石炭の酸化崩壊に関する研究 (Ⅶ)

——コークスの希硝酸酸化——

—昭和36年1月23日受理—

京都大学工学部 武 上 善 信
横 川 親 雄
梶 山 茂

要旨：一大ノ浦炭 (C. 81.5%) と中郷炭 (C. 72.0%) を 400~1,000°C で熱分解し、得られたコークスを 1N HNO_3 の沸点で酸化した。酸化状況をさきに明らかにした各種石炭の酸化状況と比較して熱分解過程における石炭あるいはコークスの化学構造の変化を論じた。400°C コークスはその酸化状況から判断すると石炭の化学構造上の特徴を保持しており、熱分解が不十分な状況にあると考えられるが、400°C までに熱分解する部分は、その組成から考えて、石炭が希硝酸酸化で崩壊する際に小分子量物質となる部分（前報で肪環族構造と考えられることを明らかにした）と同じであるといえる。500°C コークスの酸化状況は石炭のそれと全く異質のものであるから、500°C までの熱分解によつて上述のような構造部分は完全に崩壊するものと判断されるが、熱分解における反応は酸化においてみられたほど選択性のよいものでなく、石炭分子の芳香族構造部分の炭素集約的变化が併発するものである。600°C コークスはきわめて酸化され難く、したがって単位体の重縮合によつて反応性に乏しい炭素質になったものと思われるが、800°C 以上の温度で処理したコークスは酸化されやすくなり、また、生成するフミン酸の分子量が低下する。この際にみられるコークスの酸化性の向上ならびに酸化状況の変化は縮合芳香族環の成長に帰せられるものと判断された。

I 緒 論

著者らはさきに石炭化度の異なる石炭¹⁾ならびに人造石炭²⁾を 1N HNO_3 で酸化し、石炭の化学構造および石炭化の過程について論じた。

本報では、種々の温度で石炭を熱分解して得られたコークスを 1N HNO_3 で酸化した際の状況に注目して炭化過程を検討し、石炭の化学構造を論じるための新しい知見を得ようとするものである。

炭化物の酸化に関しては Riley ら³⁾、赤松ら⁴⁾および田丸ら⁵⁾の磷酸—重クロム酸を用いた酸化実験があるが、これらの研究では CO_2 の発生速度を測定して炭化物の酸化性と黒鉛化度の関係について考察しているのみである。

本報で用いた 1N HNO_3 による酸化法は、すでに著者らが各種の石炭に適用した際に認めたように、石炭から選択的に再生フミン酸を生成するという特徴をもつものであり、また種々の化合物に対する酸化性の

検討⁶⁾などからもその試薬としての挙動が明らかにされているものであつて、この方法によると石炭の熱分解による化学的構造の変化をさらに詳細に論じることが可能である。

II 試料コークスの調製

試料炭としては従来著者らの研究に用いてきたものの中から、大ノ浦炭および中郷炭を選び、熱分解には、Gray-King の装置⁷⁾を用いた。乾燥試料 15g を加熱速度 5°C/min (電位差計式自動温度調節計による) で所定温度 (400, 500, 600, 800 および 1,000°C) に達せしめ、その後この温度に 1hr 保持した。

熱分解の結果および試料炭ならびにコークスの分析値を第1表に示したが、この結果は同程度の石炭化度炭の結果と比較して同傾向のものである。

第1表末尾に熱分解によつてコークス以外のものに分解する C, H, O の量を各温度区分ごとに (積算ではない) 原子数の比 (H/C および O/C) で示した。500°C

