

# ディレードコーカーによる重質油の分解とニードルコークスの生産

製造部プロセス技術グループ おおやま たかし  
大山 隆



## 1. はじめに

エネルギー供給構造高度化法 (高度化法) 第 3 次告示ならびに国際海事機関 (International Maritime Organization: IMO) による船舶用燃料の規制強化により、重質油の分解が重要視されている<sup>1)</sup>。さらに、電気自動車の普及により、高性能な電池が不可欠となっており、そのための高品質な電極用炭素材の需要増加が見込まれている。

世界的に ESG (Environmental (環境)、Social (社会)、Governance (企業統治)) 経営が重要視される中、重質油の分解と同時に付加価値が高い炭素材を生産すれば、地球環境対策に貢献しながら製油所の競争力が高くなる (図 1)。本稿では、その代表的な例としてディレードコーカーによる重質油の分解と高付加価値炭素材であるニードルコークスの生産について概説する。

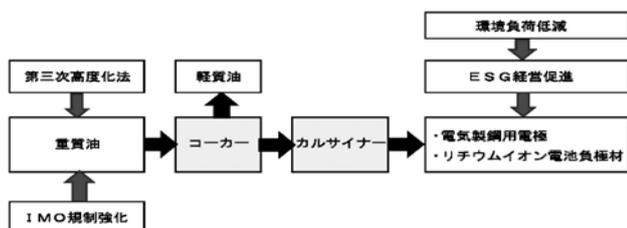


図 1 ニードルコークス生産の役割

## 2. ディレードコーカーとは

ディレードコーカーは、高温、低圧下で触媒を使用せずに重質油を熱分解し、分解ガス、分解油、コークスを製造するプロセスである。一般的に重質油の処理は、水素添加型、炭素除去型、ガス化型の 3 つのタイプに大別されるが、本プロセスは典型的な炭素除去型であり、世界の重質油処理の 3 割程度を占めている<sup>2)</sup>。日本国内では数少ないものの、本プロセスは世界的に使用されている主流の重質油処理プロセスである。本プロセスの長所は、脱硫装置や接触分解装置のように高価な触媒を使用しないことに加え、原料油中の金属分や残留炭素分に対する制限が少なく、世界中の多くの重質油の処理ができることである。近年、重質または金属分を多量に含む安価な原

油が使用され、それらの原油から得られる減圧残渣油を分解処理することによって製油所の競争力が強化されている。半面、短所は化学反応がラジカル反応であるため、分解生成物が不飽和分 (オレフィン) を多く含み、水素化処理などの二次処理が必要であること、また生成するコークスの価値が用途によって大きく異なることである。

本プロセスの運転方法は、分解油をより多く生産することを目的とする場合と、付加価値が高い炭素材の生産を目的とする場合で異なる。前者は付加価値が低い燃料である高硫黄分のコークスを副生するため、できるだけコークスの収率が低くなるように運転条件が設定される。しかし、近年コークスボイラーを用いて発電と組み合わせる方法が採用され、競争力が大きく向上している。一方後者は、付加価値が高い炭素材を生産するために、コークス収率ができるだけ高くなるように運転条件が設定される。特徴は、製油所で最も重要な分解装置である流動接触分解装置 (Fluid Catalytic Cracking: FCC) の残渣油を主原料にすることで、年々需要が減少する重油製品を分解すると同時に、高付加価値な炭素材を生産するという価値連鎖をもつことである。ここで製造されるコークスの中で、図 2 に示すように針状を呈するものは、ニードルコークスと呼ばれている。



図 2 ニードルコークスの外観

## 3. ニードルコークスの結晶構造と生成機構

図 3 に、各種炭素材の結晶構造と用途を示した<sup>3)</sup>。工業的に生産、使用されている炭素材は、ダイヤモンドを除きほとんどが芳香族環の集合体であり、芳香族環の環数と配列によって製品の特徴や用途が異なっている。

形成過程において多くの芳香族環が同一平面上に発達したものが黒鉛で、人造黒鉛材料や電池の負極材として使用される。近年注目されているグラフェンは、黒鉛シートを剥がしたものであり、飛行機や自動車などに使用され

ている炭素繊維は、黒鉛結晶に似た芳香族環の集合体が繊維状に発達したものである。このような数多くの炭素材の中で、ディレドコーカーで生産されるニードルコークスは、多くの芳香族環が同一平面上に重縮合した構造であり、3000℃で焼成すると黒鉛結晶になるものである。

