カフジ減圧残さ油およびその改質ピッチの 各種石炭に対する共炭化修飾能

持田 勲*, 岩元研治郎*, 光来 要三*, 竹下健次郎*

カフジ減圧残油および同油から誘導される一連の改質ピッチと種々の低石炭化度炭との共炭化をおこない生成するコークスの光学組織の展開程度から、各石炭に対する一連の改質ピッチの修飾能を評価した。カフジ系の改質ピッチ中では水素化処理を施した HTA-2 が最も修飾能が高かった。一連の改質ピッチを含む添加剤の化学構造とその修飾能を調べ、高い修飾能発現のためには、芳香族性、水素供与能、炭化収率の増大が必要であることがわかり、修飾能の低かった HTA-1 およびユリカピッチに対し、さらにそれぞれ塩化アルミニウム、水素化処理を施した。その結果、微溶融炭に対しては修飾能が大幅に増大した改質ピッチが得られた。

1. 緒 論

低石炭化度炭から高炉コークスを製造するためには、その炭化過程において溶融性を付与し、光学的異方性組織の発達した強固なコークスが生成するように設計しなければならない¹⁾。このための工夫が数多く提案されているが^{2)~6)}、そのなかで適切な粘結剤の添加は石炭の炭化性を化学的に修飾するので、極めて有効な手段といえる^{6)~7)}。この方法では、強力な粘結剤を安価に製造することが鍵となる⁸⁾。粘結剤原料と考えられる油のうち、アスファルトと総称される直留減圧残さ油は供給量が今後ますます増大すると思われるので、その利用拡大の点からも良好な粘結剤への転換は意味があろう。

本研究ではカフジ減圧残さ油 (KF-VR) およびその改質ピッチの粘結剤としての能力を調べた。これまでに真田ら⁹⁾は、中東産減圧残さ油と石炭との共炭化を報告した。ユリカプロセスで改質された同油は住友金属工業において実用に供されている^{10)~12)}。チェリー¹³⁾、日鉱法¹⁴⁾によって改質されたピッチの粘結剤としての利用も報告されている。しかし粘結剤の修飾能力は対象とする石炭の炭化性によって変化するので¹⁵⁾、対象炭の炭化性を明確に規定しなければ残さ油あるいは残さ油由来のピッチの系統的な修飾能力を明らかにすることはできない。そこで、本研究では残さ油およびその改質ピッチを入手し、更に化学処理を施して一連の粘結剤を調製し、一連の石炭に対するその修飾能を調べた。この際、Ashland 社製の A240, A240-LS は FCC 残さ油から誘導されたピッチと推定されているが、優れた共炭化修飾能を有しているので⁶⁾、残さ油から誘導されたピッチと比較し、粘結剤に要求される構造因子を考察した。

2. 実 験

2.1 試 料

使用した石炭の性状を **Table 1** に、共炭化添加剤として用いたピッチの性状、ピッチの改質処理法を **Table 2** に示す。

2.2 炭 化

炭化は、窒素気流下、600°C/hr で昇温し、600°C で2時間

Table 1 Samples and Analyses

Coals	Ultimate Analysis (wt%, d. a. f.)					Proximate Analysis (wt%)	
	C	H	N	S	O ^{a)}	Ash	V. M. ^{b)}
Lemington	84.9	5.7	1.7	0.3	7.4	9.1	35.8
Witbank	84.1	5.2	2.1	0.5	8.1	7.9	32.5
Horonai	82.7	6.2	1.5	0.1	10.1	6.5	44.1
Akabira	82.6	6.1	2.0	0.5	8.1	9.2	40.6
Big Ben	82.1	5.6	2.3	0.8	9.2	9.6	35.6
Lithgow	80.1	5.0	2.0	0.6	12.3	11.0	35.1
Wandoan	76.6	6.3	1.1	0.4	15.6	9.8	44.6
Millmerran	76.1	6.8	1.2	0.9	15.0	24.3	—

a) 100 - (C+H+N+S)

b) Volatile matter

保持して行った。共炭化の場合は、石炭/ピッチの混合比は 7/3 とした。生成コークスは、外観を接写したのち、ポリエステル樹脂にうめ常法に従い研磨し、偏光顕微鏡で観察した。異方性展開の定量的記述のために、一試料について 300 点の観察を行い、異方性組織の分布を求めた。光学的異方性の組織は単位組織の大きさから **Table 3** のように分類した。

