と同様の装置, 方法によった。熱処理前後の試料の重量変化から収率を求めた。

2.3 顕微鏡観察

熱処理した試料は常法に基づき成型, 研摩をした表面を反射偏光により観察した¹¹⁾。

2.4 特性値, 諸性状の測定

(1) 揮発分, 元素分析

固体試料は微粉碎し, ペースト状のものはそのままの状態で測定に供した。揮発分の測定は石炭, コークスの工業分析法 (JIS M 8812) に準拠した。元素分析 (C, H, N) は約 2 mg の試料について柳本製マイクロ法元素分析装置により求めた。

(2) 溶剤抽出

キノリン抽出はタール類の試験法 (JIS K 2421) によった。試料の量に制約のあるものについてはピリジンによる沸点抽出 (マイクロソックスレー型)¹²⁾によった。ピリジンは試薬特級品

* 昭和 47 年 11 月 9 日受理

** 公害資源研究所(332 川口市寿町 188) National Research Institute for Pollution and Resources (Kotobuki-cho, Kawaguchi, Saitama 332)

をそのまま用いた。

(3) 比重, X線回折

既報¹¹⁾に準拠した。

(4) 燃焼熱

燃研式B型熱量計(自動型)を用い, 発熱量測定方法(JIS M 8814)により求めた。

3 結果ならびに考察

3.1 メソフェースの生成と揮発分の関係

430°C の一定温度に試料を保持すると SL では 6.5 時間目にはじめてメソフェース球体の観察がなされた。9 時間保持したもものでは部分的に合体して流れ構造を有するようになった。これに対して KF では同様の熱処理によって, 保持時間 1 時間ですでに球体の発生がみられ, 2.5 時間では球体相互の合体が観察された。このように SL と KF の両者の間でメソフェースの生成速度に顕著な相違がみられた。

Fig. 1 (a) は SL, KF を 430°C に保持したときの保持時間に対して収率の変化を示したものである。SL, KF とともに収率 30% 前後で飽和する傾向にあるが, SL では重量の減少がゆるやかに進行するにもかかわらず, KF では短時間で急激に減少し, 上記メソフェースの生成の相違に関連があるように思われる。Fig. 1 (b) は (a) と同様の熱処理によって得た試料の揮発分の変化を示した。メソフェースの生成するためには出発物質である残油の主要構成炭化水素である脂肪族, ナフテン環等の化合物が熱分解, 重縮合反応を繰り返して芳香族縮合環化反応が進み, 揮発分の減少が起こるものと考えられる^{脚注 1)}。

SL と KF では Fig. 1 (a) と同様, 両者の間に揮発分の減

Fig. 1 Changes of the Virgin Reduced Crudes Heat-Treated at 430°C, (a) Relation between Yield and Residence Time, (b) Relation between Volatile Matter and Residence Time

脚注 1) コールタールピッチについて動力学的な解析の結果, メソフェース生成の見かけの反応の活性化エネルギーは 35~45 kcal/mol と推定されている¹¹⁾。

Fig. 2 Relation between Volatile Matter of Various Starting Materials Heat-Treated and Yield

少の相違がはっきりと現われた。しかしいずれも揮発分が 60% 前後になるとメソフェースの生成が認められた。KF では揮発分が 20% 程度でメソフェースの合体が完了した。このように揮発分量はメソフェースの生成についての一つの尺度となることが判明した。

Fig. 2 は SL, KF, KA, KU について揮発分と残さの収率との相関関係をプロットしたものである。いずれも揮発分と収率との間に明らかな相関が認められたが, 試料間には大きな相違があった。いまかりに熱処理に際して蒸留^{脚注 2)}または熱分解によりガス, 油分が留出することが主な反応であって, 残油の重縮合はあまり進行しない場合を想定すると Fig. 2 (a) のタイプが模型的に考えられる。逆に熱処理により系外にでるガス, 油分が少なく, 重縮合反応が主として起こり, 残油の揮発分を減少する場合は Fig. 2 (c) のタイプと考えられる。熱処理により系外に逃げる部分に見合って残油の揮発分の減少が起こる場合は Fig. 2 (b) のタイプになるであろう。系外に留出

Fig. 3 Volatile Matter Plotted Against Reduced Yield for Various Starting Materials