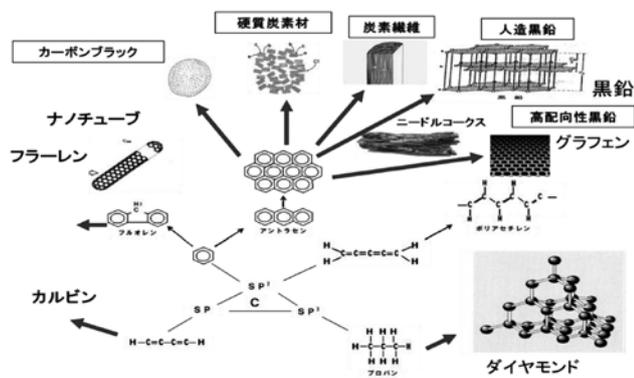


図3 各種炭素材の結晶構造と用途

筆者らは、実験室で各種重質油を炭化し調製したニードルコークスを観察し、中間生成物と炭化過程でのガス発生状況を解析することによって、図4に示すニードルコークスの生成機構を提案した<sup>4)~7)</sup>。原料油である重質油を加熱していくと熱分解と同時に重縮合反応が起こり、液晶の一種であるメソフェーズ球晶が発現し、バルクメソフェーズへと成長する。その後適度なガス流が得られれば、一軸配向したニードルコークスが得られる。このガス流は、分解ガスに起因し、原料の選択と反応条件の設定により制御が可能である。

図5に、ディレドコーカーから切り出した生コークスを3000℃まで焼成し、黒鉛結晶に成長するイメージをH. Marshらのモデルを用いて示した<sup>8)</sup>。生コークスの状態では、芳香族環の環数と配列はバラバラであるが、焼成する過程で徐々に芳香族環が同一平面上に成長することが表現されている。黒鉛は熱に強く、高強度で熱膨張が小さい。さらに結晶構造から熱伝導性と電気伝導性が良い特徴があり、各種電極材や電池材に使用されている。一方で、芳香族環数と配列を制御することでいろいろな炭素材に使用されている。黒鉛結晶の環数と配列は、ニードルコークスと黒鉛電極の結晶構造に大きく影響するので、ディレドコーカーの原料油の化学構造から黒鉛結晶の状態まで、一貫した品質コントロールが製油所の競争力に影響する。

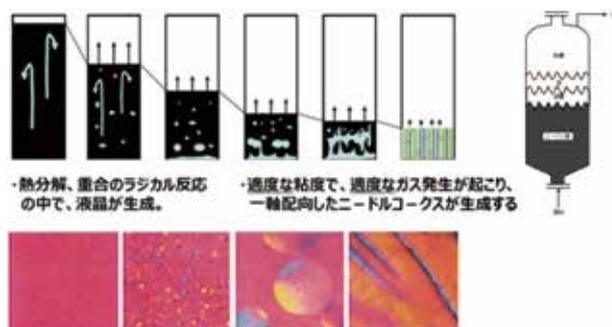


図4 ニードルコークスの生成機構

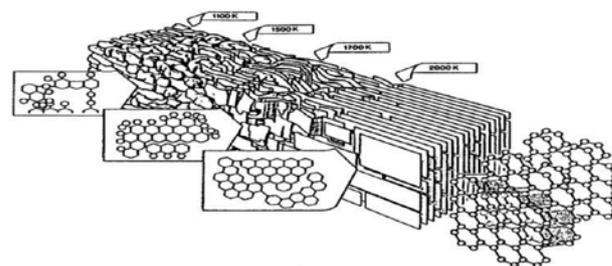


図5 ニードルコークスの結晶成長

#### 4. ニードルコークスの用途

ニードルコークスの主な用途は電気製鋼用黒鉛電極の骨材であるが、近年は電気自動車用リチウムイオン二次電池用炭素材として注目されている。鉄鋼の生産方法は、鉄鉱石を原料にした高炉法と鉄スクラップを原料にした電炉法に大別される。電炉法は、黒鉛電極に通電して電極先端でアーク放電を行い、鉄スクラップを熔融することで鉄鋼を生産する方法で、高炉法に比べ二酸化炭素排出量が少なく、エネルギー消費量が少ないという利点に加え資源の再利用という観点からESG経営にミートし、世界的に増加する傾向にある。特に、二酸化炭素排出量削減に苦慮している国では、高炉法から電炉法へのシフトが期待されている。

黒鉛電極の製造過程では、ニードルコークスを所定の粒度で配合し、バインダーピッチと混合後、押し出し成型、焼成、黒鉛化が行われる<sup>9)</sup>。黒鉛化過程において、エネルギー節約のために高速昇温による黒鉛化時間の短縮が図られているが、この高速昇温により電極が膨張するため、電極の破損や密度の低下が問題になる。電気炉操業と電極品質の両面から黒鉛電極に要求される品質は、品質の安定性に加え、低い熱膨張率、低い電気抵抗、高い耐熱衝撃性、高い強度であり、ニードルコークスへの要求性能と一致する(図6)。