3. 結 果

3.1 各ピッチの単独炭化性

各ピッチの単独炭化コークスの偏光顕微鏡写真を **Fig. 1** に、炭化収率を **Table 4** に示す。KF-VR は、主に中粒モザイク (Mm) 組織を示すが、本研究の改質処理のいずれによっても、異方性組織の単位の寸法は明らかに向上し、コークス収率もかなり変化した。水素化脱硫処理は、展開する異方性組織改善には有効で、処理後、生成するコークスはニードルコークスと呼べるような流れ組織 (F) を示した。処理後に抽出分別を組合わせることにより、比較的高いコークス収率を実現できる。例えば水素化脱硫処理油の重質成分 HTA-2 は単独では A240, A240-LS に匹敵する炭化性を示す。一方 SDA-R、ユリカピッチは高い炭化収率を示し、一部に等方性領域が形成されるが、異方性単位寸法も原残さ油に比べて向上している。ただし、ニードルコークス製造を意図した場合、こうした方法では、たとえ流れ組織を示しても、原油の硫黄分はほぼ全量コークス中に残留することに注意しなければならない。

昭和 57 年 8 月 10 日受理

* 九州大学生産科学研究所 (816 春日市大字春日字坂本)

(a) KF-VR, (b) M-KF, (c) HDS, (d) SDA, (e) Eureka, (f) HTA-1, (g) HTA-2, (h) A240, (i) A240-LS

Fig. 1 Optical Micrographs of Cokes from Pitches (HTT : 600°C-2 hr)

3.2 使用石炭の単独炭化性

各石炭の単独炭化生成コークスの外観を Fig. 2 に示す。赤平炭、幌内炭、Big Ben 炭は、溶融性に富み、比較的硬い塊状コークスを与えたが、Witbank 炭、Lemington 炭は、溶融性に乏しく、塊状を呈したが、もろいコークスしか与えなかった。他の三種の石炭は炭化中全く溶融性を示さず、粉体のままであった。硬い塊コークスを与えた幌内炭、赤平炭、Big Ben 炭からのコークスは、顕微鏡下で各石炭粒子が溶融合体した様子を示し、幌内炭については一部分で微小モザイク (*Mzf*) 組織が認められた。他の 5 種の石炭からのコークスはいずれも角ばった等方性粒子を示し、溶融状態を経ずにコークス化していることがわかる。85~84% の比較的高い炭素含有率を有する Lemington 炭、Witbank 炭でも、上述したように溶融性は低く、低石炭化度炭の炭化性を炭素含有率のみで評価することは困難

である。

3.3 各ピッチの共炭化修飾能

使用石炭の内、比較的溶融性の良好であった Big Ben 炭と各添加ピッチとの共炭化によって生成したコークスの外観、偏光顕微鏡写真を Figs. 3, 4 に示す。同炭単独では炭化後体積が約 0.7 に収縮するが、SDA-R HTA-2, A240, A240-LS を添加して得た共炭化コークスはいずれも約 3~4 倍に、ユリカピッチの添加でも約 1.5 倍に膨張した。他のピッチでは添加よりコークス表面の光沢が増した他は、ほとんど変化がなかった。異方性組織の展開は、A240, A240-LS 添加の場合が極めて良好で、コークスのほぼ全面が *Mf* になった。カフジ系ピッチの中では、HTA-2, ユリカが良好な修飾を示したが、A240, A240-LS には及ばない。共炭化コークス中の異方性組織展開の分布を Fig. 5 に示す。これらの結果より、Big Ben

Fig. 2 Profiles of Cokes from Coals (HTT : 600°C-2 hr)

coal/pitch=7/3 (by weight), HTT : 600°C-2 hr

Fig. 3 Profiles of Cokes Obtained from Co-carbonization of Big Ben Coal with (a) KF-VR, (b) M-KF, (c) HDS, (d) SDA, (e) Eureka, (f) HTA-1, (g) HTA-2, (h) A240 and (i) A240-LS

