



Title	エアブローイング反応によって生成したピッチの性状と構造
Author(s)	山口, 千春; 松好, 弘明; 水取, 重司; 馬場, 澄子; 熊谷, 治夫; 真田, 雄三
Citation	炭素, 1994(162), 78-83 <a href="https://doi.org/10.7209/tanso.1994.78">https://doi.org/10.7209/tanso.1994.78</a>
Issue Date	1994-05-28
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/79394">http://hdl.handle.net/2115/79394</a>
Rights	著作権は炭素材料学会にある、利用は著作権の範囲内に限られる
Type	article
File Information	Tanso 162 78-83.pdf



[Instructions for use](#)

## エアブローイング反応によって 生成したピッチの性状と構造

山口千春, 松好弘明, 水取重司\*,  
馬場澄子\*\*, 熊谷治夫\*\*\*, 真田雄三\*\*\*

(平成5年12月7日受理)

### Properties and Molecular Structure of Pitches Produced in Air-Blowing Reaction

Chiharu Yamaguchi, Hiroaki Matsuyoshi, Juji Mondori\*,  
Sumiko Baba\*\*, Haruo Kumagai\*\*\* and Yuzo Sanada\*\*\*

Torishima Works, Osaka Gas Co., Ltd.;  
5-11-151 Torishima, Konohana-ku, Osaka 554, Japan  
\*Research & Development Center, Osaka Gas Co., Ltd.;  
6-19-9 Torishima, Konohana-ku, Osaka 554, Japan  
\*\*Fundamental Research Laboratories, Osaka Gas Co., Ltd.;  
6-19-9 Torishima, Konohana-ku, Osaka 554, Japan  
\*\*\*Faculty of Engineering Hokkaido University;  
Nishi 8, Kita 13 Jyo, Kita-ku, Sapporo 060, Japan

In order to investigate the roles of oxygen, heat and distillation in air-blowing reaction, the polymerization of a coal tar pitch in oxygen reaction, heat-treated reaction and distillation were studied by observing the molecular structures of the material pitches and product pitches with NMR and ESR measurements. It was found that the oxygen reaction was most effective to raise the softening point of the product pitches. This can be mainly ascribed to the polymerization with biphenyl-type bonding and the suppression of the pyrolysis of material in the reaction. On the other hand, the heat-treated reaction without oxygen proceeded to the formation of larger peri-condensed aromatics which gave rise to anisotropy of pitches. The distilled pitch increased methylenic bonding between two aromatics in molecule which gave lower molecular orientation.

**KEYWORDS:** Coal tar, Isotropic pitch, Air-blowing reaction, NMR, ESR

### 1. 緒 言

石油系ピッチおよび石炭系ピッチの軟化点を高める方法の一つとして空気を吹き込みつつピッチを加熱するエアブローイング法がある。エアブローイング法は、熱処理あるいは蒸留等の方法と比較すると、生成ピッチの収率が高いという利点が指摘されている<sup>1),2)</sup>。また、

大阪ガス(株)西島製造所: 〒554 大阪市此花区西島  
5-11-151

\* 大阪ガス(株)開発研究所: 〒554 大阪市此花区西島  
6-19-9

\*\* 大阪ガス(株)基盤研究所: 〒554 大阪市此花区西島  
6-19-9

\*\*\* 北海道大学工学部: 〒060 札幌市北区北13条西8

エアブローイング法では他の軟化点調整法では避けることが難しいピッチ中の異方性組織の発生がなく、等方性組織のみからなるピッチを製造できることが知られており、汎用炭素繊維用ピッチ等の製造方法として用いられている<sup>3)</sup>。

エアブローイング反応では反応に酸素が関与するため機構が複雑であり、さらに、同時に受ける熱処理の効果および空気吹き込みによる系内の蒸気圧低下に基づく蒸留効果が混在する。したがって、生成ピッチの性状をコントロールするためには、エアブローイング反応における酸素、熱および蒸留の効果がピッチの構造変化に及ぼす影響を個々に把握する必要がある。

