

連続式成型コークス製造プロセスで生成する低温タールの酸化改質による成型炭用バインダーの製造

花岡 浩司*・井川 勝利*・田口 整司*

Analysis of Oxidation Reforming of Formed Coke Tar and Its Application to Briquetting Binder Production for Formed Coke Process

Kouji HANAOKA, Katsutoshi IGAWA and Seiji TAGUCHI

Synopsis : Theoretical and experimental studies were carried out to quantitatively understand the effect of oxidation reforming conditions on the properties of the reformed tar produced in the formed coke process (FCP tar). The oxidation reaction of the FCP tar was a consecutive first order reaction comprising two steps. First, reactive fragments were generated as free radicals by breakage of the alkyl chain of aromatic compounds. The FCP tar was then polymerized by recombination of these fragments. The activation energies of first and second steps were 43.5KJ/mol and 18.8KJ/mol, respectively. At 473K the compressive strength of briquettes of the reformed tar, which had a 18~20% toluene insoluble content and viscosity of 1~8 Pa·s, was almost equal to that of briquettes of the conventional coke oven pitch. On the basis of this theoretical and experimental analysis, a procedure was established for determining the air blowing conditions for preparing FCP tar for use as a formed coke binder.

Key words : coking ; reforming ; tar ; oxidation ; consecutive reaction ; binder.

1. 緒言

連続式成型コークスプロセスなどで生成する低温乾留タールは、高温での熱分解を受けていないため、一般的に室炉式コークス炉発生タールに比べ脂肪族側鎖が多く芳香族性が低い¹⁾。このため電極用ピッチ原料としての付加価値は低く、改質して高分子化する方法が取られている²⁾。触媒を用いない高分子化の方法としては、大別して熱改質(熱分解)と酸化改質がある。熱改質は比較的高温(約723K~)で熱分解によりタールを重合する方法であり、チェリーP法³⁾やアライド法⁴⁾がある。酸化改質は比較的低温の条件下で酸化性ガス等の吹き込み(ブローイング)で高分子化する方法であり、石油系残渣の改質には多く利用されている^{4,5)}が、石炭系タールへの利用の報告はほとんどない。

成型コークス用のバインダーとしては、コールタールピッチ^{6,7)}や、石油系重質油⁸⁾、合成高分子^{8,9)}や低温タール¹⁰⁾を用いた例が報告されている。

しかし、コールタールピッチはすでに化学原料および電極用ピッチとしての用途があり、新たに成型コークス用として使用する場合、量的な確保が難しい。ポリビニルアルコール(PVA)等の合成高分子化合物は、コールタールピッチ以上の強度発現性はある⁹⁾もののコスト面に問題がある。

石油の蒸留残渣より得られる石油系重質油や石炭の低温タールは、量的には問題ないが、成型炭の乾留初期での粘性低下が大きく¹¹⁾、シャフト炉内の降下時の成型炭の崩壊が問題である。

本報では、連続成型コークスプロセス¹²⁾で生成する低温タールの有効利用を目的に、低温タールのエア吹き込みによる酸化改質を行い、低温タールの改質反応機構を反応速度論的に解析した。さらに、改質後のピッチの成型炭用バインダー特性について評価した。

2. 実験方法

試料タールは新日鐵八幡製造所内にある鉄連式連続成型コークス製造プラントより副生したタール(以後FCPタールと称す)を用いた。

400gのFCPタールを容量 $1 \times 10^{-3} \text{m}^3$ のフラスコでTable 1に示す条件下でエアを吹き込みながら酸化改質を行った。さらに、Fig. 1に示す容量 0.03m^3 のオートクレーブにFCPタールを装入し、エアを吹き込み、酸化改質を行った。実験の改質条件をTable 1に示す。改質後のピッチ状反応物(以後改質ピッチと称す)のトルエンとキノリンの溶剤抽出、軟化点測定、重クロロホルムと重ピリジンを溶媒に用いた

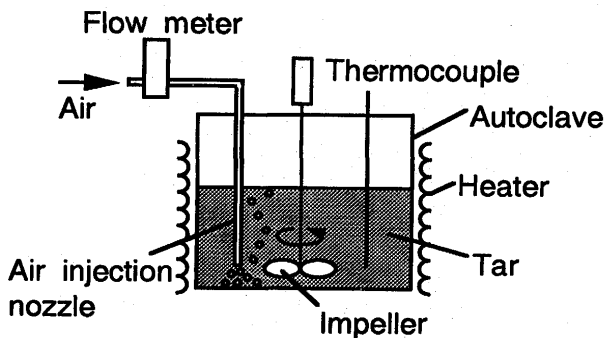


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1. Air blowing conditions.