Table 2 Some Properties of Pitches

Pitch	Phase	Ultimate Analysis (wt% d. a. f.)				H/C Ratio	¹ H-NMR ^{a)}					AMW ^{b)}
		C	H	N	S		H _a /H	H _α /H	H _β /H	H _γ /H	fa	
KF-VR ¹⁾	liquid	83.3	9.9	0.5	5.1	1.42	0.08	0.14	0.16	0.18	0.34	960
M-KF ²⁾	liquid	—	—	—	3.9	1.35	0.07	0.07	0.65	0.21	0.37	599
HDS ³⁾	liquid	86.9	11.4	0.3	1.1	1.58	0.10	0.06	0.06	0.25	0.29	640
SDA-R ⁴⁾	solid	82.8	8.2	0.9	—	1.18	0.09	0.16	0.55	0.20	0.46	2,931
Eureka ⁵⁾	solid	85.8	5.7	1.4	—	0.80	0.22	0.27	0.46	0.06	0.69	1,390
H-Eureka ⁶⁾	solid	83.3	6.4	2.5	—	0.92	0.15	0.23	0.51	0.11	0.61	—
HTA-1 ⁷⁾	liquid	85.8	10.9	0.4	2.5	1.53	0.10	0.12	0.61	0.18	0.31	569
HTA-2 ⁸⁾	liquid	85.3	7.5	1.0	4.4	1.05	0.16	0.22	0.50	0.13	0.56	1,750
M-HTA-1 ⁹⁾	solid	84.7	7.5	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—
A240 ¹⁰⁾	solid	93.3	6.0	0.2	—	0.77	0.53	0.32	0.13	0.02	0.82	486
A240-LS ¹¹⁾	solid	93.5	6.1	0.1	—	0.78	0.47	0.34	0.19	0.02	0.79	482

a) According to J. K. Brown and K. W. Ladner : Fuel, 39, 87 (1976)

b) Average Molecular weight

Modification

1) Khafji vacuum residue as recieved

2) Heat-treatment of KF-VR with AlCl₃ 13 wt% (HTT 200°C-4 hr)

3) Hydrodesulfurized pitch with Co-Mo catalyst

4) Solvent deasphalted asphalt

5) Steam reformed pitch

6) Hydrogenated Eureka using Li and ethylenediamine

7) Hydrotreated KF-VR

8) Hydrotreated KF-VR

9) Heat-treatment of HTA-1 with AlCl₃ 20 wt% (HTT 200°C-2 hr)

10) Ashland petroleum A240

11) Hydrodesulfurized A240

Table 3 Size and Shape of Optical Texture

Abbreviation		Size
isotropic	<i>I</i> : Isotropic	
anisotropic	<i>Mvf</i> : very fine mosaic	<2.5 μm
mosaic	<i>Mf</i> : fine mosaic	2.5~5 μm
	<i>Mm</i> : medium mosaic	5~10 μm
	<i>Mc</i> : coarse mosaic	10~20 μm
domain	<i>D</i> : domain	20< μm
flow	<i>Fw</i> : weak flow	<20 μm
	<i>CF</i> : coarse flow	20~40 μm
	<i>F</i> : flow	>40 μm

Table 4 Carbonization Properties of Pitches

Pitch	Yield (%)			Optical Texture
	Coke	Oil	Gas	
KF-VR	27.8	53.3	18.9	<i>Mm</i> , <i>Mc</i>
M-KF	22.2	57.5	20.3	<i>Fw</i> , <i>Mc</i>
HDS	18.1	63.5	18.4	<i>F</i> , <i>Mc</i>
SDA-R	51.4	27.6	21.0	<i>Mc</i> , <i>Mm</i>
Eureka	75.6	6.2	18.2	<i>Fw</i> , <i>Mc</i>
HTA-1	20.5	58.4	21.1	<i>Fw</i> , <i>Mc</i>
HTA-2	56.2	22.2	21.4	<i>F</i>
M-HTA-1	54.5	28.8	20.7	<i>F</i>
A240	61.0	35.0	4.0	<i>F</i>
A240-LS	63.0	25.5	11.5	<i>F</i>

