

鉄づくりの副産物を 炭素材と化学品原料に 変える石炭化学

コールタール 蒸留・製品化技術 (下)

新日鉄化学グループの(株)シーケムでは、製鉄プロセスにおいて鉄鉱石の還元剤を製造するコールクス炉から産出される副産物のコールタールを原料に、さまざまな産業分野の基礎素材となる炭素材や化学品を製造し市場に供給している。後編となる今号では、化合物の優れた精密分離精製技術をベースに多彩な製品を提供する同社の取り組みと、技術開発力の高さを示すいくつかの製品事例を紹介する。

※本企画では2010年4月号から数回にわたり、長年、製鉄事業が培ってきた経験と技術を基盤に成長・発展を遂げるグループ各社の保有技術にスポットを当てて、その原点と技術開発の最先端を紹介しています。

コールタールの 付加価値を高める 多彩な製品展開力

コールクス炉から産出したコールタール(タールソース)は、重質分である軟ピッチと軽質分であるナフタリン油などに大別される(図1)。

軟ピッチは電炉で使用される人造黒鉛電極や半導体、太陽電池、原子炉などの製造に欠かせない特殊炭素材の原料となるピッチコークスや電極の粘結材、含浸材となるピッチ類として利用される。また、含浸ピッチは電極以外の用途として炭素繊維の原料としても活用されている。さらに、重

質分から副生するカーボンブラック原料油は自動車のタイヤ補強材として活用されている。

一方、ナフタリン油は無水フタル酸やナフタリン類などの化学品に精製され、無水フタル酸は汎用樹脂の可塑剤や塗料などに、国内最大の生産量を誇るナフタリン類はコンクリート減水剤や染料中間物、防腐剤などに使用されている。また、精密分離精製したタールフェインは香料・医薬・農業や電子材料に利用されるなど、多彩な製品群がさまざまな産業分野で活躍している。

シーケムは国内市場50%以上、世界トップレベルの約70万tの豊富なタールソースをもとに、グループ企業の新日本テクノカー

ボン(株)、新日化カーボン(株)とカーボンワールドを形成、炭素材材料研究所を中核とした研究・開発・事業戦略を共有し、国内最大・世界有数のコールケミカル事業を展開している。

結晶方向を制御して 用途に合った 材料特性をつくり込む

シーケムの主力製品である高品位ピッチコークスには、結晶組織が縦方向にそろった「ニードル(針)状」と、結晶方向がランダムな「アモルファス状」の2つのタイプがある(写真1)。ニードルコークスは電炉用人工黒鉛電極の原料

になり、アモルファスコークスは半導体製造用つぼ(※1)の部材など特殊炭素製品の原料として使われている(写真2)。共に高温熔融状態あるいは微粒子のピッチが粘結材・含浸材として成形性を向上させ、焼成後の微細孔に浸透することで強度・品質を高めている。

ニードルコークスは前号でも紹介したとおり、ダイスの原理で押し出して一方方向に絞り込み結晶方向を揃える。一方、アモルファスはコークスを粉砕後、ピッチと混ぜて微粒子にし、ゴム製の容器型(ラバー)に装入して、等方向の圧力をかける冷間静水圧プレス(CIP/Cold Isostatic Press)で結晶方向をランダム(全方位)に制御しながら成形する(図2)。

