

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-162585

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月23日

C 10 C 3/04
D 01 F 9/14

6692-4H
6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 水素化処理ピッチの製造方法

⑯ 特 願 昭60-2879

⑰ 出 願 昭60(1985)1月11日

- ⑱ 発 明 者 広 瀬 志 郎 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
- ⑲ 発 明 者 坪 田 英 一 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
- ⑳ 発 明 者 金 城 庸 夫 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
- ㉑ 発 明 者 中 井 進 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
- ㉒ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
- ㉓ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 水素化処理ピッチの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 石炭系および石油系ピッチを水素供与性溶剤で熱処理することによつて水素化処理ピッチを製造する方法において、熱処理後の水素化ピッチと溶剤の混合物を気液分離し、気相側に設置した溶剤水添塔により溶剤を水添して溶剤の水素供与性を維持することを特徴とする水素化処理ピッチの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は炭素繊維、炭素セラミックス、ニードルコークス等の炭素材原料として好適な水素化処理されたピッチ(石炭系、石油系)を製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

炭素繊維などの炭素材原料として好適な水素化処理されたピッチ(石炭系、石油系)を製造する方法として、(1)原料ピッチを水素供与性溶剤(T

HQ、テトラリン、水素化アントラセン油、水素化石炭液化油など)と熱処理するか、または水素の存在下で熱処理することによつて得る方法(特開昭58-214531号)、および(2)原料ピッチをCo-Mo系触媒またはFe系触媒、および溶剤の存在下で水素ガスにより高温、高圧下で水添する方法(特開昭59-124988号)がある。前者の方法(1)は水素供与性を維持するために系外からたえず高価な水素供与性溶剤を補給するか、または原料ピッチを熱処理し、水素化する装置とは別に、未反応の水素供与性溶剤および反応後の水素供与性を失つた溶剤を回収し、これをCo-Mo系またはFe系触媒などの存在下で水素により水素化し、再び水素供与性溶剤とする装置が必要である。また、後者の方法(2)においてピッチのような物質を水素化する場合には固定床、沸騰床などのいずれの場合でも触媒表面への炭素析出が著しく、触媒活性の維持が困難になる。また、触媒がピッチ中に混入し、この触媒を濾過、遠心分離法などによつて除去することは可能であるが、し

かし工業的には困難である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは上述する問題点に着目し、ピッチを水素供与性溶剤で水素の存在下において熱処理した後に水素化ピッチと溶剤(未反応水素供与性溶剤、熱処理時にピッチより副生する副生油の溶剤および水素供与性を失った溶剤)との混合物を気液分離し、気相側に設置したCo-Mo系触媒またはFe系触媒などを充填した溶剤水添塔においてピッチの熱処理水素化時の圧力および温度を有効に利用しながら、気相側に分離する溶剤を水素化することによつて水素化処理用の溶剤の水素供与性が維持できる優れた水素化処理ピッチの製造方法を達成することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記目的を達成するために幾多の研究の結果、原料ピッチを水素供与性溶剤で水素の存在下10~200 kg/cm²および300~450℃程度で熱処理して生成する水素化ピッチ-溶剤混合物を気液分離により気相側に分離された溶剤

溶剤の水素供与性を維持することを特徴とする。更に詳しく云えば、本発明は熱処理および水素化処理して生成した水素化ピッチおよび溶剤の混合物を気液分離して液相側に水素化ピッチを分離し、気相側に溶剤を分離し、この気相の溶剤のみを溶剤水添塔で水素化することによつて水素供与性の減少した溶剤を水素供与性の増加した溶剤に転化することによつて水素化処理ピッチの製造プロセスにおいて溶剤の水素供与性を維持することである。

一般に、テトラリンを主体とした水素化溶剤はピッチを熱処理および水素化すると水素供与性を有するテトラリンは減少し、水素供与性のないナフタリンが増加する。しかしながら、本発明の方法において上記熱処理および水素化された原料水素化ピッチ混合物中の水素供与性の減少した溶剤のみを水素化処理することにより表1に示すように水素供与性のないナフタリンが水素化反応によりテトラリンに還元され、ナフタリンが減少し、テトラリンが増加することを確めた。