炭に対するピッチの共炭化修飾能の序列を推定すれば、以下のようになる。

KF-VR
M-KF < SDA-R
HDS < HTA-1 < Eureka < HTA-2 < A240
< A240-LS

ユリカピッチ添加の場合、コークス内に他のピッチでは観察さ

れない粗粒モザイク (*Mc*) が出現する。ユリカピッチは炭化前にすでに異方性を一部有しているので、同ピッチ中の同異方性成分が石炭と相互作用することなく、コークス内に出現し、*Mc* 組織を形成したのであろう。

非溶融の Wandoan 炭を各種添加剤と共炭化して得られたコークスの外観、偏光顕微鏡写真をおのおの **Figs. 6, 7** に示す。非溶融の同炭も添加剤との共炭化により塊状のコークスとなるが、いずれのピッチの添加によっても、炭化時にほとんど膨張していない。Ashland 社製の両ピッチを除いて、いずれのコークスも粒子が狭い橋で連結された極めてポーラスな形態を示している。SDA-R, ユリカピッチの添加では等方性と異方性の領域が明確に区別されており、添加剤に由来する後者は溶融性の低い石炭由来部分とほとんど溶解混合せず、おのおの独立にコークス化したものと考えられる。一方、HTA-2, A240, A240-LS ではこのような区別はできず、石炭がかなり添加剤に溶解したことを示している。しかし展開する異方性組織の単位はいずれも小さく、*Mvf* のみが観察された。展開した異方性組織の分布を **Fig. 8** に示す。ここでは HTA-2 の添加により、*Mvf* がコークス表面の 45% を占めているのに対して、A240, A240-LS ではそれぞれ 18 および 10% であり、これら添加剤の異方性組織を展開する修飾能が Big Ben 炭の場合とは逆転している。

3.3.1 HTA-2 と A240 修飾能の比較

赤平、幌内、Lemington, Witbank, Lithgow, Millmerran の 6 種の石炭について HTA-2, A240 の共炭化修飾能を比較した。生成コークスの膨張性に関しては、これら二つの添加剤に差はほとんどなく、いずれでも前四者の石炭については大きく、後二者では小さい。共炭化による生成コークスの偏光顕微

Fig. 4 Optical Micrographs of Cokes Obtained from Co-carbonization of Big Ben Coal with (a) KF-VR, (b) M-KF, (c) HDS, (d) SDA, (e) Eureka, (f) HTA-1, (g) HTA-2, (h) A240 and (i) A240-LS

Fig. 5 Histogram of Optical Texture Developed in the Co-carbonized Coke

鏡写真を **Fig. 9** に示す。両添加剤ともいずれの石炭に対して
もかなりの修飾能を示すが、前五者の石炭については A240 が
優れ、HTA-2 は Millmerran 炭についてのみまさっていた。

3.3.2 ユリカおよび HTA-1 の修飾能の改善

KF-VR のようにほとんど共炭化修飾能のないピッチでも、
適当な処理あるいは反応を施すことにより、ユリカピッチや
HTA-2 の例が示すようにかなりの修飾能を有するピッチに改
質することができる。しかしここでの改質処理で
は、Ashland 社のピッチに匹敵するまでには至らず、十分とは
いえない。そこで、さらに修飾能を向上するための処理を検討
した。著者らは良好な共炭化修飾能を示すために、添加剤に要
求される条件として、比較的高いコークス収率、溶解力（芳香
族性）、水素供与能の三つを仮定した¹⁶⁾。ユリカピッチのよ
うに高いコークス収率（76%）を持つピッチは水素化により、ま

coal/pitch=7/3 (by weight), HTT : 600°C-2 hr

Fig. 6 Profiles of Cokes Obtained by Co-carbonization of Wandoan Coal with (a) SDA, (b) Eureka, (c) HTA-2, (d) A240 and (e) A240-LS

coal/pitch=7/3 (by weight), HTT : 600°C-2 hr

Fig. 7 Optical Micrographs of Cokes Obtained by Single Carbonization of Wandoan Coal and by Co-carbonization of Wandoan Coal with (b) SDA, (c) Eureka, (d) HTA-2, (e) A240 and (f) A240-LS