第1表 試料炭組成ならびに熱分解の結果

試料	温度 ℃	熱分解結果				試料炭および コークス組成			崩壊部分 の原子比	
		コークス wt%	タール wt%	ガス液 wt%	ガス N.T.P cc/gr石炭	C % ¹⁾	H % ¹⁾	灰分 % ²⁾	H/C	O/C
大ノ浦炭	—	—	—	—	—	81.5	5.9	14.0	—	—
〃	400	89.2	2.0	2.6	14.5	83.1	4.9	16.4	2.1	0.19
〃	500	74.8	6.9	5.6	81.6	85.5	3.1	19.5	2.1	0.14
〃	600	68.6	7.5	5.5	87.5	88.5	2.9	20.9	1.1	0.50
〃	800	66.2	8.3	5.7	119.8	90.2	1.9	21.3	7.5	0.50
〃	1,000	63.0	9.3	5.8	223.8	94.0	1.6	24.5	1.0	0.63
中郷炭	—	—	—	—	—	72.0	5.7	9.5	—	—
〃	400	84.4	2.6	4.5	54.2	75.8	4.8	13.2	2.1	0.47
〃	500	67.8	5.7	8.2	114.0	82.9	3.7	14.7	2.2	0.64
〃	600	65.2	8.7	9.1	173.8	87.1	3.1	16.5	10.0	3.8
〃	800	61.8	9.0	9.0	212.5	89.6	2.8	17.4	2.3	0.70
〃	1,000	58.3	8.9	10.6	306.2	96.8	1.5	24.2	2.7	0.75

1) 無水無灰基準

2) 無水基準

第2表 大ノ浦炭コークスの酸化における炭素収支 (%)

実験 番号	炭化温度 (℃)	酸化時間 (hr)	CO ₂	揮発性酸	フミン酸	残渣炭	水可溶 性酸	H/C ¹⁾
1	400	5	6.6	None	50.7	33.9	8.8	2.2
2		10	9.1	0.9	81.5	7.4	1.1	—
3		15	11.3	1.3	75.8	3.4	8.2	1.8
4	500	12	7.2	None	None	75.6	17.2	0.7
5		24	9.7	None	13.8	75.9	0.6	—
6		48	13.9	1.2	34.6	42.0	8.3	—
7	600	15	5.7	None	None	94.8	—	—
8		36	8.4	None	None	90.9	0.7	—
9		72	14.9	None	6.0	75.0	4.1	—
10	800	100	20.0	None	17.0	60.8	2.0	None ²⁾
11		24	11.0	None	None	98.0	—	—
12		48	15.4	None	None	74.4	10.2	—
13	1,000	120	26.5	None	43.6	18.3	11.6	—
14		10	8.7	None	None	92.5	—	—
15		55	22.2	None	28.8 ³⁾	19.7	29.3	—
16		120	32.3	1.2	27.4 ³⁾	5.7	33.4	—