エアブローイング反応におけるピッチの構造変化については、NMR、IR等の測定から、原料ピッチ中の $\alpha$ 位の炭素が酸素に攻撃されて生成ピッチ中にカルボニル基、エーテル基およびアルデヒド基が増加することが確認されている<sup>4),5)</sup>。また、LewisらはGPC分析および溶剤分析等の結果より、エアブローイング反応では酸素により原料ピッチの脱水素反応が促進され、ビフェニル型の結合により重合が進むことを、また、エアブローイング反応前後の酸素分析値の比較から、生成ピッチ中への酸素の取り込みはほとんどないことを報告<sup>1)</sup>している。しかし、これらの報告はいずれも比較的軟化点の低い段階のエアブローイングピッチの溶剤可溶分の解析が主であり、より軟化点上昇の進んだ段階の溶剤不溶分も含めた研究はこれまで行われていない。

著者らは、高軟化点で溶剤不溶分の多いピッチについてESR、NMRスペクトルを測定し、その結果から分子構造、分子量および分子運動性に関する情報が精度良く得られることを報告した<sup>6)</sup>。本研究では前報の手法を用いて、エアブローイング反応および種々の条件下で窒素ブローイング反応したピッチの構造の相違を検討し、重合形態の違いを明らかにした。得られた結果から、ピッチ分子の重合反応における酸素、熱、圧力の効果を明らかにし、エアブローイング反応での反応条件と生成ピッチの性状との関係について検討を加えた。

## 2. 実験

### 2.1 ピッチの調製

コールタールを加圧濾過し、コールタール中の固形分を除去後、真空蒸留により軟化点(SP)を80℃に調節したピッチを原料とした。酸素、熱および蒸留の効果を明らかにするため原料ピッチについて以下の条件で反応を行った。加圧下での窒素ブローイング反応(Run2)を基準とし、酸素の効果は基準条件から吹き込みガスのみを空気に変えたエアブローイング反応(Run1)、熱の効果は

Table 1 Reaction conditions.

Run No.	Temp. (°C)	Press. (MPa)	Gas	Flow rate (NL/min)
1 Air-blowing	330	1.6	Air	5
2 N <sub>2</sub> -blowing	330	1.6	N <sub>2</sub>	5
3 N <sub>2</sub> -blowing	330	0.1	N <sub>2</sub>	5
4 N <sub>2</sub> -blowing	330	0.02	N <sub>2</sub>	5
5 N <sub>2</sub> -blowing	430	1.6	N <sub>2</sub>	5

反応温度を430℃に変えた高温加圧窒素ブローイング反応(Run5)、蒸留の効果は反応圧力のみを大気圧および減圧に変えた常圧および減圧窒素ブローイング反応(Run3, 4)によりそれぞれ評価した。反応条件をTable 1に示した。

### 2.2 分析

各反応後のピッチについて、軟化点測定(Mettler法)、溶剤分析(JIS法)、反射偏光顕微鏡観察(ライツ社製オルソルックス、直交ニコル下)、元素分析および酸素分析(パーキンエルマー社製2400CHNコーダー)を行った。

固体<sup>1</sup>H-NMRスペクトルによるスピン-格子緩和時間(T<sub>1</sub>)の測定は、日本電子製GX-270スペクトロメーターを用い、常温、常圧の条件下で、180°- $\tau$ -90°法、パルス幅5.7 $\mu$ secの条件により行なった。測定用試料調製法の詳細は既報<sup>6)</sup>に準じて行った。

溶融状態での<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの測定は以下の手順で行った。ピッチとキノリンを1:1の重量比で混合後、緩和剤としてアセチルアセトンクロム塩を混合物全体に対しておおよそ0.5mol%添加したものを試料とした。測定は日本電子製GX-270スペクトロメーターを用い、170℃の温度で行った。得られたスペクトルの芳香族シグナル中のキノリンに由来する部分を計算により除去し、各シグナルの面積比から芳香族炭素、側鎖メチル炭素、2つの芳香環に挟まれたメチレン炭素である架橋炭素および環状のメチレン炭素であるナフテン炭素の成分比を求めた。