Fig. 8 The Distribution of Anisotropic Development in the Coke Obtained by Co-carbonization of Wandoan Coal with (a) HTA-2, (b) A240 and (c) A240-LS

た HTA-1 のようにすでに水素化処理をうけているが、炭化収率の低いピッチには酸縮合により修飾能が向上できよう。水素化ユリカ (H-ユリカ) の性状を **Table 2** に、単独および共炭化コークスの顕微鏡写真を **Fig. 10** に示す。ユリカピッチは水素化により、強い流れ組織を示すコークスとなり、コークス収率も 66% でかなり高い値が維持できた。ユリカピッチを単独炭化すると一部分等方性の領域が認められるが、水素化処理により全く認められなくなる。水蒸気処理中に生成した等方性

QI 分が水素化により改善されたのであろう。同水素化ピッチを Big Ben 炭と共炭化して得られたコークスは、 $Mvf=30\%$ 、 $Mf=44\%$ 、 $Mm=2\%$ の異方性組織を展開し、ユリカピッチに比べると修飾能は明らかに向上した。同ピッチは Wandoan 炭に対してもかなり広い領域にモザイク組織を出現させた。一方、HTA-1 を塩化アルミニウム 20wt% (重合) を加えて、 200°C -2 時間改質すると、重縮合が進み、単独炭化で収率 55% を与えるまでに重質化された。単独炭化によって生成したコークスは **Fig. 10** (d) に示すように、極めて良好な流れ組織を形成している。このように改質された HTA-1 (M-HTA-1) の共炭化修飾能を Lemington 炭, Big Ben 炭, Wandoan 炭について調べた。生成コークスの偏光顕微鏡写真を **Fig. 10** (e), (f), (g) に示す。Lemington 炭, Big Ben 炭の共炭化では 7/3 の混合比でコークス全面に、各 Mc , Mm の光学異方性が出現し、修飾能が大幅に改善されることがわかる。一方、Wandoan 炭に対しては Mc 組織が展開し、強固なコークス塊を与えるが、残存する等方性領域も広く、その粒子は角ばっていて、添加剤に溶解した様子は認められず、原ピッチと比較すれば、同炭に対する修飾能は低下したことになる。

4. 議 論

4.1 石炭の炭化における異方性組織展開の機構

炭化反応における光学的異方性組織の展開は、有機化合物の

(a) and (d) Lemington coal, (b) and (e) Witbank coal, (c) and (f) Horonai coal, (a)~(c) HTA-2, (d)~(f) A240

Fig. 9 Optical Micrographs of Cokes Obtained by Co-carbonization

coal/additive=7/3 (by weight), HTT : 600°C-2 hr

Fig. 10 Optical Micrographs of Cokes (a) H-Eureka, (b) Big Ben with H-Eureka, (c) Wandoan with H-Eureka, (d) M-HTA-1, (e) Lemington with M-HTA-1, (f) Big Ben with M-HTA-1, (g) Wandoan with M-HTA-1

種類を問わず、Brooks-Taylor¹⁷⁾によって提案された球晶機構を経る場合が多い¹⁸⁾。その過程は熱融解、重縮合、積層秩序化(メソフェーズの形成)、積層領域の拡大(メソフェーズの成長・合体)、再固化(コークス化)の五段階に分けられよう。従って石炭の異方性組織展開性を考察するためには、これらのおおのの段階での挙動から石炭を分類することが適切である。第一段階から、石炭を熔融炭と非熔融炭に分類できる。後者の石炭は、炭化過程において液相を出現しえないので、後につづく異方性組織展開の諸段階は進行しえない。第2～第4の段階で異方性組織単位、形状や寸法が決定される。液相を与える石炭であっても、炭化反応が適切でなければ積層秩序化は進まず、光学的に等方性にとどまることもあるし、秩序領域拡大が困難であれば微小モザイクコークスを生成する¹⁵⁾。この傾向は大略石炭化度と対応している。こうした異方性展開過程に対する共炭化添加剤の役割は上述の機構から明らかなように、石炭の種類によって変化する。まず修飾されるべき石炭が単味で融解しうるか否かによって、添加剤に要求される性質が変わる。熔融炭にあっては、高分子化再固化過程での積層析出の促進が要求されるのに対して、非熔融炭にあっては、これより先に熔融状態を実現しなければならない。A240は、すでに報告したように優れた共炭化修飾剤であるが、その効果はほとんど熔融炭に限られる。一方、同ピッチを水素化したピッチ(HA240)が、非熔融炭に対しても優れた修飾剤となることもすでに報告した¹⁹⁾。こ