脚注 2) 試料が減圧残油, タールピッチでは通常の意味での低沸点成分の蒸留は, この実験条件下 (430°C) ではあまり起こらないと考えられる。

Fig. 4 Changes of the Mesophase Immersed in Quinoline (Plane-polarized light, 250 $\times$), (a) Naphtha Tar Pitch Heat-Treated at 410°C for 5 hr, (b) Coal Tar Pitch Heat-Treated at 400°C for 4 hr

するものと残油の揮発分とが均衡した場合は 45° の傾斜線に沿って下がるものと考えられる。Fig. 2 の実測値では KA が (b) 型に, SL, KF は (a) 型に, KU は (c) 型に属する。KA の熱処理出発点から 45° 線で交わる点 (収率 67% に相当) を中心にして SL, KF は右側に, KU を左側に水平に移動すると, Fig. 3 のような一本の曲線が得られた。同図からも明らかなように換算収率 100% 以上で揮発分は一定であり, 残油の重縮合はあまり起こらず, 主としてガス, 油分が留出したことを意味するものと考えられる。換算収率 100% 以下では揮発分は収率の減少とともに低下する。Fig. 3 の曲線からみれば, 本実験で選んだ 4 種の試料間に重縮合反応の本質的な差異はないように推定される。

3.2 溶剤抽出によるメソフェースの定量

メソフェースの偏光顕微鏡観察に際して, 試料研磨面にキノリンを滴下すると Fig. 4 に示すごとく光学的異方性のメソフェースは変化しないが, 光学的等方性マトリックスの部分はキ

Fig. 5 Relation between Volatile Matter of Virgin Reduced Crude Heat-Treated and Insoluble Matter

ノリンに侵食され, キノリンは着色して試料表面は窪みを示した。このようにメソフェースはキノリンに不溶であるので, キノリン抽出による不溶分量からメソフェースを定量することができる。ピリジンの沸点抽出においてもキノリン温抽出 (70~75°C) と同様の効果があることがわかった。Fig. 5 は SL についてキノリンまたはピリジン抽出による不溶分量と揮発分との相関関係を示した。熱処理温度 400~490°C においていろいろな保持時間の異なった試料の揮発分は不溶分 (=メソフェースの量) と密接な関係にあることが明らかとなった。抽出量が零となった試料, すなわち等方性マトリックスが完全に消失し, メソフェースの合体が完了した際の揮発分は 15~20% 程度とみられる。

Fig. 6 に KF, KA^{脚注 3)}, KU について Fig. 5 と同様キノリン不溶分と揮発分との相関関係を示した。KF は 430°C, KA は 390~430°C, KU は 400~410°C のそれぞれの熱処理温度範囲のものである。また KU について, 400°C, 1.5 時間保持の熱処理条件で硫黄を 1~4% 添加した系列¹⁰⁾ のものについても合わせてプロットした。KF では最初揮発分が急激に低下して 60% 前後になり, これ以下の揮発分の領域では KA と同一線上をたどり, メソフェース量の増大とともに揮発分は減少した。KU の系列では KF, KA よりさらに揮発分の少ないところからメソフェースの生成が始まった。KF, KA, KU いずれもメソフェースが 50% 以上のところでは Fig. 5 の SL と同一の相関曲線上にプロットされ, 不溶分 100% では SL と同じく揮発分値は 15~20% に収められた。

Fig. 7 に, Fig. 6 に示したと同じ試料系列について C/H (原子比) と揮発分量をプロットした。減圧残油はいずれも 1 本の曲線で整理され, 一方, タールピッチでは 1 本の曲線で整理された。KF について, メソフェースが生成する揮発分 60% のところは C/H $\approx$ 1 に相当する。また SL, KF のメソフェース

Fig. 6 Relation between Volatile Matter of Various Starting Materials Heat-Treated and Insoluble Matter

脚注 3) KA については, キノリン不溶分としてメソフェースのほかにもともと存在する 3.5% のフリーカーボンも含んだ値である。

Fig. 7 Relation between Volatile Matter of Various Starting Materials Heat-Treated and C/H

Fig. 8 Relation between Aromaticity of Various Starting Materials Heat-Treated and Insoluble Matter