ESRスペクトルの測定はブルッカー製ESP300Eスペクトロメーターを用い、常温で1.3mPa以下の減圧下で、共鳴周波数9.65GHz、マイクロ波パワー0.03mW、掃引幅10mTの条件で行った。また、マイクロ波出力を6\*10<sup>-4</sup>mWから200mWまで変化させESRスペクトルの飽和挙動を観察し、スペクトルのピーク強度が極大となるマイクロ波出力(P<sub>max</sub>)を求めた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 ピッチの軟化点および組成の変化

各反応によるピッチの軟化点の変化をFig.1に示した。また、原料および反応後のピッチ中の各溶媒可溶・

不溶成分の収率、等方性組織の割合、C/H元素比、酸素分析値をTable 2に示した。基準とした加圧窒素ブローイング反応(Run2)では生成ピッチの軟化点はほとんど変化しなかった。また、各成分の収率およびC/H原子比、酸素量の変化も僅かであり、異方性組織の発達も認められなかった。より高い反応温度で加圧窒素ブローイング反応を行った場合(Run5)、熱の効果として軟化点が僅かに上昇したが、同時に異方性組織の生成が認められた。

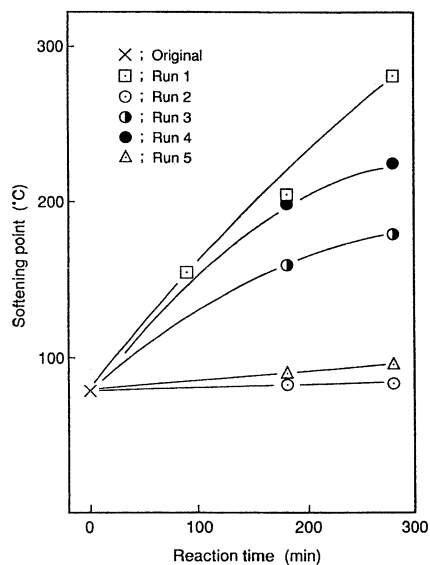


Fig.1 Change in the softening point of pitches with reaction time.

反応後のピッチの全収率(Total)はRun2の場合と同程度であるが、重質成分であるキノリン不溶分(QI)およびキノリン可溶-ベンゼン不溶分(QS-BI)の収率の増加が認められた。常圧および減圧窒素ブローイング反応(Run3, 4)の場合、反応圧力の低下に伴い軟化点は上昇したが、異方性組織の発達は認められなかった。反応後のピッチの収率はすべての成分で大幅に減少していることから、この軟化点上昇は反応圧の低下による蒸留効果による結果と考えられる。エアブローイング反応の場合、異方性組織の発達を伴わずに軟化点は短時間で速やかに上昇した。ピッチ全体の収率の減少は7%程度であり、重質成分(QI成分)の増加と軽質成分であるベンゼン可溶-アセトン不溶成分(BS-AcI)、アセトン可溶成分(AcS)の急速な減少が認められた。これらの軟化点上昇および重質成分の増加は酸素による効果と考えられる。また、QS-BI成分は反応時間90分前後で極大値をとりそれ以降減少していることから、軽質成分から重質成分へ移行する際の中間生成物と考えられる。

以上の結果より、エアブローイング反応の場合、酸素の効果により異方性組織の発生を伴わずにピッチの軟化点上昇が可能であることが確認された。また、今回基準とした加圧窒素ブローイング反応ではピッチの軟化点、組成は大きく変化しないこと、熱の効果では軟化点は上昇せず異方性組織が発生すること、常圧または減圧下で窒素ブローイングした場合、蒸留の効果により軟化点はある程度上昇するが、軽質分の系外留出により収率が著しく低下することが確認された。

### 3.2 構造の変化

Fig.2に<sup>13</sup>C-NMRスペクトルより求めた原料および反

Table 2 Yield and analytical data of pitches.