れは非熔融炭に溶解性を付与できるのは主に水素移動が有効であることの証拠である。同様のことは石炭の液化反応でも認められている²⁰⁾。さらに、こうした添加剤は溶解してきた石炭由来化合物の炭化性を溶媒和や溶媒分解を通して修飾する。本研究の一連の石炭群に対してもこうした理解が適当であることが確かめられた。

4.2 添加剤の修飾能と構造およびその改質

本研究で調べた各種の改質残さ油のなかでは、ユリカピッチとHTA-2ピッチが原残さ油と比較して、修飾能が最も大幅に改良されているが、いずれもfaが原ピッチに対して約2倍に増大している。しかし、A240と比較すれば、未だ十分な修飾能とはいえない。分子量も原ピッチよりかなり増大し、A240と比較すれば著しく大きい。分子量の増大は一般に炭化収率の増大をもたらすが、石炭共存下では炭化が促進されて、石炭の融解、溶解のタイミングを逸して炭化が進行してしまえば、添加剤としての効力は大幅に相殺される結果になる。これらのピッチのNMRスペクトルをA240と比較してみると、減圧残さ油から誘導されたピッチはH_βおよびH_γが共通して大きく、長いアルキル側鎖の存在を示唆している。一般にアルキル長鎖は炭化を促進し、溶解能を減ずるため、良好な炭化原料、あるいは共炭化添加剤には望ましくない官能基である²¹⁾。このような点から考えて、ここで使用したアスファルト系ピッチに対しては、ここで試みた改質では側鎖除去が不十分で炭化収率の高

い低分子量芳香族化合物の誘導はあまりうまく進行していないといえよう。このため溶融炭に対してはいずれの残さ系ピッチも A240 より劣った修飾能を示すにとどまったといえよう。

非溶融炭に対して、HTA-2 もしくは水素化ユリカが A240 に比較して、ややすぐれた修飾能を示したが、これは、水素化処理、もしくは水素化に帰因するナフテン環構造の導入によると考えられるが、HA240 と比較すればその効果は小さく、水素化以前の芳香族構造の発現が適当でなかったことによると考えられよう。水素化ユリカピッチは原ユリカピッチに比較して、ピッチ中のメソフェーズの消失、非溶融炭の溶解力など、かなり添加剤として改善されている。本研究では、リチウム-エチレンジアミン系での還元によって水素化した後、プロセス的には、原残さ油を水素化もしくは水素化処理した後、ナフテン構造を一部保存しつつ、縮合芳香族化することも可能であろう²¹⁾。また、ユリカピッチのような重質油も接触水素化は可能である²²⁾。

一方、HTA-1 は塩化アルミニウム改質によって溶融炭に対しては、A240 より優れた修飾能を示したが、非溶融炭に対して修飾能は逆に低下している。写真からみて、石炭炭化性の修飾を果たすよりも低温で炭化固化しているようで、上述したように改質により重質化が進みすぎて、共炭化のタイミングを逸した結果と考えられる。従って、より適切な改質条件を選択すれば、さらに高い修飾能も誘導できよう。

重質油と呼ばれる各種の油種の中で、直留系減圧残さ油はエチレンタールなどのプロセス残さ油と比較して、原油中の重質分がすべて含まれているため、構造も多岐にわたって分布し、ミセル構造によってアルキル鎖も保護されていて、そのままでは炭素材原料には適しておらず、改質も容易でない。しかし多量に供給され、その利用拡大が最も期待される油種であるから、今後、ここで述べた改質法を組合わせて、高い修飾能をもつ添加剤や高付加価値炭素材原料の転換はさらに検討すべき課題であろう。

