

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-173024

(P2014-173024A)

(43) 公開日 平成26年9月22日(2014.9.22)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 1 O C 1/16	(2006.01)	C 1 O C	1/16	4 G 1 4 6
C O 1 B 31/00	(2006.01)	C O 1 B	31/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-47779 (P2013-47779)	(71) 出願人	000001100 株式会社クレハ 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
(22) 出願日	平成25年3月11日 (2013.3.11)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人 S S I N P A T
		(72) 発明者	多田 靖浩 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内
		(72) 発明者	大田原 健太郎 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内
		(72) 発明者	今治 誠 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高軟化点ピッチの製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来、廃棄または燃料として再利用されているにすぎなかった、軽質（低沸点）成分を、高軟化点ピッチの製造の際により効率的に利用することを目的とする。

【解決手段】本発明の高軟化点ピッチの製造方法は、重質炭化水素油を含む原料を用い、酸化工程、熱処理工程を経て高軟化点ピッチを製造する方法であり、前記熱処理工程において、揮発する成分（A）を回収し、該成分（A）の少なくとも一部を、前記原料の一部に用いる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

重質炭化水素油を含む原料を用い、酸化工程、熱処理工程を経て高軟化点ピッチを製造する方法であり、

前記熱処理工程において、揮発する成分(A)を回収し、

該成分(A)の少なくとも一部を、前記原料の一部に用いる高軟化点ピッチの製造方法

。

【請求項 2】

前記成分(A)のうち、標準沸点が270 を超える物質[成分(B)]を、前記原料の一部として用いる請求項1に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

10

【請求項 3】

前記熱処理工程が、熱重質化を行った後、前記揮発する成分(A)を減圧留去する工程である請求項1または2に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 4】

前記重質炭化水素油が、石油タール、石炭タール、エチレンボトム油から選択される少なくとも1種である請求項1～3のいずれか一項に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 5】

前記原料が、前記重質炭化水素油および成分(A)の合計100質量部あたり、成分(A)を3～40質量部含有する原料である請求項1～4のいずれか一項に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

20

【請求項 6】

前記原料が、前記重質炭化水素油および成分(B)の合計100質量部あたり、成分(B)を0.6～38質量部含有する原料である請求項2に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は高軟化点ピッチの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

高軟化点ピッチは、活性炭、炭素繊維、電池の負極材料等の原料として、従来から用いられている。

30

高軟化点ピッチを製造する方法としては、重質炭化水素油等を原料とし、酸化工程、熱処理工程を経て高軟化点ピッチを得る方法が一般的である。

【0003】

例えば、高軟化点ピッチを製造する方法としては、一次キノリン不溶解成分を除去した重質油またはピッチに酸素またはオゾン含有する気体を、特定量吹き込みつつ300～400 で熱処理することにより、軟化点200 以上、等方性キノリン不溶解成分含有量5～50%のピッチを製造する方法が知られている(例えば、特許文献1参照)。

【0004】

40

しかしながら、特許文献1では、熱処理の際に留去される軽質(低沸点)成分を再利用することは、何ら提案されていない。

従来の高軟化点ピッチを製造する方法では、軽質(低沸点)成分は、高軟化点ピッチを得る過程で留去され、留去された軽質(低沸点)成分は、廃棄または燃料として再利用されていた。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開平7 194966号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0006】**

本発明は、従来、廃棄または燃料として再利用されているにすぎなかった、軽質（低沸点）成分を、高軟化点ピッチの製造の際により効率的に利用することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明者らは、上記課題を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、熱処理工程で揮発する成分を、高軟化点ピッチの製造方法の原料の一部として用いることにより、重質炭化水素油から効率的に高軟化点ピッチを製造することができることを見出し、本発明を完成させた。