	Flask	Autoclave
Temperature	473K	473~573K
Time	5 h	3~15 h
Air flow rate	0~7 × 10 ⁻³ m ³ /(min · kg-tar)	1,3 × 10 ⁻³ m ³ /(min · kg-tar)
Charge weight	400g	10~20kg
Air nozzle diameter	2mmφ × 1	5mmφ × 1, 2mmφ × 6

磁気共鳴スペクトル測定 (¹H-NMR)^{13,14}、元素分析、および、分子量測定 (FD-MS) を行い、これらの結果より構造解析^{15,16}を行った。FCPタールの改質度合はトルエン不溶分量 (TI) とした。

改質ピッチのバインダーとしての性能は、473Kにおける成型炭の熱間圧潰強度で評価した。成型炭は、粒径が-2mmの石炭に改質ピッチを8%添加し368Kで混練後、小型プレス機で円柱型 (20mmH × 25mmφ) に成型して調製した。また、改質時に留出する軽質タールを改質ピッチに7~70mass%加えた (カットバック) バインダーも試験に供した。熱間圧潰強度の目標値は、連続成型コークス製造プラントでの使用に耐えるものということで、室炉軟ピッチ (SOP) と同等以上¹⁷とした。

3. 実験結果

3.1 FCPタールの性状

Table 2 に FCPタール との比較として室炉タールの性状を示した。FCPタールはその生成過程において、室炉タールと異なり高温雰囲気中を通過しないため、室炉タールに比べ比重が1.09と低く、重質な成分であるトルエン不溶分 (TI) が0.49%と少ない。

3.2 改質条件のTIへの影響

Fig. 2 に FCPタールの633K蒸留残分をフラスコで473K、5 hrの条件で酸化改質を行った結果を示す。エア吹き込みをすると、FCPタール中のトルエン不溶分 (TI) および軟

Table 2. Comparison between Formed Coke Process tar and conventional tar.

	raw tar				pitch (≥633K)		
	SG	TI	QI	C ₁₀ H ₈	SP	TI	FC
FCP tar	1.09	0.49	0.06	1.3	334	1.3	32
conventional tar	1.19	6.50	1.60	5.3	364	23.6	49

SG (-) : Specific gravity, TI (mass%) : Toluene insoluble, QI (mass%) : Quinoline insoluble, C₁₀H₈ (mass%) : Naphthalene, SP (K) : Softening point, FC (mass%) : Fixed carbon

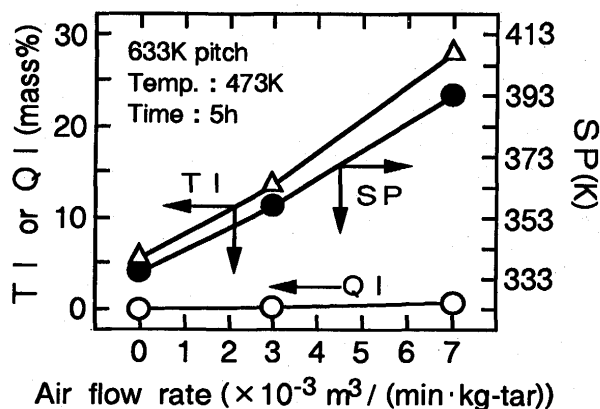


Fig. 2. Experimental results with flask.