1) フミン酸および残渣炭以外のものに崩壊した部分の炭素、水素の原子数の比。

2) 失われるHがほとんどない。

3) メチルエチルケトン抽出物。

～600℃を境としてこの値が著しく変化することが認められるが、従来このような数値についての論議はなされていないので、酸化の結果と総合して後に考察しよう。

Ⅲ コークスの 1N HNO₃ による酸化

各種コークスを従来石炭に対して行なってきたのと全く同じ方法で 1N HNO₃ の沸点で酸化し、大ノ浦コークス、中郷コークスの酸化結果をそれぞれ第2表お

第3表 大ノ浦コークスの酸化生成物の元素組成

実験 番号	炭化 温度 (°C)	酸化 時間 (hr)	フ ミ ソ 酸					残 渣 炭		
			中和当量							
			C(%) ¹⁾	H(%) ¹⁾	アルカリ → 酸	酸 → アルカリ	灰分(%) ²⁾	C(%) ¹⁾	H(%) ¹⁾	灰分(%) ²⁾
1	400	5	63.3	3.8	—	—	11.2	77.7	4.4	17.5
2		10	61.5	3.4	—	—	2.2	75.6	5.1	22.0
3		15	60.7	3.7	161	178	7.7	71.6	4.8	29.6
4	500	12	—	—	—	—	—	77.8	4.3	17.1
5		24	58.5	3.6	—	—	6.2	75.8	4.3	19.7
6		48	60.3	3.2	131	134	3.2	70.0	2.3	21.2
7	600	15	—	—	—	—	—	80.7	3.1	15.6
8		36	—	—	—	—	—	81.6	3.3	19.6
9		72	59.3	3.7	—	—	3.2	72.7	3.1	20.4
10	800	100	60.5	3.1	135	136	4.3	70.1	3.1	26.6
11		24	—	—	—	—	—	81.6	2.6	7.5
12		48	—	—	—	—	—	73.6	3.6	24.2
13	1,000	120	58.9	2.6	122	129	3.0	69.2	3.7	28.4
14		10	—	—	—	—	—	87.6	3.0	13.1
15		55	—	—	—	—	—	76.8	2.6	15.6
16		120	53.5	5.7 ³⁾	—	—	25.8	74.1	2.2	16.8

1) 無水無灰基準

2) 無水基準

3) メチルエチルケトンあるいは水分が少量残留したためH%が高くなったものと思われる。

第4表 中郷炭コークスの酸化における炭素収支 (%)

実験 番号	炭化温度 (°C)	酸化時間 (hr)	CO ₂	揮発性酸	フミン酸	残渣炭	水可溶性 酸	H/C ¹⁾
17	400	3	13.8	None	51.6	20.4	14.2	0.9
18		5	16.5	1.4	55.5	14.5	12.1	1.1
19		10	18.4	3.0	59.5	4.4	14.7	—
20	500	12	9.8	None	None	89.2	1.0	—
21		24	17.3	None	9.1	70.0	3.6	—
22		48	18.7	1.4	29.7	41.2	9.0	0.1
23	600	15	6.3	None	None	93.2	0.5	—
24		36	11.0	None	None	75.8	24.2	—
25		72	15.2	None	3.0	61.2	20.6	—
26	800	100	20.4	None	16.0	48.2	15.4	0.4
27		24	9.0	None	None	81.2	9.8	—
28		48	17.1	None	None	80.0	2.9	—
29	1,000	120	30.2	None	40.8	15.3	13.7	0.4
30		10	6.8	None	None	95.2	—	—
31		55	20.9	None	25.5 ²⁾	24.8	28.8	—
32		120	37.2	0.9	26.4 ²⁾	6.2	29.3	—

1) 第2表 註 (1) に同じ

2) 第2表 註 (3) に同じ

第5表 中郷炭コークスの酸化生成物の元素組成

実 酸 番 号	炭 化 温 度 (°C)	酸 化 時 間 (hr)	フ ミ ン 酸					残 渣 炭		
			中和当量							
			C(%) ¹⁾	H(%) ¹⁾	アルカリ → 酸	酸 → アルカリ	灰分(%) ²⁾	C(%) ¹⁾	H(%) ¹⁾	灰分(%) ²⁾
17	400	3	57.8	4.3	—	—	10.8	67.3	4.9	14.2
18		5	57.4	3.5	—	—	5.8	68.4	5.3	24.1
19		10	59.8	3.7	121	141	2.2	66.2	5.2	27.4
20	500	12	—	—	—	—	—	73.7	5.2	19.6
21		24	58.7	3.3	—	—	4.2	57.4	2.8	20.9
22		48	61.2	3.7	136	132	2.9	53.8	3.0	27.5
23	600	15	—	—	—	—	—	71.2	3.3	12.4
24		36	—	—	—	—	—	65.4	3.5	25.4
25		72	59.6	3.6	—	—	2.8	56.2	3.4	29.6
26		100	61.0	3.3	126	122	3.2	61.6	3.8	38.8
27	800	24	—	—	—	—	—	67.2	2.5	13.8
28		48	—	—	—	—	—	60.4	3.3	20.1
29		120	59.7	2.6	119	115	2.9	59.2	3.4	35.3
30	1,000	10	—	—	—	—	—	82.2	1.9	9.5
31		55	—	—	—	—	—	73.0	2.7	14.3
32		120	51.2	3.6	—	—	20.4	74.0	2.2	17.8