10

【0008】

すなわち、本発明の高軟化点ピッチの製造方法は、重質炭化水素油を含む原料を用い、酸化工程、熱処理工程を経て高軟化点ピッチを製造する方法であり、前記熱処理工程において、揮発する成分（A）を回収し、該成分（A）の少なくとも一部を、前記原料の一部に用いることを特徴とする。

【0009】

前記成分（A）のうち、標準沸点が270 を超える物質〔成分（B）〕を、前記原料の一部として用いることが好ましい。

前記熱処理工程が、熱重質化を行った後、前記揮発する成分（A）を減圧留去する工程であることが好ましい。

20

【0010】

前記重質炭化水素油が、石油タール、石炭タール、エチレンボトム油から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

前記原料が、前記重質炭化水素油および成分（A）の合計100質量部あたり、成分（A）を3～40質量部含有する原料であることが好ましい。

【0011】

前記原料が、前記重質炭化水素油および成分（B）の合計100質量部あたり、成分（B）を0.6～38質量部含有する原料であることが好ましい。

【発明の効果】**【0012】**

本発明の高軟化点ピッチの製造方法は、熱処理工程において揮発する成分を、原料の一部として用いることにより、重質炭化水素油基準の収率が向上する。

30

【発明を実施するための形態】**【0013】**

次に本発明について具体的に説明する。

本発明の高軟化点ピッチの製造方法は、重質炭化水素油を含む原料を用い、酸化工程、熱処理工程を経て高軟化点ピッチを製造する方法であり、前記熱処理工程において、揮発する成分（A）を回収し、該成分（A）の少なくとも一部を、前記原料の一部に用いる事

【0014】

〔原料〕

本発明の高軟化点ピッチの製造方法は、原料として重質炭化水素油を用いる。重質炭化水素油としては、石油タール、石炭タール、エチレンボトム油（Ethylene Heavy End：EHE）等を用いることができる。石油タールとは、主に石油精製時に生成するタールであり、石炭タールとは主に石炭乾留時に生成するタールである。また、エチレンボトム油とは、ナフサ等を分解してエチレンを製造する際に副生するナフサ分解留分の中で最も沸点が高い重質留分である。

40

【0015】

本発明の高軟化点ピッチの製造方法では、後述の酸化工程、熱処理工程を経て高軟化点ピッチを得るが、本発明では、熱処理工程において、揮発する成分（A）を回収し、原料

50

の一部として用いることを特徴とする。

【0016】

すなわち、本発明の高軟化点ピッチの製造方法における原料としては、重質炭化水素油および成分(A)が挙げられる。

なお、本発明の高軟化点ピッチの製造方法においては、連続的に高軟化点ピッチを製造することが好ましい。この場合には初めに高軟化点ピッチを製造する際の原料としては重質炭化水素油のみを用い、高軟化点ピッチを製造する過程で成分(A)を回収し、該成分(A)を、次に高軟化点ピッチを製造する際の原料の一部として用いる。

【0017】

なお、成分(A)とは、後述の熱処理工程で揮発する成分であり、具体的にはナフタレン、 β -メチルナフタレン、ピフェニル、アセナフテン、フルオレン、フェナンスレン、ピレン等を含む混合物である。

【0018】

また、後述のように本発明では、成分(A)の中でも、標準沸点が270を超える物質[成分(B)]を、原料の一部として用いることが好ましい。

なお、成分(A)において、標準沸点が270を超える物質とは、例えばフルオレン、フェナンスレン、ピレンが挙げられる。

【0019】

なお、成分(A)から成分(B)すなわち、標準沸点が270を超える物質を分取する方法としては特に限定はないが、通常は成分(A)から減圧蒸留等の蒸留によって、標準沸点が270以下の軽質分を除去することにより、残部として標準沸点が270を超える物質を得る方法が挙げられる。