References

- 1) Miura, Y., *Iron and Steel*, **63**, 468 (1981).
- 2) Miura, Y., *J. Fuel Soci. Japan*, **58**, 902 (1979).
- 3) Sunami, Y., *J. Fuel Soci. Japan*, **58**, 985 (1979).
- 4) Kiritani, Y., Tsuyuguchi, M., Nire, N., *J. Fuel Soci. Japan*, **56**, 886 (1977).
- 5) Jo, H., *J. Fuel Soci. Japan*, **57**, 384 (1978).
- 6) Mochida, I., Grint, A., Marsh, H., *Fuel*, **58**, 633 (1979).
- 7) Mochida, I., Marsh, H., *Fuel*, **58**, 790 (1979).
- 8) Miura, Y., Nishi, T., Yamaguchi, T., Arima, T., Okuhara, T., Tamaki, K., Migitaka, W., Tateno, M., *Fuel*, **59**, 707 (1980); Sunami, Y., *Kagaku to Kogyo*, **34**, 58 (1981).
- 9) Kumai, J., Yamaguchi, K., Maruyama, K., Kimura, H., Sanada, Y., *J. Fuel Soci. Japan*, **55**, 164 (1976); Sanada, Y., 5th London International Carbon and Graphite Conf. Abstracts, Vol. 1, p. 193 (1978).
- 10) Gomi, K., *Kagaku to Kogyo*, **23**, 1424 (1970); *J. Japan Petrol. Inst.*, **8**, 636 (1972).
- 11) Kiritani, Y., Tsuyuguchi, M., Nire, N., *J. Fuel Soci. Japan*, **51**, 639 (1981).
- 12) Tsuyuguchi, M., Yamada, T., Sunami, Y., 5th London International Carbon and Graphite Conf. Abstract, Vol. 1, p. 204 (1978).
- 13) Ueda, K., *Kagaku to Kogyo*, **26**, (3), 286 (1975); Ueda, K., Sasaki, S., *J. Japan Petrol. Inst.*, **19**, 417 (1976).
- 14) Ozaki, H., Murakami, T., Yamane, M., 5th London International Carbon and Graphite Conf. Abstracts, Vol. 1, p. 205 (1978); Ozaki, H., Yamane, M., *J. Fuel Soci. Japan*, **55**, 928 (1976).
- 15) Mochida, I., Grint, A., Marsh, H., *Fuel*, **58**, 803 (1979); Mochida, I., Moriyama, S., Matsuoka, H., Maeda, K., Fujitsu, H., Takeshita, K., *J. Fuel Soci. Japan*, **58**, 848 (1979).
- 16) Mochida, I., Matsuoka, H., Korai, Y., Fujitsu, H., Takeshita, K., *Fuel*, **61**, 595 (1982).
- 17) Brooks, J. D., Tayler, G. H., "Chemistry and Physics of Carbon", **4**, 243 (1968), Ed. by Walder, Jr., P. L., Dekker, M., Inc., New York.
- 18) Mochida, I., Komatsubara, Y., Koba, K., Takeshita, K., *Fuel*, **60**, 1083 (1981).
- 19) Mochida, I., Marsh, H., *Fuel*, **58**, 797 (1979).
- 20) Mochida, I., Takarabe, A., Takeshita, K., *Fuel*, **58**, 17 (1979); Mochida, I., Iwamoto, K., Moriguchi, Y., Korai, Y., Fujitsu, H., Takeshita, K., Inter. Conf. on Coal Science Dusseldorf Abstract, 580 (1981).
- 21) Mochida, I., Amamoto, K., Maeda, K., Marsh, H., Takeshita, K., *Fuel*, **58**, 482 (1979).
- 22) Mochida, I., Tomari, Y., Maeda, K., Takeshita, K., *Fuel*, **54**, 265 (1975).