1 コールタール(タールソース)製品供給体制

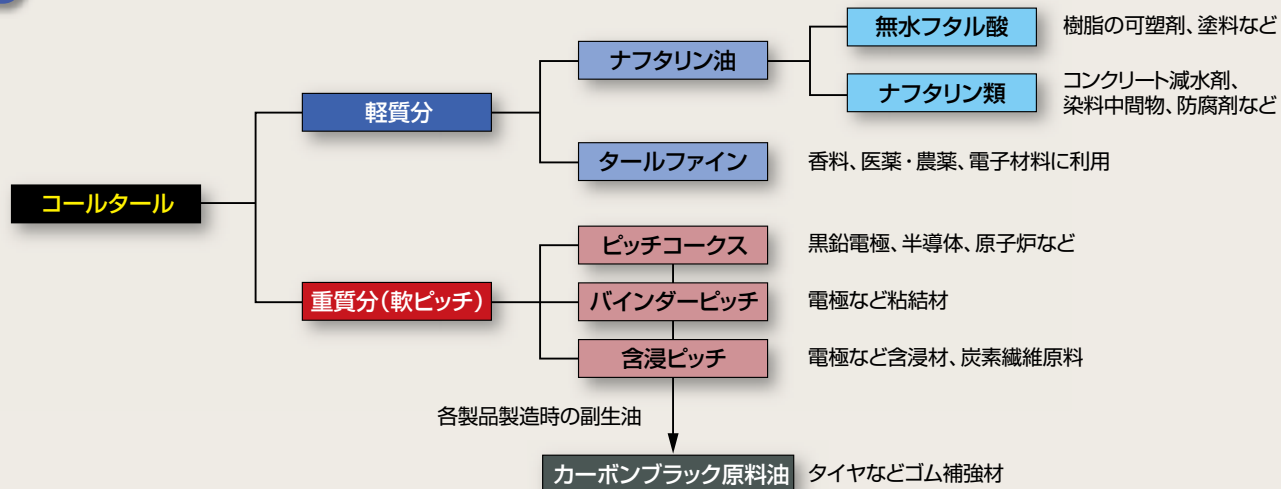


写真 1 ニードルとアモルファス

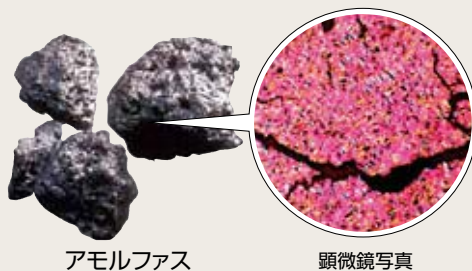
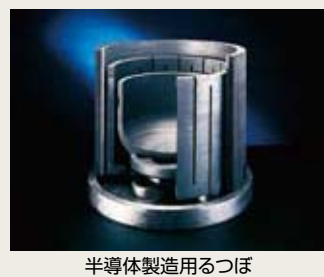
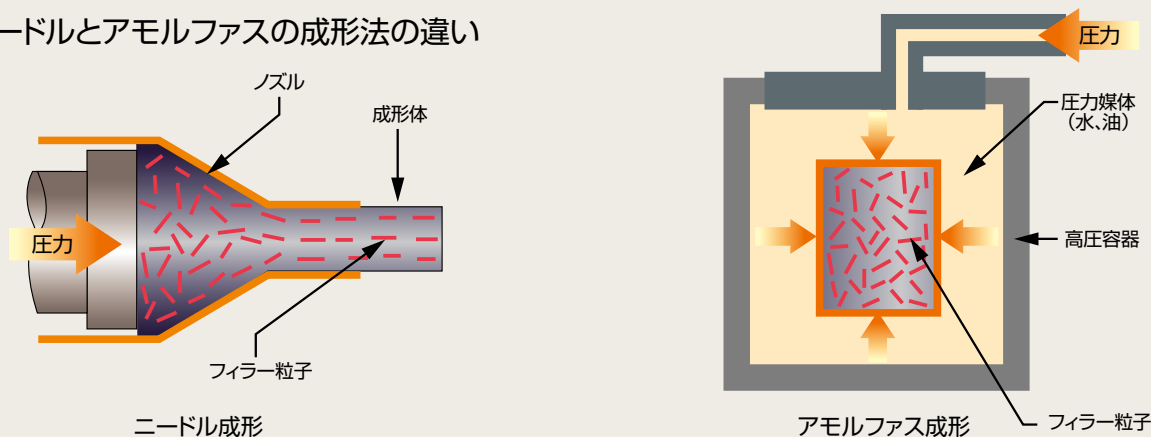


写真 2 ニードル・アモルファスの各最終製品



2 ニードルとアモルファスの成形法の違い



※ 1 半導体製造用つぼ: シリコンを高熱で溶解して単結晶を引き出す湯呑み型の耐熱容器。

電極に使われるニードルコークスは結晶を縦方向にそろえることで、一方方向の導電性を向上させ、強度を弱める横方向への熱膨張を抑えて耐熱衝撃性を高め、アモルフアスコークスは結晶方向をランダムにすることで、半導体製造用るつぼなど最終製品となる容器の強度のばらつきを抑えている。

もともとピッチコークスは室炉によりアモルフアスの状態で製造されていたが、シーケムでは電炉用電極の品質を高めるためにニードルコークスを独自開発(1979年)。一方、アモルフアスコークスはIT時代の訪れとともに導電性や耐熱性、耐薬品性が再評価され、新たな市場を形成することとなった。

電炉電極用 ピッチコークスの ブレイクスルーを実現

2003年、シーケムでは人造黒鉛電極の品質を飛躍的に高める石炭系ニードルコークス「LPCUS(Uシリーズ)」を開発・実用化し、従来から主流を占めていた石油系ニードルコークス

のトップグレードに匹敵する品質が国際市場で高く評価されている。

電極は製造時に約3000℃で焼結して黒鉛化する。その過程で炭素純度は高まり、他の元素はガス化して外に逃げようとするため電極材料は横方向に膨張しやすくなる。石油系と石炭系では材料の組成が異なり、石炭系は膨れやすい(パフィンク)という弱点があった。パフィンクが起こると内部に隙間ができて密度が低下して強度が下がる。単純な熱膨張であれば温度低下とともに形状が元に戻るが、化学反応で起こる膨張は元の形には戻らない(不可逆の膨張)(図3)。成分を変えずにパフィンクをいかに抑制するか。特に、結晶を縦方向に揃えると導電性が高まり熱膨張は抑えられるが、一方で横方向にガスが抜けにくくなるトレードオフの条件の克服が技術的課題となった。シーケムでは自社のラボで生産性を考慮しながら試作を重ね、温度上昇による結晶生成のプロセスを制御・最適化して、ガスが抜けの際の横へのパフィンクを最小化することに成功、「LPCUS」の製品化を実現した。