【0020】

前記蒸留は通常は減圧下で行われ、圧力が0.001~0.09MPa、温度が30~265の範囲で行われることが好ましい。減圧蒸留で成分(A)から成分(B)を回収する場合には、圧力によって、標準沸点が270以下の軽質分が留出する温度は異なるが、例えば、圧力0.003MPaの減圧下で減圧蒸留を行う場合には、標準沸点が270以下の軽質分は、蒸留塔頭頂部の蒸気相温度が165になるまで成分(A)を蒸留することにより、留去することができ、残部として成分(B)を得ることができる。

【0021】

なお、前述のように成分(A)から成分(B)を得る場合には、減圧蒸留を行う圧力によって、標準沸点270以下の軽質分が留出する温度は異なるが、アントワン式の推算に基づく単成分系での蒸気圧曲線に基づき、各圧力における標準沸点270以下の軽質分が留出する温度を求めることが可能である。

【0022】

なお、後述の熱処理工程で得られる成分(A)には、該成分(A)100質量%中に、成分(B)が通常は20~80質量%含まれる。

原料の一部として用いられる成分(A)として、成分(B)を用いると、重質炭化水素油基準の収率が特に優れるため好ましい。

【0023】

なお、成分(A)を原料の一部として用いる場合には、重質炭化水素油および成分(A)の合計100質量部あたり、該原料は成分(A)を通常は3~40質量部含有し、好ましくは5~35質量部含有する。

【0024】

特に成分(A)として、成分(B)を用いる場合には、重質炭化水素油および成分(B)の合計100質量部あたり、該原料は成分(B)を通常は0.6~38質量部含有し、好ましくは5~35質量部含有する。

【0025】

〔酸化工程〕

本発明の高軟化点ピッチの製造方法は、酸化工程を有する。酸化工程は、通常酸素等の

10

20

30

40

50

酸化性ガスを含む気体、すなわち空気等を吹き込みつつ重質炭化水素油を含む原料を加熱するエアブローイング反応により行われる。なお、エアブローイング反応は、通常は空気を吹き込むことにより行われる。

【0026】

エアブローイング反応では、酸素等の酸化性ガスによる重質炭化水素油を含む原料への酸化反応と、空気吹き込みによる蒸留効果が同時に起こるため反応が複雑であり詳細は明らかではないが、エアブローイング処理をすることにより異方性組織を発生することなく、軟化点上昇およびトルエン不溶分を増加させる事ができる。

【0027】

エアブローイング反応を行うための温度は、低すぎると重質炭化水素油を含む原料の粘度が高く、均一な反応ができないので好ましくない。また、高すぎると重質炭化水素油を含む原料の蒸気圧が高くなり収率が低下する、また、急激な反応により反応の暴走、あるいは重質炭化水素油を含む原料の重質化が進行し反応系内でこれらが固化反応をきたすので好ましくない。

【0028】

エアブローイング反応を行う際の温度として好ましくは、150～350、更に好ましくは200～300である。

エアブローイング反応は、気液反応であるため反応を効率良く進めるには、重質炭化水素油を含む原料への空気の溶け込みを促進させることが好ましく、加圧下で反応を進める事が好ましい。

【0029】

圧力はより高いほうが好ましいが、装置上および安全性を考慮し、0.2～2MPaG（ゲージ圧）で行うことが好ましく、0.3～1MPaGの圧力下で行うのがより好ましい。

【0030】

重質炭化水素油を含む原料と酸化性ガスを含む気体との量比は特に限定されないが、空気を吹き込むことによりエアブローイング反応を行う場合、重質炭化水素油を含む原料の仕込み量1kg当り、好ましくは0.5～10NL/minで150～300分、より好ましくは0.7～7NL/minで150～300分の範囲が用いられる。

【0031】

なお、前記原料から、酸化工程によって得られるタールを、酸化タールとも記し、酸化工程がエアブローイング反応により行われた場合には、得られたタールをエアブローイングタールとも記す。

