

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-55665
(P2003-55665A)

(43)公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)	
C 1 0 B	27/00	C 1 0 B	27/00	Z 4 D 0 7 6
B 0 1 D	3/14	B 0 1 D	3/14	A
C 1 0 C	1/12	C 1 0 C	1/12	
C 1 0 G	7/10	C 1 0 G	7/10	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-243386(P2001-243386)

(22)出願日 平成13年8月10日(2001.8.10)

(71)出願人 000001258
川崎製鉄株式会社
兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72)発明者 松本 新一郎
岡山県倉敷市水島川崎通1丁目(番地なし) 川崎製鉄株式会社水島製鉄所内

(74)代理人 100079175
弁理士 小杉 佳男 (外1名)

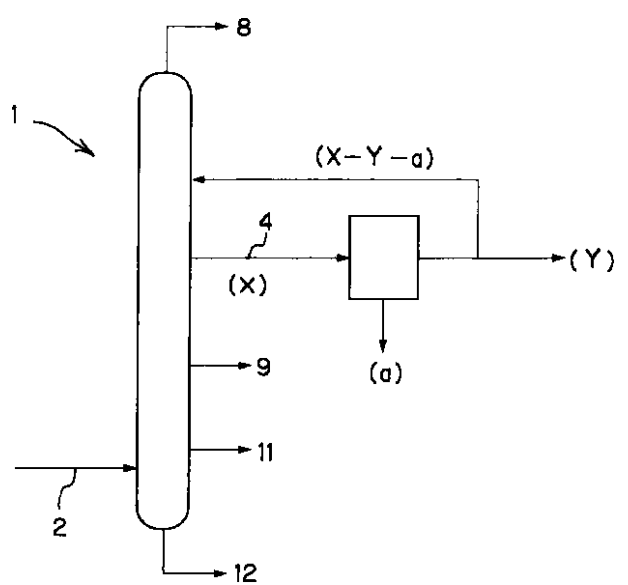
Fターム(参考) 4D076 AA03 AA13 AA23 BB05 BB27

(54)【発明の名称】 コールタールの蒸留方法及び蒸留装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】蒸留塔内壁の防食が可能で、蒸留残渣の再処理が不要なコールタールの蒸留方法を提供する。

【解決手段】蒸留される留出油の種類に応じた留出口を設けた段塔式蒸留塔1へコールタール2を連続供給し、一つの留出口よりナフタリン油4を留出するコールタールの蒸留方法において、前記留出したナフタリン油にアルカリ水溶液を添加して、生成したタール酸ソーダを分離すると共に、該タール酸ソーダを分離して精製されたナフタリン油の一部を、前記蒸留塔内のナフタリン油の留出口に対応する段又はそれより高い段に返送する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蒸留される留出油の種類に応じた留出口を設けた段塔式蒸留塔へコールタールを連続供給し、一つの留出口よりナフタリン油を留出するコールタルの蒸留方法において、

前記留出したナフタリン油にアルカリ水溶液を添加して、生成したタール酸ソーダを分離すると共に、該タール酸ソーダを分離して精製されたナフタリン油の一部を、前記蒸留塔内のナフタリン油の留出口に対応する段又はそれより高い段に返送することを特徴とするコールタルの蒸留方法。

【請求項 2】 コールタールが供給され、蒸留される留出油の種類に応じた留出口を設けた段塔式蒸留塔と、前記蒸留塔からのナフタリン油の留出配管に、該留出配管内を通過するナフタリン油へ添加、混合するアルカリ水溶液の供給手段と、それらの混合液を水相及び油相に二層分離する油水分離装置と、前記油水分離装置で分離されたナフタリン油の一部を、前記蒸留塔内のナフタリン油の留出口に対応する段又はそれより高い段へ返送する配管とを設けたことを特徴とするコールタルの蒸留装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コールタルの蒸留方法及び蒸留装置に係わり、詳しくは、コールタルの蒸留に際して、該コールタルに含まれる塩素によって蒸留塔が腐食するのを抑制し、その寿命延長を図る技術に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、石炭を乾留してコークスを製造するに際しては、発生する排ガスを冷却し、該排ガス中の揮発分を凝縮させてコールタルとして回収している。このコールタルは、様々な芳香族系炭化水素の混合物であるが、さらに蒸留すると、図 2 (a) に示すように、留出油として各種タール油（カルボル油、ナフタリン油、洗浄油、アントラセン油）が回収され、また、蒸留の残渣は、熱改質されてバインダー・ピッチ（以下、ピッチ）となる。この留出油は、化学工業原料として、ピッチは、各種炭素材料（例えば、アルミニウムの電解精錬用の電極原料）として使用されている。