を気相側に設置した溶剤水添塔で水素化することによつて、(1)水素供与性を維持するために系外から水素供与性溶剤を補給する必要がなくなり、(2)原料ピッチを水素の存在下で熱処理するのに用いられた圧力(10~200 kg/cm²)および温度(300~450℃)を有効に利用して溶剤を気相にて水素化でき(通常、溶剤水添に必要な圧力および温度はピッチの水素の存在下で熱処理する条件と同等程度か、またはそれ以下で良い)、および(3)ピッチ自体を触媒の存在下で水素化する必要がないために、ピッチが水素化される場合に生ずる触媒表面への炭素析出、触媒活性の維持の困難性およびピッチ中への触媒混入による触媒の除去の困難性を解消した優れた水素化処理ピッチの製造方法を開発し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は石炭系および石油系ピッチを水素供与性溶剤で熱処理することによつて水素化処理ピッチを製造する方法において、熱処理後の水素化ピッチと溶剤の混合物を気液分離し、気相側に設置した溶剤水添塔により溶剤を水素化し、

表 1

原料水素化ピッチの成分	溶剤水添塔入		溶剤水添塔出		
	%	量(kg/日)	%	量(kg/日)	
デカリン	3.1	564	5.0	899	
テトラリン	60	10,800	49.7	8,948	
ナフタリン	1.5	276	9.8	1,761	
沸点(°C)	~375	6.3	1,140	6.3	1,140
	~527	9.5	1,710	9.5	1,710
	525℃以上	19.5	3,510	19.5	3,556
合計					
H ₂		3,094 NM ³ /H			

次に、本発明の水素化処理ピッチの製造方法を第1図に示す原料ピッチを水素供与性溶剤で水素の存在下において熱処理して水素化処理ピッチを製造する代表的な1例のフローシートに基づいて説明する。

先づ、原料ピッチ1と水素供与性溶剤2(例えば、テトラリン、水素化アントラセン油、水素化

石炭液化油など)を約1:2の重量比率で混合タンク3に供給して混合し、原料ピッチ-溶剤混合物を原料チャージポンプ4によつて10~200 kg/cm²に昇圧して加熱炉7に送る。この加熱炉7に導入する前に反応用水素5を混合物に加える。この混合物は加熱炉7において300~450℃に加熱し、加熱された原料ピッチ混合物を原料ピッチ水添塔8に送り、こゝで原料ピッチは10~200 kg/cm²および300~450℃で水素化する。

次いで、原料水添塔8からの水素化ピッチ、溶剤(水素供与性を失つた溶剤、水素供与性の残留する溶剤および原料ピッチより副生した油)、水素などの気体を含む反応混合物を本発明の方法によつて高压気液分離器9に導入して原料ピッチ水添塔8とはほぼ同じ圧力および温度条件の気液平衡下で気液分離する。この場合、液相側に全量の水素化ピッチおよび少量の上記溶剤が分離され、気相側に大部分の上記溶剤および水素などの気体が分離される。

に反応用として再使用するために補給水素として反応用水素5に循環する。タンク13の底部から出る水素供与性溶剤15は分離器17の頂部からの気相(溶剤)18と混合して蒸留塔20に導入し、こゝで塔底から水素供与性溶剤22および塔頂から副生溶剤21を分離し、塔底からの水素供与性溶剤22は原料ピッチ1との混合用水素供与性溶剤2として再使用する。

(発明の効果)