合体が完了するところはほぼ $C/H=2$ に相当した。一方、タールピッチではすでに高温の熱履歴を経てマトリックス自身も十分に芳香族縮合環構造が発達しているため、残油に比べて C/H の値が大きいものと考えられる。

上記の試料について揮発分と元素分析値 ($C\%$) から芳香族分率 f_a (構成全炭素中の芳香族炭素の割合) を Blayden らの方法¹³⁾ により求めた。 f_a を不溶分量に対してプロットすると、Fig. 8 に示すように SL を除いて 1 本の曲線上にのることがわかった。熱処理により熱分解ならびに重縮合反応を伴って芳香族縮合環化が進行し、 $f_a=0.4\sim0.5$ 程度になるとメソフェースの生成が始まるものと思われる。メソフェース球体の合体が完了する時点で $f_a=0.9$ であり、1 とはならない。また SL については、不溶分 50% 以下の熱処理の初期で明らかに他の試料とかけはなれている。この理由として、まず f_a の推定法に問題点のあることがあげられる。すなわち揮発分の測定から求められる固定炭素は試料中の芳香族炭素であり、それ以外の元素が揮発分となるという前提が必ずしも当該試料について当てはまらないからであろう。さらに SL の熱分解、重縮合反応が進行した部分はただちにメソフェースとなるが、残りはまだ

Fig. 9 Relation between Density of Pitches Heat-Treated and Insoluble Matter

Fig. 10 Relation between Density of Pitches Heat-Treated and H/C

もとの組成と大差がなく、平均して f_a の値は小さく算出されるのに対して、KF などは比較的試料全体が均一に反応が進行すると考えれば Fig. 8 を解釈することができよう^{脚注 4)}。

f_a と C/H との関係も Fig. 7 と同じく残油のグループとタールピッチのグループに分けられるが、よい相関関係が認められた。

3.3 メソフェース生成領域の比重の変化

Fig. 9 は KA および KU の不溶分量と比重との関係である。KA では $390\sim430^\circ\text{C}$ 、KU では 400°C 、 410°C と特定温度範囲においてそれぞれ 1 本の線上にプロットされた。3.1、3.2 で考察したごとく、メソフェースの生成過程は、芳香族縮合環化反応とその平面分子の規則的な積層化であるから、不溶分量の増加とともに比重が増大するものと考えられる。KA と KU の間に明りょうな差があるのは、KU には C、H 以外の元素はほとんど存在しないのに対して、KA では O、N、S がわずかなではあるが存在するため、比重が大きくでているものと思われる。不溶分 100% の比重の収れん値をみても両者に大きな差があり、メソフェース自身にも出発原料によって差があ

脚注 4) 次報において、マトリックスから分離したメソフェース自身の諸性状、特性値の測定から考察を進める予定である。

ることを裏付けている。最近, 山田ら¹⁴⁾は異なる原料からのメソフェース球体を単離し, このものの赤外吸収スペクトル, 熱分解ガスクロマトグラムからメソフェース球体間に相異を認めているが, このような実験事実とも符号するものと考えられる。

Fig. 10 は比重を H/C に対してプロットしたもので, KA, KU の試料間の相異にかかわらず 390~430°C の熱処理温度範囲で1本の直線で整理された。Fig. 9 は比重をメソフェース生成量を反映する情報量で整理したのに対して, Fig. 10 はメソフェースの質 (残存するマトリックスを含有しているが) を反映する情報量で整理したためであろう。

3.4 X 線 回 折

Fig. 11, Fig. 12 に X 線回折により求められる芳香族縮合環の平面分子の積層面間隔ならびに積層の厚さと不溶分量との関係を示した。両者の相関関係は前述の揮発分, 比重などにおいてみられたと同様 390~430°C の温度範囲で1本の曲線で整理されることが明らかとなった。このような炭化初期段階の比較的狭い温度範囲であるが, いろいろの処理温度, その温度における保持時間が異なるにもかかわらずメソフェースの生成量のみで整理されることは興味深いことであるといえよう。このような事実は既報¹¹⁾において示したごとくキノリン不溶分量と加熱重量変化との相関関係, 芳香族縮合環の平面分子の積層厚さならびに重量減少量と, 一定温度における保持時間と