化点 (SP) が上昇していることがわかる。これはTIの増加にともない、改質ピッチの分子量が増大するためと考えられる。キノリン不溶分 (QI) はエア流量に関係なくほぼ一定 (0.5%程度) を示すことから、エア吹き込みによる改質はβレジジン分といわれている¹⁸トルエンには不溶で、かつ、キノリンには可溶性成分が増加する反応といえる。そこでTI量を本酸化反応での改質度の指標とした。

Fig. 3~5 にオートクレーブによる実験結果を示す。改質温度、エア流量および改質時間の増大とともに改質反応が促進されTIが増加している。Fig. 4 に示すように、エア吹き込み用のノズル径が同じ場合、TIは吹き込んだエア総量で決定する。また、ノズル径を小さくすると同じエア量でもTIが増加することから、後述するように酸化改質で吹き込んだエア気泡の界面積が関係していると考えられる。

3.3 酸化改質による化学構造の変化

Fig. 6 に改質ピッチの元素分析値の差分から求めた酸素の含有率を示す。Fig. 6 から明らかなように改質ピッチの酸素含有率は吹き込みエア量に関係せず、改質ピッチ中には酸素は取り込まれていないことがわかった。これにより酸素は触媒的な働きをしているものと考えられる。Fig. 7 に ¹H-NMR分析と元素分析から求めた全水素に対する芳香族性的水素 (H_{ar}) の割合、芳香環に対してα位にある水素 (H_α) の割合、β位にある水素 (H_β) の割合、および構造パラメータの置換指数 (σ) と各種実験で得られた改質ピッチのTIの関係

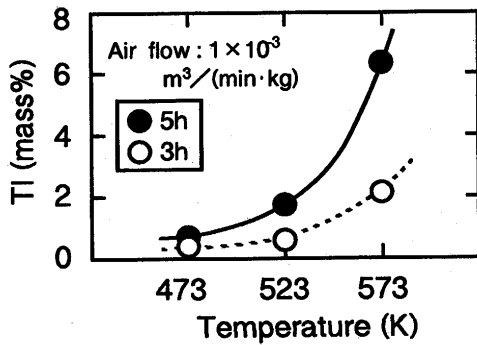


Fig. 3. Relation among TI of pitch, reaction time and reaction temperature.

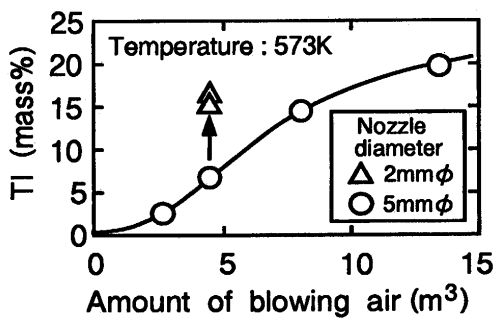


Fig. 4. Relation between TI of pitch and amount of blowing air.

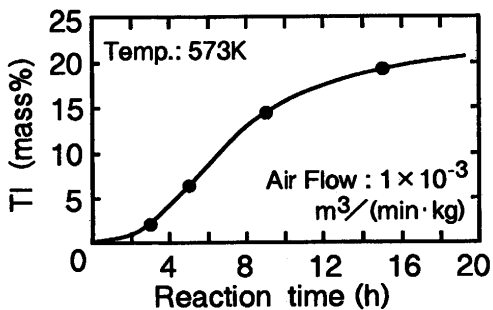


Fig. 5. Change in TI of pitch with reaction time.

を示す。TIの増加とともに(エア吹き込みによる改質反応が進むに従い), H_{ar} は増加し, H_{α} はほぼ一定, H_{β} , σ は減少するという結果が得られた。脂肪族側鎖が軽質分として系外に出たため脂肪族水素の数が減少し, 相対的に H_{ar} が増加した。また, FD-MSの測定により分子量の増加も確認した。

これらの結果から酸化改質反応は, まずエア中の酸素によりタール中の脂肪族側鎖が主に α - β 位間で分解してラジカルが生成し, 次いでラジカル同士が再結合することによって分子間にメチレン架橋やナフテン環が形成され高分子化(分子量の増加)していくものと考えられる。 σ の減少から脱アルキル反応も一部起こっていると考えられる。

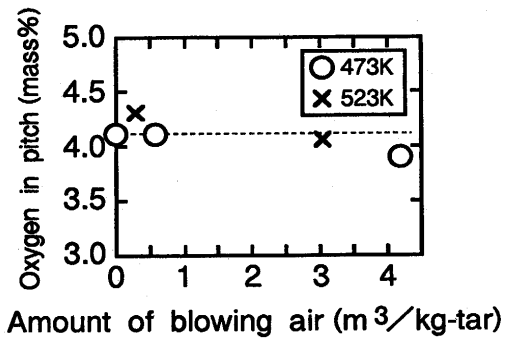


Fig. 6. Relation between oxygen in pitch and amount of blowing air.