上述するように本発明の方法を実施することによつて、高価な水素供与性溶剤を系外から補給する必要がないばかりか、別の溶剤水添用の装置も不要とすることができた。更に、本発明においては原料水素化ピッチ反応混合物のうち水素供与性の減少した溶剤を水素化して水素供与性の高められた溶剤に転化するために、従来法におけるようにピッチを触媒の存在下で直接水素化する必要がなく、この結果ピッチの直接水素化における触媒表面への炭素析出、触媒活性の維持困難性およびピッチ中への触媒混入による触媒除去の困難性を

本発明の方法においては高压分離器9の頂部から出る上記気相(水素供与性の減少した溶剤)を溶剤水添塔11に送り、こゝで気相を触媒(例えばCo-Mo系、Fe系、Ni-Mo系などの存在で原料ピッチ水添塔9におけるとはほぼ同じ圧力(10~200 kg)および同じ温度(300~480℃)を有効に利用し、かつ気相を塔11に導入する前に反応用水素6を加えて温度を調整しながら水素化して気相に含まれている水素供与性の減少した溶剤を水素供与性を高めた溶剤に転化する。一方、高压気液分離器9で分離された液相16は分離器9の底部から引続き他の低压気液分離器17に送り、こゝで分離器17の底部から液相として水素化処理ピッチ19を取出し、頂部から気相として溶剤18を分離する。

更に、上記溶剤水添塔11の塔頂から出る溶剤水添後気相(水素供与性の増加した溶剤)10'は凝縮器12に送り、冷却した後コンデンセータタンク13に送つて気液分離する。気相側からの排気ガス14は、不純物除去などの処理した後、更

解消することができた。

(実施例)

表2に示す成分のコールタールピッチ1重量部に対してテトラリンを主体とした表3に示す成分の水素化溶剤2重量部を混合し、この混合物を加熱炉7において50 kg/cm²および430℃で加熱し、次いで原料ピッチ水添塔8において30分間にわたり水素化して原料水素化ピッチを得た。

表 2

成分	%	量(kg/日)
沸点 ~375℃	13	780
~525℃	28.5	1,710
525℃以上	58.5	3,510
合計	100	6,000

表 3

成分	%	量 (kg/日)
デカリン	4.7	564
テトラリン	90	10,800
ナフタリン	2.3	276
沸点 ~ 375°C	3	360
合計	100	12,000

かようにして得た原料水素化ピッチを高压気液分離器 9 において 50 kg/cm² および 400°C で気液分離し、気相側の水素供与性の減少した溶剤 10 を Co-Mo 系触媒を充填した固定床の溶剤水添塔 11 において水素化して表 4 に示す水素供与性の増加した溶剤水添後気相 10' を得た。

表 4

成分	高压気液器分離気相		高压気液分離器、水添後気相	
	%	量 (kg/日)	%	量 (kg/日)
デカリン	7.3	848	8.8	1,021
テトラリン	70.4	8,119	80.0	9,274
ナフタリン	13.7	1,576	2.5	295
沸点 ~ 375°C	5.7	665	5.7	665
~ 525°C	2.9	331	2.9	331
合計		11,539		11,586
H ₂		3,094 NM ³ /H		

上記表 4 から、水素供与性のテトラリンが水添後気相において著しく増加していることがわかる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の方法の代表例を実施するフローシートである。

- 1 … 原料ピッチ
- 2 … 水素供与性溶剤
- 3 … 混合タンク
- 4 … 原料チャージポンプ

- 5 … 反应用水素
- 6 … 加熟炉
- 7 … 加熟炉
- 8 … 原料ピッチ水添塔
- 9 … 高压気液分離器
- 10 … 高压気液分離気相
- 10' … 高压気液分離水添後気相
- 11 … 溶剤水添塔
- 12 … 凝縮器
- 13 … コンデンセートタンク
- 14 … 排気ガス
- 15 … 水素供与性溶剤
- 16 … 高压気液分離液相
- 17 … 低压気液分離器
- 18 … 低压気液分離器気相
- 19 … 水素化ピッチ
- 20 … 蒸留塔
- 21 … 副生溶剤
- 22 … 水素供与性溶剤

第 1 図