Fig. 11 Relation between Interlamellar Spacing of Pitch Heat-Treated and Insoluble Matter

Fig. 12 Relation between Stacking Height of Lamellae of Pitch Heat-Treated and Insoluble Matter

Fig. 13 Relation between Heat of Combustion for Various Starting Materials Heat-Treated and H/C

の間に「対応の原理」が適用されたことと符合するものと思われる。

3.5 燃 焼 熱

燃焼熱は構成元素の原子インクレメントと密接に関連し, このインクレメントの加成性を適用して構造解析する方法が石炭について提案されている¹⁵⁾。構成元素がほとんど C ならびに H からなる SL, KU について燃焼熱を測定すると 9,000~11,000 cal/g の範囲にあった。これを H/C に対してプロットすると Fig. 13 に示すような相関関係が認められた。H/C を零に外そうすると SL, KU の燃焼熱は黒鉛, ダイヤモンドの燃焼熱の値に一致した。燃焼熱の値を用い, Krevelen らの方法¹⁵⁾にしたがって構造解析を行なって f_a を求めたが, 1 以上の値が得られるものもあり, 妥当な結果を求めることはできなかった。

4 結 論

減圧残油, タールピッチなどの重質油から炭化初期段階 (350~500°C) において生成するメソフェースの生成機構について検討した。

キノリン温抽出, ピリジン沸点抽出によりメソフェースをマトリックスから分離, 定量することが確かめられた。

出発原料によって, メソフェースの生成とその速度に相異のあることが認められた。熱処理により, これら重質油からガス, 軽質分が生成して重量減少が起こるとともに, 残油は重縮合が進行するので, 揮発分と重量減少には密接な関係があることが明らかとなった。残油中に生成したメソフェースの量と揮発分, H/C は同一出発物質については処理温度, 時間の相異にかかわらずきれいな相関関係が認められた。メソフェース合体が完了し, マトリックスが認められなくなった場合には, 用いたすべての試料について揮発分は 15~20% の範囲に収められた。

X線回折により求められた芳香族縮合環の平面分子の積層面間隔ならびに積層の厚さ, および比重についてもメソフェース生成量と密接な相関関係が認められた。

揮発分, 元素分析値から熱処理物の芳香族性を推定することができ, これからメソフェース生成機構について考察が可能で

あったが、燃焼熱からの芳香族性を求めることはできなかった。

終りに燃焼熱測定に際して御便宜をいただいた当所佐々木正治課長に厚く御礼を申し上げる。

文 献

- 1) Brooks, J.D., Taylor, G.H., "Chemistry and Physics of Carbon", (Edited by Walker Jr., P.L.) Vol. 4, 243 (1968) Dekker, New York.
- 2) Dubois, J., Agache, C., White, J.L., *Metallography*, **3**, 337 (1971).
- 3) 本田, 石油誌, **13**, (12), 934 (1970).
- 4) 真田, 石油誌, **15**, (3), 182 (1972).
- 5) Marsh, H., Akitt, J.W., Hurley, J.M., Melvin, J., Warburton, A.P., *J. Appl. Chem. Biotech.*, **21**, 251 (1971).
- 6) Evans, S., Marsh, H., *Carbon*, **9**, 733 (1971).
- 7) Whittaker, M.P., Grindstaff, L.I., *ibid.*, **10**, 165 (1972).
- 8) 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 (1972.7); 第9回石炭科学会議前刷, 21 (1972.11).
- 9) 真田, 古田, 木村, 広木, 石油誌, **15**, (11), 936 (1972).
- 10) 真田, 古田, 熊井, 木村, 石油誌, **16**, (5), 404 (1973).
- 11) Honda, H., Kimura, H., Sanada, Y., Sugawara, S., Furuta, T., *Carbon*, **8**, 181 (1970).
- 12) Sanada, Y., Honda, H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, (8), 1358 (1962).
- 13) Blayden, H.E., Gibson, J., Riley, H.L., *Inst. Fuel War-time Bull.*, 128 (1945).
- 14) 山田, 本田, 垣山, 中川, 今村, 大井, 福田, 学振117委資料, 117-120-A1 (1972).
- 15) Schuyer, J., van Krevelen, D.W., *Fuel*, **33**, 348 (1954).