【0032】

〔熱処理工程〕

本発明の高軟化点ピッチの製造方法は、熱処理工程を有する。熱処理工程は、通常前記酸化工程によって得られたエアブローイングタール等の酸化タールに対して、熱処理および熱処理によって揮発する成分(A)の除去(回収)を行うことにより、高軟化点ピッチを得る工程である。

【0033】

前記熱処理工程としては、熱重質化を行った後、前記揮発する成分を減圧留去する工程であることが好ましい。

熱重質化とは、熱により分子の架橋反応が起こり、より高沸点成分が増加する現象である。

【0034】

熱重質化は、通常は温度300～400で行われ、350～400で行われることが好ましく、所要時間は通常1～5時間である。

前記減圧留去は、熱重質化を行った後に揮発する成分(A)(軽質分)を回収するために、行う操作であり、圧力が0.005～0.09MPa、温度が280～380の条件で行われることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0035】

なお、本発明の高軟化点ピッチの製造方法では、通常熱重質化の際にも、揮発する成分(A)が放出される。該熱重質化の際に揮発する成分も併せて回収することが、収率の観点から好ましい。

【0036】

本発明の高軟化点ピッチの製造方法は、成分(A)を原料の一部として使用するため、重質炭化水素油基準の高軟化点ピッチの収率を高めることができるため好ましい。

本発明の高軟化点ピッチの製造方法は、連続的に高軟化点ピッチを製造する際に行われることが好ましい。すなわち、初めて高軟化点ピッチを製造する際には、通常成分(A)を有していないため、重質炭化水素油を原料として、高軟化点ピッチを製造し、該製造の際に回収された成分(A)を原料の一部として、重質炭化水素油と共に用いることにより、連続的に高軟化点ピッチを製造することが可能となる。

10

【0037】

〔高軟化点ピッチ〕

本発明の高軟化点ピッチの製造方法では、前記重質炭化水素油および成分(A)を含む原料を用い、上述の酸化工程、熱処理工程を行うことにより高軟化点ピッチが得られる。

【0038】

本発明の製造方法で得られる高軟化点ピッチは、軟化点が通常は150以上、好ましくは150~350、さらに好ましくは200~300であり、トルエン不溶分が通常は40~75%、好ましくは45~75%、さらに好ましくは50~75%である。

20

【0039】

本発明の製造方法で得られる、高軟化点ピッチは、活性炭、炭素繊維、電池の負極材料等の原料として用いることができる。

【実施例】

【0040】

次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

〔実施例1〕

(高軟化点ピッチの製造および軽質分(成分(A))の回収)

ステンレス製耐圧容器(反応容器)にエチレンの製造時に生成するボトム油(エチレンボトム油)10kgを仕込み、反応容器の下部より10.1NL/minで空気を吹き込み0.4MPaGの加圧下、150~250で、エアブローイング反応を200分行うことにより、9.55kgのエアブローイングタールを得た。

30

【0041】

得られたエアブローイングタール3.0kgを385で2時間熱重質化したのち、さらに軽質分を0.013MPaで減圧留去することにより、軟化点206、トルエン不溶分55.9%のエアブローイングピッチ(高軟化点ピッチ)1.26kgを得た。

【0042】

エチレンボトム油基準の収率は、40質量%であった。なお、熱重質化および減圧留去で系外に放出される軽質分(成分(A))1.7kgを回収した。

40

エアブローイングタールの熱重質化、減圧留去を再度行うことで成分(A)を合計3.4kg得た。

【0043】

(成分(A)を用いた高軟化点ピッチの製造)

ステンレス製耐圧容器にエチレンの製造時に生成するボトム油(エチレンボトム油)6.67kg、成分(A)3.33kgを仕込み、反応容器の下部より10.1NL/minで空気を吹き込み0.4MPaGの加圧下、150~250で、エアブローイング反応を200分行う事により、9.38kgのエアブローイングタールを得た。