【0003】ところで、コールタルには数百 ppm の塩素が含まれているため、そのまま蒸留をすると、蒸留塔内の特定温度領域（図中のハッチを施した部分で、常圧における沸点が 200 ~ 230 の油であるナフタリン油の留出口付近）に濃縮する。そして、そこでの塩素濃度が 500 ppm を超えると、蒸留塔の壁（材質は、炭素鋼）を著しく腐食することが知られている。そのため、通常は、図 2 (b) に示すように、原料のコールタルに防食剤としての炭酸ナトリウムを添加し、塩素を塩化ナトリウムとして固定化している。その後、この塩

化ナトリウムは、前記ピッチに伴われて蒸留残渣として蒸留塔から拔出される（例えば、芳香族およびタール工業ハンドブック、日本芳香族工業会編、昭和 53 年 12 月初版発行参照）。

【0004】しかしながら、以上述べた炭酸ナトリウムを蒸留塔に添加する従来技術では、蒸留残渣であるピッチに多量の塩化ナトリウムが含まれることになる。そのため、該ピッチの用途が制限されるという別の問題が生じる。この問題を解消するには、ピッチを熱水等で別途洗浄する必要が生じ、この従来技術は、経済的に好ましくない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる事情に鑑み、蒸留塔内壁の防食が可能であるばかりでなく、蒸留残渣の再処理が不要なコールタルの蒸留方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】発明者は、上記目的を達成するため、蒸留塔内で塩素濃縮領域を形成させないようにする方法について鋭意研究を重ね、その成果を本発明に具現化した。

【0007】すなわち、本発明は、蒸留される留出油の種類に応じた留出口を設けた段塔式蒸留塔へコールタルを連続供給し、一つの留出口よりナフタリン油を留出するコールタルの蒸留方法において、前記留出したナフタリン油にアルカリ水溶液を添加して、生成したタール酸ソーダを分離すると共に、該タール酸ソーダを分離して精製されたナフタリン油の一部を、前記蒸留塔内のナフタリン油の留出口に対応する段又はそれより高い段に返送することを特徴とするコールタルの蒸留方法である。

【0008】また、本発明は、コールタルが供給され、蒸留される留出油の種類に応じた留出口を設けた段塔式蒸留塔と、前記蒸留塔からのナフタリン油の留出配管に、該留出配管内を通過するナフタリン油へ添加、混合するアルカリ水溶液の供給手段と、それらの混合液を水相及び油相に二層分離する油水分離装置と、前記油水分離装置で分離されたナフタリン油の一部を、前記蒸留塔内のナフタリン油の留出口に対応する段又はそれより高い段へ返送する配管とを設けたことを特徴とするコールタルの蒸留装置である。

【0009】これらの方法及び装置では、前記アルカリが水酸化ナトリウムであることが好ましい。

【0010】本発明では、段塔式蒸留塔（以下、蒸留塔と称す）のナフタリン油の留出口近傍に濃縮する塩素を、タール酸ソーダを分離精製したナフタリン油の一部を循環させて、蒸留塔のナフタリン油の留出口近傍に濃縮する塩素を洗浄留出させると共に、留出させたナフタリン油中の塩素をアルカリ水溶液の添加でタール酸ソーダへ移行させるようにしたので、前記蒸留塔内のナフタ

リン油の留出口近傍での塩素の濃縮を抑制できるようになる。その結果、蒸留塔内壁の防食が可能となるばかりでなく、蒸留残渣中に塩化ナトリウム等の塩化物が存在しないので、蒸留残渣の再処理が不要となる。なお、段塔式蒸留塔は、蒸留塔内に泡鐘トレー、バルブトレー、多孔板トレー等の段床を複数個設けたものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、発明をなすに至った経緯をまじえ、本発明の実施の形態を説明する。