Run No.	Reaction time(min)	Yield(wt%)					C/H (-)	O (wt%)	Isotropic content(%)
		Total	QI	QS-BI	BS-AcI	AcS			
Original	0	100	0.0	18.3	22.6	59.1	1.67	2.2	100
1	90	96.5	16.3	29.9	7.8	42.5	2.02	-	100
	180	95.0	36.2	15.2	3.2	40.4	2.05	-	100
	280	93.4	44.2	12.7	3.7	32.8	2.11	2.4	100
	280	98.3	1.0	20.5	18.9	57.9	1.85	1.8	100
2	180	-	-	-	-	-	1.85	-	100
	280	56.3	0.1	12.9	6.9	36.5	1.94	1.3	100
3	180	-	-	-	-	-	1.90	-	100
	280	46.5	0.1	11.2	6.6	28.5	1.96	1.1	100
4	180	99.0	6.3	27.3	13.2	52.3	1.88	-	98
	280	98.3	9.9	25.7	12.4	50.3	1.92	1.5	80

QI: Quinoline Insoluble; QS-BI: Quinoline Soluble-Benzene Insoluble;

BS-AcI: Benzene Soluble-Acetone Insoluble; AcS: Acetone Soluble.

応後のピッチ中の側鎖炭素、架橋炭素、ナフテン炭素の割合と軟化点の関係を示した。基準とした加圧窒素ブローイング反応(Run2)では軟化点、組成等の変化は認められなかったが、化学構造は反応により変化し、原料ピッチに比べ側鎖炭素、架橋炭素は減少、ナフテン炭素は増加した。架橋炭素が反応により減少していることから、Run2の反応温度(330℃)で既に多環芳香族化合物間の架橋構造の開裂等の熱分解反応が進行しているものと考えられる。より高い温度で窒素ブローイング反応した場合(Run5)、架橋炭素はRun2よりもさらに減少したが、側鎖炭素およびナフテン炭素はRun2の場合とは逆にそれぞれ増加および減少した。反応温度の上昇によりピッチの反応機構がどの様に変化したのかは現在のところ明かではないが、反応後QI、QS-BIの重質成分が増加していることから、Run5の反応温度(430℃)では熱分解反応に加えて重縮合、脱水素、水素移行等の炭化反応が起こっており、生成ピッチの構造が変化したものと考えられる。常圧または減圧下で窒素ブローイングした場合(Run3, 4)、側鎖炭素、ナフテン炭素はRun2に比べ僅かに減少するのみであるが、架橋炭素は軟化点の上昇に伴い大幅に増加した。Run3, 4は反応温度がRun2と同じであることから、反応機構に大きな相違があるとは考えられない。また、Run3, 4では反応後のピッチ全体の収率および各成分の収率が大きく減少していることから、反応後のピッチの性状および構造の変化は主として蒸留の

効果によるものと考えられる。コールタールピッチ分子は一般にアルキル側鎖やナフテン環構造を有する多環芳香族化合物が単独または数個架橋した形で存在するものと考えられる。常圧および減圧窒素ブローイング反応では架橋構造の少ない低沸点化合物や熱分解により生成した化合物が蒸留効果により速やかに系外に留出するため、結果としてピッチ中の架橋炭素の割合が増加したものと推察される。エアブローイング反応では側鎖炭素、架橋炭素、ナフテン炭素の全てが軟化点の上昇にともない減少していることから、エアブローイング反応による軟化点の上昇は脂肪族構造の脱離を伴い進行しているものと推察される。

以上の結果より、エアブローイング反応および常圧、減圧窒素ブローイング反応は酸素および蒸留の効果により共にピッチの軟化点を上昇させるが、両者の反応機構は大きく異なっており常圧、減圧窒素ブローイング反応では反応後のピッチの架橋炭素は増大するが、エアブローイング反応では逆に減少することが明らかとなった。また、基準とした加圧窒素ブローイング反応および高温加圧窒素ブローイング反応によっても架橋炭素は減少するが、軟化点の上昇には寄与しないことが明らかとなった。