Summary

Modifying Ability of Khafji Vacuum Residue and its Up-graded Pitches by Co-Carbonization with Low Rank Bituminous Coals

Isao MOCHIDA*, Kenjiro IWAMOTO*, Yozo KORAI* and Kenjiro TAKESHITA*

The modifying abilities of Khafji vacuum residue (KF-VR) and its up-graded pitches in the co-carbonization with low rank bituminous coals (**Table 1**) were examined in terms of swelling profile and anisotropic development in the resultant coke to find some ways for the mass utilization of vacuum residue. Some properties of coking additives are listed in **Table 2** along with the up-grading procedures used.

The sizes of anisotropic unit in singly carbonized cokes from the up-graded pitches were all larger than that from the original KF-VR (medium mosaic texture) as shown in **Fig. 1**, indicating the possibility for needle coke production. HTA-2, a hydrotreated KF-VR, exhibited, with high coke yield, superior carbonization properties, providing well-developed flow anisotropy of the needle coke.

Coke from slightly fusible Big Ben coal, which swelled slightly to be isotropic in single carbonization, swelled very much and became anisotropic by co-carbonization with Eureka (steam-cracked KF-VR), SDA-R (solvent deasphaltene residue) and HTA-2 as shown in **Fig. 3**, although all up-graded KF-VRs were still inferior to A240 and A240-LS as regards the size of anisotropic unit developed in the co-carbonized cokes (**Fig. 4**). Co-carbonization using SDA-R and Eureka at the mixing ratio of 7/3 (coal/additive by weight) failed to develop any anisotropy from non-fusible Wandoan coal, whose coal grains were clearly distinguishable. In contrast, the coal grains were no longer detectable in the cokes obtained by co-carbonization with HTA-2, A240 and A240-LS, indicating high liquefying abilities (**Fig. 7**). The size and the amount of anisotropic unit quantified by the point counting method indicated a higher modifying ability of HTA-2 against this coal than that of A240 and that of A240-LS (**Fig. 8**). The modifying ability of HTA-2 against Millmerran coal was also higher than that of A240 although A240 displayed a higher ability against Akabira and Horonai of fusible coal, indicating that different structural factors of additives play major roles in the co-carbonization with fusible

and non-fusible coals, respectively.

Further up-grading of Eureka and HTA-1, which are of low modifying abilities, was carried out. Hydrogenation of Eureka (H-Eureka) was effective in giving flow texture by single carbonization with a slight decrease in the coke yield (66%). Isotropic grains, which resulted from quinoline insoluble materials and which were observed in the coke from the original Eureka, disappeared completely by the treatment. This treatment enhanced also the modifying ability for developing *Mm* anisotropy in the coke obtained by co-carbonization of Wandoan (**Fig. 10**). Up-grading of HTA-1 by the aid of aluminum chloride, which increased the coke yield from 20% to 55% in the single carbonization, developed *Mc* anisotropy from Big Ben coal at the mixing ratio of 7/3, but it lost the liquefaction ability for non-fusible Wandoan coal, suggesting some loss of transferable hydrogen.

The modifying ability of a coking additive as for the anisotropic development and the swelling characteristic in the resultant coke can be discussed from the structural factors of the coking additive in connection with coal dissolution and sphere mechanism of anisotropic development, even though the structural information of the coking additive is limited to the average structure. The aromaticity and naphthenic components of the coking additive are empirically recognized as major structural factors for the modifying ability.¹⁶⁾ The coke yield, which represents the amount that is effective remaining in the carbonization system and for modifying the coal, is also recognized to influence the extent of modification.¹⁶⁾ HTA-2, which showed the highest modifying ability among the up-graded KF-VR, possesses appropriate aromaticity, naphthenic unit, and coke yield. The up-graded KF-VR of moderate modifying abilities, Eureka and HTA-1, could be further effectively up-graded to have higher abilities by hydrogenation and heat-treatment with aluminum chloride, respectively. Naphthenic component and aromaticity along with coke yield may have been enhanced by the above up-grading treatment.

* Research Institute of Industrial Science, Kyushu University (Sakamoto, Kasuga, Kasuga-shi, Fukuoka 816)

Keywords

Blast furnace coke, Carbonization, Coal, Khafji vacuum residue