一方、地球環境問題への対応から電気自動車の普及が予想され、リチウムイオン二次電池の増産が期待されているが、電池材料の不足、特に負極材の不足が懸念されている。現在負極材は、主に天然黒鉛等が使用されているが、

ニードルコークスを高温処理した人造黒鉛の生産が負極材不足を補い、電気自動車の普及に貢献することが期待されている。

図7に、リチウムイオン二次電池の動作原理を示した<sup>10)</sup>。この電池の負極では、黒鉛の層間をリチウムイオンが出入りするため、同一平面上に芳香族環が発達したニードルコークスを原料とした黒鉛結晶の構造が電池性能に大きく影響する。

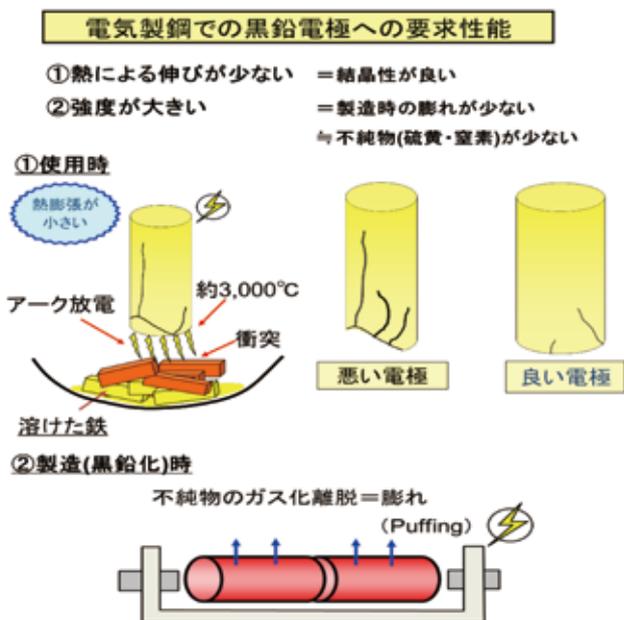


図6 電気製鋼での黒鉛電極への要求性能

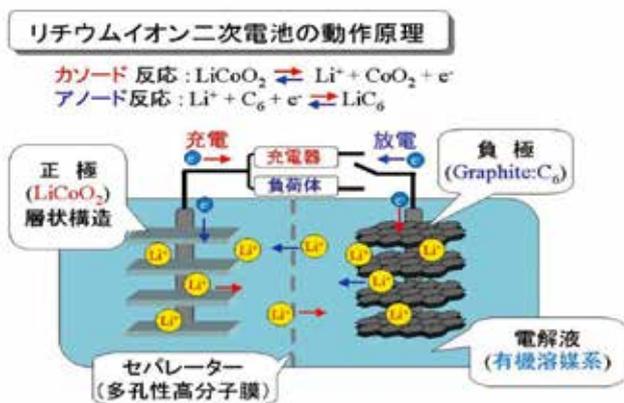


図7 リチウムイオン二次電池の作動原理

5. おわりに

高度化法第3次告示やIMO規制強化により重質油の分解が重要になるが、分解と同時に需要が増加する電気や高付加価値な炭素材を生産すれば製油所の競争力は高くなる。一方、原料油とコーキング反応を制御すれば、いろいろな結晶構造を持つ炭素材を生産することができる。今後、

環境対策が重要視される中、重質油からいろいろな高付加価値な炭素材が生産されることが期待されている。

— 引用文献 —

- 1) 橘川武郎; ペトロテック, 41, (4), 258 (2018).
- 2) 永松茂樹, 阿部純; ペトロテック, 29, (11), 836 (2006).
- 3) 炭素材料学会編; “新・炭素材料入門”, 8 (1996) リアライズ社
- 4) Mochida, I., Fei, Y. Q., Oyama, T.; *Oil & Gas Journal*, 86, (18), 73 (1988).
- 5) Mochida, I., Fujimoto, K., Oyama, T.; “Chemistry and Physics of Carbon”, vol. 24, 111 (1994) Marcel Dekker.
- 6) 田野保, 中西和久, 大山隆; 炭素, 239, 180 (2009).
- 7) 川地浩史, 大山隆; ペトロテック, 36, (8), 590 (2013).
- 8) Marsh, H., Griffiths, J.; International Symposium on Carbon: Extended Abstract, 81 (1982) Kagaku Gijutsu-sha.
- 9) 中野進, 大山隆; ペトロテック, 31, (1), 57, (2008).
- 10) 炭素材料学会編; “新・炭素材料入門”, 208 (1996) リアライズ社.