### 3.3 分子の運動性の変化

固体<sup>1</sup>H-NMRスペクトルより求めたスピナー格子緩和時間(T<sub>1</sub>)と軟化点の関係をFig.3に示した。また、ESRスペクトルのピーク間ライン幅と軟化点の関係をFig.4に、

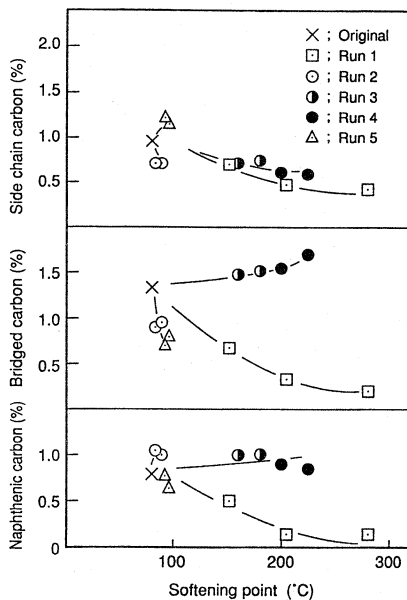


Fig.2 The variation of chemical structure of pitches with softening point.

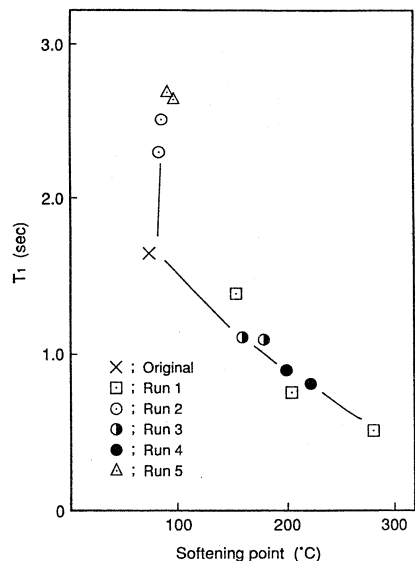


Fig.3 The variation of proton spin-lattice relaxation time (T<sub>1</sub>) of pitches with softening point.

ESR スペクトルのピーク強度が極大となるマイクロ波出力 ( $P_{max}$ ) と軟化点の関係を Fig.5 にそれぞれ示した。 $T_1$  は水素原子を含む分子の運動性を表すパラメータであり、その増加は分子の運動性の増大を示す<sup>7-11)</sup>。ESR スペクトルのピーク間ライン幅 ( $\Delta H_{msl}$ ) は電子スピンを含む

分子の運動性を表すパラメータであり、ライン幅を支配する要因としては電子スピン同志、または電子スピンと水素の核スピンの双極子相互作用、スピンスピン相互作用、電子スピンの交換による相互作用等が上げられる<sup>12-19)</sup>。ピッチ等の多環芳香族化合物の場合、ライン幅の減少は水素原子の減少による双極子相互作用の減少、多環芳香族分子内および分子間でのスピン交換による相互作用の結果と考えられている。 $P_{max}$  もピーク間ライン幅と同様に電子スピンを含む分子の運動性を表すパラメータであり、分子の運動性が増大した場合、 $P_{max}$  は減少する。また、ピッチ等の混合物の場合には  $P_{max}$  は測定しているスピン系の均一性 (Homogeneity) の度合いを示すパラメータでもあり<sup>17,18)</sup>、スピン系がより不均一なものに変化すると  $P_{max}$  は増加し、最終的には飽和挙動を示さなくなる。

今回基準とした加圧窒素ブローイング反応 (Run2) では反応後のピッチの  $T_1$  は原料に比べ増加したが、 $\Delta H_{msl}$  および  $P_{max}$  は大きな変化を示さなかった。 $T_1$  の増加は熱分解等によりピッチ分子が低分子化しその運動性が増加した結果と考えられ、 $\Delta H_{msl}$  が大きく変化していないことから芳香族環構造は変化していないものと推察される。高温加圧窒素ブローイング反応 (Run5) の場合、熱の効果により  $T_1$  は Run2 よりも僅かに増加したが、 $\Delta H_{msl}$  は大きく減少し、 $P_{max}$  は著しく増加した。 $P_{max}$  の値は分子の運動性が増加しているにもかかわらず増加しており、これはピッチ中のスピン系が不均一な状態へと変化したことを示している。反応後のピッチ中に異方性組織が発生していることから、このスピン系の変化は反応によりピッチ中に生成した多環芳香族分子が一定の配向性を有する分子集団を形成した結果と考えられる。この結果から  $\Delta H_{msl}$  の減少は芳香族環構造の発達を示すものと考えられ、反応により QI 等の重質成分が生成した結果と一致する。