【0012】まず、発明者は、蒸留残渣であるピッチへの塩化物（塩化ナトリウム等）の大量移行を避けるため、蒸留塔へ供給されるコールタールへの炭酸ナトリウムの添加をしないことにした。従って、蒸留塔内の前記特定温度領域、つまりナフタリン油の留出口に対応する段（以下、留出段と称す）近傍には当然に塩素の濃縮が起きるので、別途の濃縮抑制対策を施すことが必要になる。

【0013】そこで、発明者は、「タール工業においては、図2(b)に示すように、蒸留塔から留出したナフタリン油からタール酸ソーダを回収するために、該ナフタリン油に水酸化ナトリウム水溶液を添加している」（例えば、芳香族およびタール工業ハンドブック、日本芳香族工業会編、昭和53年12月初版発行参照）という技術を利用することとした。通常の酸塩基反応の観点から、ナフタリン油中に酸性元素である塩素が存在すれば、水酸化ナトリウム水溶液の添加で生成するタール酸ソーダ（水相）に該塩素が抽出されるからである。

【0014】このことを確認するため、発明者は、ビーカーを用い、ナフタリン油に塩素源としての塩化アンモニウムを加えたものに、水酸化ナトリウム水溶液を添加して混合する実験を行った。その結果、タール酸ソーダに伴われて塩素が水相に移行することが確認できた。同時に、この塩素と水酸化ナトリウムとの反応は、酸塩基等量反応で進行し、水相がアルカリ性であれば、該反応は非常に容易に移行することも確認した。このことは、蒸留塔でコールタールに炭酸ナトリウムを添加して塩素を除かなくても、留出したナフタリン油にアルカリ水溶液を添加すれば、生成するタール酸ソーダ（水相）に伴わせて塩素を系外に除去できることを示唆している。なお、該塩素はタール酸ソーダの脱水等の精製工程で容易に除去できる。

【0015】しかしながら、蒸留塔から抜き出された段階でナフタリン油の塩素が除けても、蒸留塔の中には新しく供給されるコールタールに伴われて塩素が入り、それが前記特定温度領域で濃縮されることに変わりはない。そこで、発明者は、この特定温度領域にある塩素を、洗浄、留出することにした。洗浄、留出用物質としては、塩素を含有しないナフタリン油が好ましい。そのナフタリン油は、蒸留塔の系外から別途導入するようにしても

び蒸留塔に戻して使用できれば、経済的な見地から最も好ましい。そこで、タール酸ソーダを分離し、精製されたナフタリン油の一部を蒸留塔へ戻す配管を既存設備に追設し、本発明を完成するに到った。

【0016】さらに、本発明では、コールタールを蒸留して得た留出油のうち、ナフタリン油に水酸化ナトリウム水溶液を添加するが、その際のナフタリン油の温度は60以上で留出温度以下であることが好ましい。さらに好ましくは、80~100である。この温度が100以上では、水相と接触する都合から別途加圧操作が必要となるし、留出油温度以上にすればナフタリン油の蒸気圧が高くなり、耐圧仕様の設備が必要となるため、設備費が高くなるからである。また、60以下では、ナフタリン油が凝固して操作ができなくなる。なお、ナフタリン油と水酸化ナトリウム水溶液の接触によるタール酸ソーダの生成と塩素の水相への抽出は、ほとんど瞬間的に進行する。従って、本発明の実施では、その接触手段としてスタティックミキサー等のラインミキサーを使えば良い。

【0017】加えて、本発明では、水酸化ナトリウム水溶液の添加量は、分離水溶液である含水タール酸ソーダのpHが5以上、好ましくは12以上となるように調整するのが良い。装置が、既存のタール酸ソーダ抽出用のものを利用できるからである。また、含水タール酸ソーダのpHが5以下では、塩素の抽出が不十分だからである。