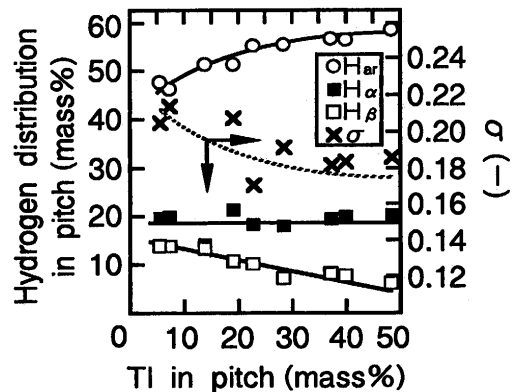


Fig. 7. Hydrogen distribution and σ in pitch.

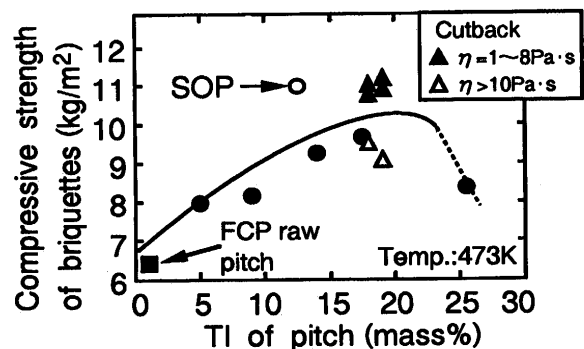


Fig. 8. Relation between compressive strength of briquettes and TI of pitch.

このような高分子化したTIによってバインダー粘度が上昇し, 接着強度が増加することが期待できる。

3.4 成型炭の圧潰強度測定結果

Fig. 8に改質ピッチで調製した円柱型成型炭の473Kでの圧潰強度の測定結果を示す。圧潰強度は, ピッチ中のTIの増加とともに増大したが, TIが約20%近傍で極大を示した後は急激に低下した。TIの増加によって改質ピッチの粘度は増加するが, TIが20%までは粘度増によって接着力が増加し, TI20%以上ではさらなる粘度増によって混練温度(368K)での石炭への分散性が低下するものと考えられた。そこ

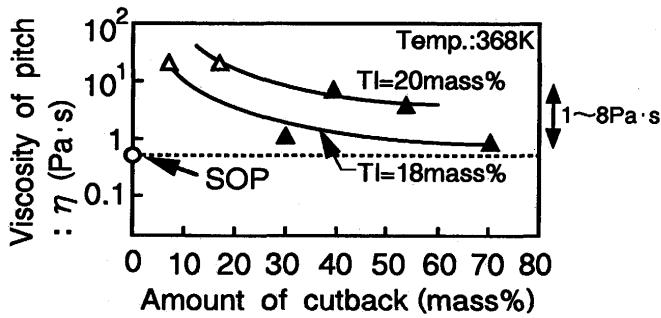


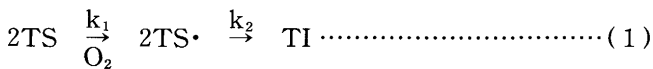
Fig. 9. Effect of amount of cutback on viscosity of pitch.