常圧および減圧窒素ブローイング反応 (Run3, 4) では軟化点の上昇にともない  $T_1$  は減少した。これは、ピッチ中に本来含まれる低沸点成分や熱分解により生成した低沸点成分が蒸留の効果により系外に留出し、運動性の低い成分が系内に残留した結果と考えられる。 $\Delta H_{msl}$  は Run2 と比較して僅かに増加する程度であり、本反応では Run2 と同様に芳香族環構造は変化していないものと考えられる。また、 $P_{max}$  の値は軟化点上昇により増加した。この  $P_{max}$  の増加は  $\Delta H_{msl}$  の変化より芳香族環の発達が認められないこと、3.2 で述べたように軟化点の上昇にともない架橋炭素が増加することから、スピン系の均一性の低下によるものではなく分子の運動性の低下によるものと推察される。エアブローイング反応 (Run1) の場

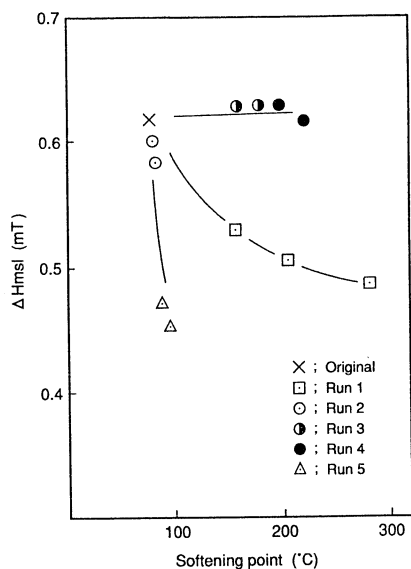


Fig.4 The variation of peak-to-peak line-width ( $\Delta H_{msl}$ ) of pitches with softening point.

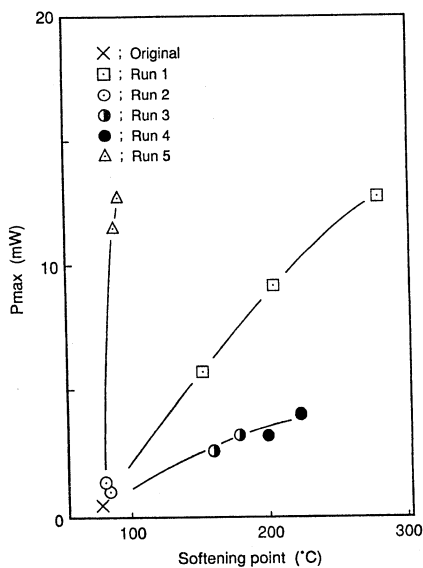


Fig.5 The variation of  $P_{max}$  of pitches with softening point.

合、 $T_1$  は軟化点の上昇にともない急速に減少した。また、 $\Delta H_{msl}$  および  $P_{max}$  の値はRun5の場合と同程度まで減少および増加した。しかし、反応後のピッチ中に異方性組織の発達には認められないことから、Run1の $\Delta H_{msl}$  および  $P_{max}$  の変化はRun5とは異なった機構で進行するものと考えられる。先に述べたように $\Delta H_{msl}$  は芳香族環構造の発達だけではなく水素原子の減少によっても減少する。Run1の場合、Fig.2に示したように脂肪族構造が急速に減少しており、Table 2に示したC/H原子比の値もRun5に比べ大きくくなっていることから、 $\Delta H_{msl}$  の減少は水素原子の減少の影響を強く受けているものと推察される。 $P_{max}$  の変化にはRun3, 4の場合と同じく分子の運動性の低下による影響も含まれていると考えられ、スピン系の不均一化による $P_{max}$  の増加はRun5よりも小さいものと考えられる。以上で述べてきたようにエアープローイング反応では、芳香族環構造を発達させることなしに、脂肪族構造を減少させるという一見矛盾した変化が進行している。このような構造変化を可能とする反応としては芳香族間のビフェニル結合の生成が考えられる。エアープローイング反応では酸素の効果により脂肪族構造が脱離するとともに芳香族化合物間のビフェニル結合の生成による高分子化が進行し、その結果として異方性組織を発生させること無しに軟化点を速やかに上昇するものと推察される。