【0044】

得られたエアブローイングタール3.0kgを385で2時間熱重質化したのち、

50

さらに軽質分を0.013 MPaで減圧留去することにより、軟化点214、トルエン不溶分59.8%のエアブローイングピッチ（高軟化点ピッチ）1.02 kgを得た。

エチレンボトム油基準の収率は、48質量%であった。成分(A)を原料の一部として用いることにより、エチレンボトム油基準の収率が向上した。

【0045】

〔実施例2〕

（高軟化点ピッチの製造および軽質分（成分(A)）の回収）

ステンレス製耐圧容器（反応容器）にエチレンの製造時に生成するボトム油（エチレンボトム油）10 kgを仕込み、反応容器の下部より10.1 NL/minで空気を吹き込み0.4 MPaGの加圧下、150~250 で、エアブローイング反応を200分行うことにより、9.55 kgのエアブローイングタールを得た。

10

【0046】

得られたエアブローイングタール3.0 kgを385 で2時間熱重質化したのち、さらに軽質分を0.013 MPaで減圧留去することにより、軟化点206、トルエン不溶分55.9%のエアブローイングピッチ（高軟化点ピッチ）1.26 kgを得た。

【0047】

エチレンボトム油基準の収率は、40質量%であった。なお、熱重質化および減圧留去で系外に放出される軽質分（成分(A)）1.7 kgを回収した。

エアブローイングタールの製造を3回、エアブローイングタールの熱重質化、減圧留去を8回行うことで成分(A)を合計13.6 kg得た。

20

【0048】

（成分(A)からの成分(B)の回収）

5 L丸底フラスコに成分(A)4.0 kgを仕込み、オールダーショウ型精密蒸留塔にて0.003 MPaの減圧下で加熱し、蒸留塔頭頂部の蒸気相温度が室温の状態から165 になるまで蒸留させ軽質分を減圧留去することで、残部として成分(B)（標準沸点が270 を超える物質）1.4 kgを得た。この操作を3回行うことで、成分(B)を合計4.2 kg得た。

【0049】

（成分(B)を用いた高軟化点ピッチの製造）

ステンレス製耐圧容器にエチレンの製造時に生成するボトム油（エチレンボトム油）6.67 kg、成分(B)3.33 kgを仕込み、反応容器の下部より10.1 NL/minで空気を吹き込み0.4 MPaGの加圧下、150~250 で、エアブローイング反応を220分行う事により、9.62 kgのエアブローイングタールを得た。

30

【0050】

得られたエアブローイングタール3.0 kgを385 で2時間熱重質化したのち、さらに軽質分を0.013 MPaで減圧留去することにより、軟化点203、トルエン不溶分55.7%のエアブローイングピッチ（高軟化点ピッチ）1.12 kgを得た。

エチレンボトム油基準の収率は、54質量%であった。成分(B)を原料の一部として用いることにより、エチレンボトム油基準の収率が向上した。

【0051】

〔比較例1〕

（高軟化点ピッチの製造）

ステンレス製耐圧容器（反応容器）にエチレンの製造時に生成するボトム油（エチレンボトム油）10 kgを仕込み、反応容器の下部より10.1 NL/minで空気を吹き込み0.4 MPaGの加圧下、150~250 で、エアブローイング反応を200分行うことにより、9.55 kgのエアブローイングタールを得た。

40

【0052】

得られたエアブローイングタール3.0 kgを385 で2時間熱重質化したのち、さらに軽質分を0.013 MPaで減圧留去することにより、軟化点206、トルエン不溶分55.9%のエアブローイングピッチ（高軟化点ピッチ）1.26 kgを得た。

50

エチレンボトム油基準の収率は、40質量%であった。

フロントページの続き

- (72)発明者 青木 健太
東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内
- (72)発明者 葛城 博徳
東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内
- (72)発明者 大内 敏久
東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内
- (72)発明者 クルニアワン ウィナルト
東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内
- Fターム(参考) 4G146 AA21 BB06 BB16