で、改質ピッチのTIが18%、20%のときの混練時の石炭への分散性を向上させる目的で、改質時の留出分である軽質タールを改質ピッチにカットバックする方法を試みた。その結果、成型炭の圧潰強度は室炉軟ピッチ(SOP)を用いたものと同程度まで改善することがわかった。Fig. 8とFig. 9に示すように、カットバック量が多くなるに従ってピッチの368Kにおける粘度は低下し、改質ピッチのTIが18~20%、粘度が1~8Pa·sの範囲において室炉軟ピッチ(SOP)と同等の圧潰強度が得られることがわかった。

4. 考察

4.1 酸化改質の反応機構

一般に有機化合物の酸化反応は連鎖的(逐次的)に進行するといわれている¹⁹⁾。そこで、前述した酸素が触媒的な働きを示すことを考慮して、低温タールの酸化改質反応を(1)式に示すようにトルエン可溶分(TS)に酸素が攻撃して生成したラジカル(TS·)を介する一次の逐次反応として取り扱った。なお、TIはTSが2量化して生成する²⁰⁾ものとした。



ここで、各成分の消失または生成速度は、(2)~(4)式で表される。

$$-d[TS]/dt = k_1[TS] \dots\dots\dots (2)$$

$$d[TS\cdot]/dt = k_1[TS] - k_2[TS\cdot] \dots\dots\dots (3)$$

$$d[TI]/dt = (k_2/2)[TS\cdot] \dots\dots\dots (4)$$

初期条件は、 $t=0$ の時

$$[TS] = [TS]_0 \text{ かつ } [TS\cdot] = [TI] = 0$$

また、常に $[TS] + [TS\cdot] + 2[TI] = [TS]_0$ となるので(2)~(4)式を解くと $[TS]$ 、 $[TS\cdot]$ 、および、 $[TI]$ は(5)~(7)式で表される。

$$[TS] = [TS]_0 \exp(-k_1 t) \dots\dots\dots (5)$$

$$[TS\cdot] = \left\{ \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} \right\} [TS]_0 \left\{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \right\} \dots\dots\dots (6)$$

Table 3. Values of k_0 , k_1 and k_2 .

	k_0 [kg/(m ² ·s)]	k_1 [1/s]	k_2 [1/s]	k_1/k_2
523K	1.25×10^{-3}	0.75×10^{-5}	1.20×10^{-4}	0.06
573K	3.00×10^{-3}	1.80×10^{-5}	1.75×10^{-4}	0.10

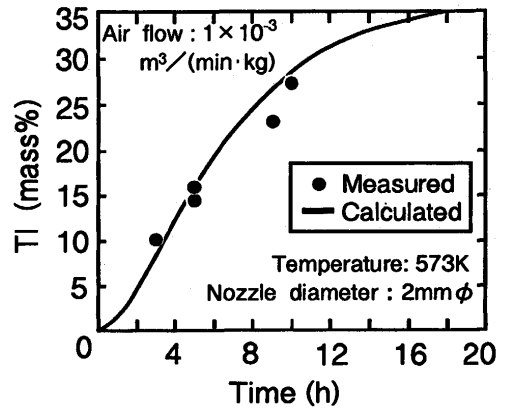


Fig. 10. Change in TI of pitch with reaction time.

$$[TI] = [TS]_0 / \{ 2(k_2 - k_1) \}$$

$$[k_2 \{ 1 - \exp(-k_1 t) \} - k_1 \{ 1 - \exp(-k_2 t) \}] \quad (7)$$

4.2 反応速度定数の算出

k_1 , k_2 は(7)式より求められる計算値 $[TI]$ が実測値と一致するように求めた。なお、エアー中の酸素が改質反応に関与しているのは逐次反応の第一段階であり、 k_1 はエアー気泡の界面積と浮上時間の影響を加味して(8)式で表した。エアー気泡の界面積Aは吹き込んだエアーがすべてノズル径相等の球形の気泡となるものとして計算した。浮上時間はストークスの式より求めた。

$$k_1 = A \cdot \tau \cdot k_0 \dots\dots\dots (8)$$

ここで、

A: エアー気泡の界面積(m²/(s·kg))

τ : エアー気泡の浮上時間[s]

k_0 : 反応定数[kg/(m²·s)]

反応温度が523, 573K, ノズル径が5mm, エアー吹き込み量が $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / (\text{min} \cdot \text{kg-tar})$ での実験から求めた k_0 , k_1 , および、 k_2 の値の結果をTable 3に示す。さらに、Table 3のデータをもとにアレニウスの式²¹⁾から各段階の活性化エネルギーを計算すると、1段階目が43.5kJ/mol, 2段階目が18.8kJ/molとなり1段階目が律速段階であることがわかった。Fig.10にこの速度定数を用いて、直径が2mmのノズルを使用した実験でのTIを計算した結果を示す。計算値と実測値はよく一致し、FCPタールの酸化改質が逐次一次反応であることが確認できた。