【0018】さらに加えて、本発明では、蒸留塔に戻すナフタリン油の量については、物質バランスを配慮し、図1に示すような関係を維持して戻すのが良い。図1において、(X)は蒸留塔から抜き出したナフタリン油の量であり、(a)は生成したタール酸ソーダの量、(Y)は製品としての精製ナフタリン油の量である。(X-Y-a)の値は、コールタール2に対して、50質量%以上が好ましく、さらに好ましくは50~170質量%である。50質量%以上とすることにより塩素の除去が確実となる。また、170質量%以下とすることにより、蒸留塔の過度の温度低下を防止できるからである。なお、蒸留塔の熱量が不足する場合には、返送するナフタリン油を加熱する等、蒸留塔に熱を補えば良い。

【0019】また、本発明では、上記の脱塩素したナフタリン油を戻す位置を、ナフタリン油の留出段と同じか又はそれよりも高い留出段に戻すのが良い。低い段に戻したのでは、塩素の洗浄、留出にならないからである。また、同一又は高い段であれば、どこに戻しても良いが、好ましくは1理論段程度、すなわち、例えば棚段塔の場合は2~3段上に戻す。同一の段では、塔内の気液の熱・物資交換効率が十分でないため、蒸留塔の運転操作は可能であるが、バランスを崩し易く、不安定な状態になるからである。また、必要以上に高い段に戻せば、蒸留塔の精留効果が低下する。

【0020】以下に、本発明に係るコールタールの蒸留方法の具体的な内容を、図3を参照して説明する。

【0021】まず、図3に示すように、蒸留塔1から留出したナフタリン油4は、クーラー3で100以下に冷却される。これをラインミキサー10にて水酸化ナトリウム水溶液14と接触させた後、水相である含水タール酸ソーダ6を油水分離槽5にて静置分離する。そして、脱塩素されたナフタリン油の一部(精製ナフタリン油13)を蒸留塔1へ戻して残りの精製ナフタリン油を製品15として生産する。ここで、クーラー3としては、蒸気ボイラーを採用すれば、熱を回収できるので、エネルギーコストが有利となる。油水分離槽5には、界面計7を設置して、含水タール酸ソーダ6の生産量を調整するのが良い。ナフタリン油4の蒸留塔1からの抽出は、流量計を監視しながら一定流量で行い、該蒸留塔1に戻す量は、塔内の温度に基づき調整する。水相と油相とに分ける油水分離槽5は、両液の比重差で分離する装置なら何でも良く、例えば遠心分離機でも良い。なお、図3の例では、脱塩素したナフタリン油は、ナフタリン油の留出段の3段上に戻すようにしている。

【0022】

【実施例1】(実施例1)図3に示した蒸留装置を適用し、常圧でのコールタール2の蒸留を行った。

【0023】常圧における沸点が200~230の留出油であるナフタリン油4を、蒸留塔1からコールタール供給量の80質量%相当量抽出し、前記クーラー3で90まで冷却した。これを、ラインミキサー10で15質量%の水酸化ナトリウム水溶液14と混合後、油水分離槽5に供給した。このときの油水分離槽5内の液温は70、水相のpHは12.1である。次に、油水分離槽5で分離、精製したナフタリン油の一部を蒸留塔へ返送した。蒸留塔1へ戻したナフタリン油は、蒸留塔1への供給コールタール量の63~65質量%である。また、返送位置は、ナフタリン油留出段の3段上である。

【0024】かかる操作を連続して7日間行い、定期的に蒸留塔のナフタリン油留出口近傍からナフタリン油のサンプリングを行い、塩素量を測定した。その結果、操業中の塩素濃度はほぼ310ppmで一定しており、塩素の濃縮は生じていないことを確認した。

(実施例2)蒸留塔からのナフタリン油の抜き出し量を120質量%(原料コールタールに対して)、精製ナフタリン油の返送量を100質量%(原料コールタールに対して)とした以外は、実施例1と同様にして、連続して7日間のコールタールの蒸留を行った。