#### 4. 結 論

エアープローイング反応における酸素、熱および蒸留の効果によるピッチ性状および構造変化の特徴を把握することにより以下のことが明らかになった。

##### 1) 酸素の効果

他の効果と比較してピッチの急激な軟化点上昇を引き起こすことが確認できた。ESR, NMR スペクトル測定の結果より、エアープローイング反応においては主として、酸素による脂肪族構造の脱離と、芳香族間のビフェニル結合の生成等により反応が進行するため、異方性組織を発達させることなく速やかに軟化点が上昇するものと考えられる。

##### 2) 熱の効果

熱の効果は芳香族環構造の発達による異方性組織の生成に対して顕著であり、軟化点の上昇には有効ではないことが確認された。

##### 3) 蒸留の効果

蒸留の効果は低沸点化合物および熱分解生成物の系外への留出であり、軟化点上昇には効果があるが収率が著しく低下する。反応生成物は架橋炭素により重合した分子構造を有するため芳香族環構造の発達が押さえられており、より等方的な組織のピッチの生成が可能である。

#### 文 献

- 1) J. B. Barr and I. C. Lewis, *Carbon* **16** (1978) 439-444.
- 2) 崔在薫, 熊谷治夫, 横山 晋, 真田雄三, 第19回炭素材料学会年会, 京都 (1992), 1B01.
- 3) 松村雄次, 石油学会誌 **30** (1987) 291-299.
- 4) F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Page and W. Matreyek, *J. Polymer Sci.* **XVI** (1955) 101-120.
- 5) 澤真理子, 西澤 節, 高橋知二, 小松信行, 嶋崎勝乗, 第13回炭素材料学会年会, 筑波 (1986), 1A02.
- 6) 山口千春, 水取重司, 馬場澄子, 熊谷治夫, 真田雄三, *アロマティックス* **44** (1992) 17-23.
- 7) 横野哲朗, *燃料協会誌* **64** (1985) 885-895.
- 8) T. Yokono and Y. Sanada, *Fuel* **57** (1978) 334-336.
- 9) K. Miyazawa, T. Yokono, Y. Sanada and H. Marsh, *Fuel* **58** (1979) 691-692.
- 10) T. Yokono, K. Miyazawa, Y. Sanada and H. Marsh, *Fuel* **58** (1979) 896-897.
- 11) 横野哲朗, 野村安夫, 小沢 広, 真田雄三, *石油学会誌* **26** (1983) 293-297.
- 12) 金子友彦, 横野哲朗, 真田雄三, *炭素* **1991** [No. 149] 225-230.
- 13) 坂輪光弘, *燃料協会誌* **64** (1985) 897-910.
- 14) 豊田貞治, *資源技術試験所報告* **74** (1964) 35-45.
- 15) 相馬純吉, *燃料協会誌* **48** (1969) 274-285.
- 16) T. Kaneko, L. E. Henao, T. Yokono, T. Ehara and Y. Sanada, *J. Mat. Sci. Letters* **9** (1990) 351-352.
- 17) L. S. Singer, I. C. Lewis, D. M. Riffle and D. C. Doetschman, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 2408-2415.
- 18) D. C. Doetschman, D. Mustafi and L. S. Singer, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 3663-3669.
- 19) A. Jeunet, B. Nickel and A. Rassat, *Fuel* **68** (1989) 883-889.