以上の結果から本反応では、まず長い脂肪族側鎖を有するタール中のTSが、酸素の攻撃により側鎖の α - β 位間で分

裂しラジカルが生成する。次にそのラジカル同士が再結合して高分子化(分子量の増加)しTIを生成すると考えられる。

5. 結言

連続式成型コークスプロセスで副生した低温タール(FCPタール)の有効利用を目的にタールのエア吹き込みによる酸化改質を行い、改質反応機構を反応速度論的に解析した。さらに改質後のピッチの成型炭バインダー特性について評価し、以下の結論を得た。

(1)低温タールの酸化改質反応は2段階の逐次一次反応である。1段階目は吹き込んだエア中の酸素によってタール分子中の脂肪族側鎖の α - β 位間が分裂しラジカルが生じる反応、2段階目は生成したラジカルが重合して高分子化する反応である。

(2)本反応を速度論的に解析した結果、活性化エネルギーはそれぞれ1段階目で43.5kJ/mol、2段階目で18.8kJ/molとなった。

(3)FCPタールを酸化改質することによって、室炉軟ピッチを使用した成型炭と同程度の強度を発現するバインダーを製造できた。

記号

[TS]	: トルエン可溶分濃度(kg/m ³)
[TS ^s]	: 中間生成物濃度(kg/m ³)
[TI]	: トルエン不溶分濃度(kg/m ³)
A	: 単位タール体積単位時間当りのエア気泡の界面積(m ² /(s·kg))
τ	: エア気泡の浮上時間(s)
k_1 (1/s), k_2 (1/s), k_0 (kg/(s·m ²))	: 反応速度定数

文献

- 1) 仲摩博至, 泉谷文穂, 奥原捷晃: 材料とプロセス, **1** (1988), 987.
- 2) 山根 守, 東海林利夫, 尾崎博巳: 燃料協会誌, **56** (1977), 961.
- 3) 神近寛治: 化学工学, **48** (1984), 526.
- 4) 石油学会編: 新石油精製プロセス, 幸書房, (1984), 455.
- 5) 飯島 博: 燃料協会誌, **57** (1978), 75.
- 6) 菅沢清志: 燃料協会誌, **51** (1972), 668.
- 7) T.G.Gallcott: J.Inst.Fuel, **93** (1977)
- 8) 塚本正雄, 聖山光政, 上村信夫, 西田清二: 鉄と鋼, **69** (1983), S803.
- 9) 聖山光政, 塚本正雄, 上村信夫, 西田清二: 鉄と鋼, **69** (1983), S804.
- 10) E.Saller and R.T.Joseph: Ironmaking Proc. AIME, **30** (1971), 232.
- 11) 美浦義明: 第2回石炭利用技術研究会講演集, (1980), 209.
- 12) 奥原捷晃: 鉄鋼界, **3** (1987), 42.
- 13) 泉 美治ら: 機器分析のてびき, 化学同人, **1** (1990), 21.
- 14) 横野哲郎, 真田雄三: 炭素, **105** (1981), 73.
- 15) J.K.Brown and W.R.Ladner: Fuel, **39** (1960), 87.
- 16) C.Song and M.Nomura: Bull.Chem.Soc.Jpn., **59** (1986), 3643.
- 17) 小林勝明, 奥原捷晃, 美浦義明, 岡田龍二: 鉄と鋼, **67** (1981), S795.
- 18) 鶴野建夫, 奥原捷晃, 和田幸一: 日本エネルギー学会誌, **72** (1993), 1000.
- 19) 触媒学会: 触媒反応(2)酸化・脱水素・分解, 地人書館, (1978), 121.
- 20) 杉辺秀孝, 榎木義夫: 鉄と鋼, **72** (1986), S38.
- 21) W.J.Moore: ムーア物理化学・上, 東京化学同人, (1987), 378.