【0025】その結果、操業中のナフタリン油留出口近傍の塩素濃度はほぼ130ppmで一定しており、塩素の濃縮は生じていないことを確認した。

【0026】また、返送量を増加することにより、塩素量を低く抑えることができることが分かる。

(比較例)蒸留塔からのナフタリン油の抜き出し量を2

0質量%(原料コールタールに対して)とし、精製ナフタリン油の返送を行わないこととした以外は、実施例1と同様にして、連続して7日間コールタールの蒸留を行った。

【0027】その結果、操業開始時のナフタリン油留出口近傍の塩素濃度は320ppmであったが、7日後には400ppmまで増加した。返送を行わないと、塩素の濃縮が生じていることが分かる。

(参考例)コールタールに20質量%重炭酸ナトリウム水溶液を0.3質量%添加したものを蒸留用原料として用い、蒸留塔からのナフタリン油の抜き出し量を20質量%(原料コールタールに対して)とし、精製ナフタリン油の返送を行わないこととした以外は、実施例1と同様にして、連続して7日間コールタールの蒸留を行った。

【0028】その結果、操業開始時のナフタリン油留出口近傍の塩素濃度は140ppmであったが、7日後には145ppmであり、やや増加する傾向が生じた。

【0029】

【発明の効果】以上述べたように、本発明により、蒸留塔内のナフタリン油の留出口近傍での塩素の濃縮が抑制できるようになる。その結果、蒸留塔内壁の防食が可能となるばかりでなく、蒸留残渣中に塩化ナトリウム等の塩化物が存在しないので、その再処理が不要となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施における蒸留塔からのナフタリン油の抜き出し量と戻し量との関係を説明する図である。

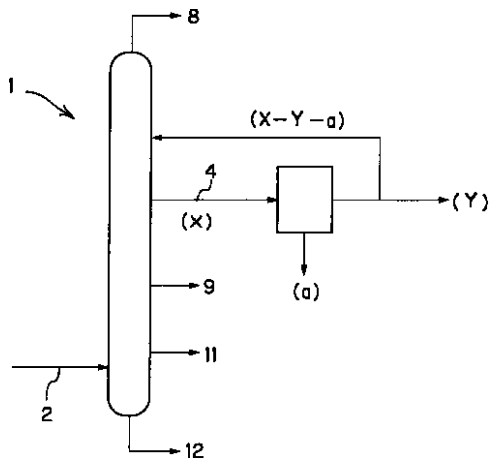
【図2】従来のコールタールの蒸留方法を示す図であり、(a)はコールタールに Na_2CO_3 を添加しない場合、(b)はコールタールに Na_2CO_3 を添加し、留出したナフタリン油に NaOH を添加する場合である。

【図3】本発明に係るコールタールの蒸留装置を説明する図である。

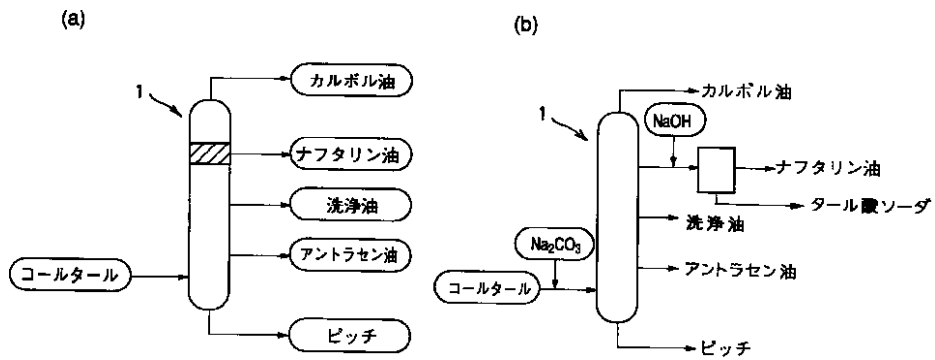
【符号の説明】

- 1 蒸留塔
- 2 コールタール
- 3 クーラー
- 4 ナフタリン油
- 5 油水分離槽
- 6 含水タール酸ソーダ
- 7 界面計
- 8 カルボル油
- 9 洗浄油
- 10 ラインミキサー
- 11 アントラセン油
- 12 ピッチ
- 13 精製ナフタリン油
- 14 水酸化ナトリウム水溶液
- 15 製品

【図1】



【図2】



【図3】