炭素材料は全体の分析結果と個別の物性が異なるケースが多い。解析に当たっては、新日鉄技術開発本部と連携して高温炉でのガス発生状況および炭素以外の元素や異物の挙動を、比表面積測定装置(BET)や走査型電子顕微鏡(SEM)で測定・検証し、パフィンクのメカニズムを解明して制御法を定量化した(写真3)。現在、同社ではパフィンクをさらに抑制しながら、導電性と耐熱膨張性を高める研究開発に取り組み、「LPCUS」の品質をさらに高めたNO.1グレードを開発中だ。電極は直径が大きいほど寿命が伸びる上に大電流を流して生産を効率化できる。こうした大口径電極の原料となる高強度のニードルコークスを生産できる企業はシーケムを含めて世界でも数社しかない。また同社では、こうした研究開発を通して熱膨張しにくく高密度・高強度で耐薬品性にも優れた半導体分野向け的大型黒鉛ブロック原料として特殊炭素製品用ピッチコークス「LPCUS類」を開発・実用化するとともに、リチウムイオン二次電池用炭素材※などの新規用途製品開発に積極的に取り組んでいる。

有効成分を最大限に 活用して石炭化学の 可能性を追求

一方、化学品原料のナフタリン油は、ナフタリン蒸留塔で99・9%ナフタリンと95%ナフタリンを精製し、後者はさらに無水フタル酸に加工される(写真4)。高品質の無水フタル酸を製造するためには、ナフタリンの酸化反応をいかに効率良く起こすかがポイントとなるが、シーケムでは炭素と酸素の効率的な結合反応を促進させる触媒を最適形状を含めて独自開発し(気相酸化触媒技術)、その品質と安定した生産体制が市場で高く評価されている(図4)。

千数百種類もの化合物が含まれたコールドタルは、合成品にはない光感応性、耐熱性、導電性、発色性、防食性などの機能を発現する性質を持つ。同社では今後も、安定した石炭価格や新日鉄・住友金属工業からの豊富な原料供給を強みに、石油系にはない有効成分を優れた精密分離技術により抽出・製品化し、石炭化学の可能性を追求していく。

監 修
(株)シーケム



常務取締役
山川 理 (やまかわ・おさむ)
(1977年入社、社会学専攻)

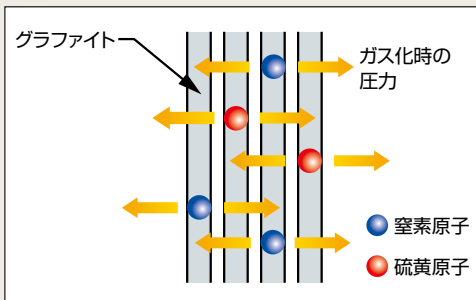


取締役 営業部長
竹原 正治 (たけはら・まさはる)
(1982年入社、触媒化学専攻)

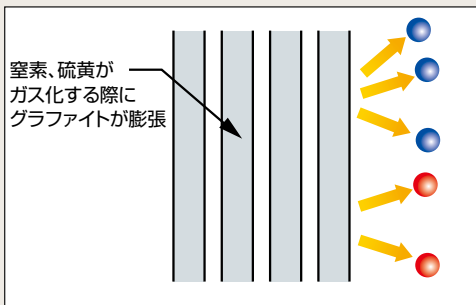


製品技術部長
福田 哲生 (ふくだ・てつせい)
(1990年入社、化学専攻)

3 パフイング現象のメカニズム



黒鉛化(3,000°C) ↓



電極材料は焼結時に炭素以外の元素がガス化して外に逃げようとするため、横方向に膨張しやすくなる(パフイング現象)。その結果、内部に隙間ができ密度が低下して強度が低下する。

写真3 BET装置、SEM装置



BET装置

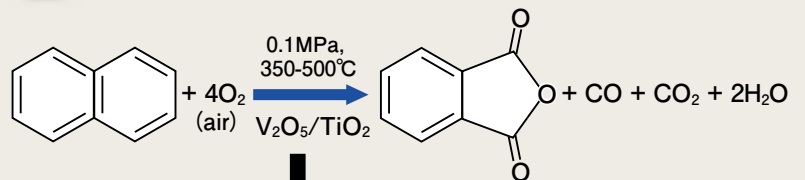


SEM装置

写真4 ナフタリン製品



4 無水フタル酸になる化学反応 (気相酸化触媒技術)



自社製造触媒

シーケムでは、無水フタル酸製造に不可欠な炭素と酸素の効率的な結合反応(酸化反応)を促進させる触媒を独自開発した。

※2 リチウムイオン二次電池：電解質中のリチウムイオンが電気伝導を担う二次電池。ハイブリッド車や太陽光発電の蓄電システムの電源として注目されている。