1) 無水無灰基準

2) 無水基準

よび第4表に、酸化生成物の性状をそれぞれ第3表および第5表に示した。また、大ノ浦原炭およびコークスの酸化の際の残渣炭量および再生フミン酸生成量と酸化時間の関係を第1図に示した。第2図は同様の関係を中郷炭について示したものである。

図から明らかなように、いずれの石炭についても400°C コークスでは原炭より幾らか酸化され難くなっている程度であるが、乾留温度が高くなるにつれて急激にコークスが酸化され難くなっている。しかし、800°C 以上においては乾留温度の高いときのコークスの方が酸化されやすくなる。

第2表および第4表においてフミン酸の収量についてみると、400°C コークスでは石炭の場合に比べて幾分収量が多いが、炭化温度が500°C、600°Cとなるにつれて急激に減少することがわかる。またいずれのコークスからもシュウ酸の生成がみられないことは原炭、特に中郷炭の場合と比較して顕著な相違点である。

生成するフミン酸の性状は、原炭からのフミン酸のそれとほとんど変わらないが、大ノ浦炭の400°C コークスでみられるようにコークスよりのフミン酸ではややC%およ

第1図 大ノ浦炭およびコークスの酸化残渣炭ならびにフミン酸生成量

第2図 中郷炭およびコークスの酸化残渣炭ならびにフミン酸生成量

び中和当量が低い。この傾向は炭化温度の高いものほど明らかになり、1,000°C コークスでは全く性質の異なるカルボン酸が生成する。すなわち、1,000°C コークスを 120hr 酸化すると、試料はほとんど酸化崩壊するが、酸化炭の 2%KOH 抽出液(アルカリ液は褐色)を酸性にしてもフミン酸の沈澱はみられない。同様のことは中郷炭についてもいえるが、これらをメチルエチルケトンで抽出し、得られた吸湿性の抽出物をフミン酸として取扱って第2表～第5表に示してある。

酸化崩壊する際にフミン酸と残渣炭以外のものになる部分の H/C の原子数の比 (H/C) は、大ノ浦炭 400°C コークスの場合は約2であり、中郷炭 400°C コークスは約1であつて、いずれもそれぞれの原炭の場合の H/C の値と大略一致することが注目される(大ノ浦炭では2.1, 中郷炭では1.1である⁶⁾)。500°C 以上のコークスについて H/C を重視することは危険である^{*)}が、生成フミン酸のH%が原料コークスのH%よりむしろ大きいことや生成フミン酸量に対する CO₂ 生成量が原炭の場合に比べて大きいことなどが特徴として注目される。

IV 考 察

上述の各項においては熱分解処理の条件と生成コークスの酸化状況の関係についてそれぞれの観点から述べてきたが、本項においてはこれらの知見を総合して熱分解によつて石炭の化学構造が変化する状況を論じよう。

すでに各項において明らかにされたように、いずれの観点に立つてもコークスの性格が500~600°Cを境にして著しく変異することが示されている。したがつて本項においては500~600°Cを境として熱分解過程を二分して論じることが便利であり、また合理的であると考えられる。また大ノ浦炭と中郷炭とを比較すると、500°C 以下の熱分解に際して若干の相違が認められる以外に両者の間に大きな差異がないから、本項では主として大ノ浦炭について得られた知見を用いて論じることとし、中郷炭に関する知見を用いては若年炭の特質を論じることとする。

大ノ浦炭を 400°C で熱分解する場合に揮発物として失われる部分の元素組成は CH_{2.1}O_{0.19} (第2表)であつて、その量は炭素収支で11%である。一方瀝青炭を 1N HNO₃ で酸化すると、石炭分子の脂環族構造部分がきわめて選択的に崩壊することは前報⁶⁾で明らか

にしたところであつて、大ノ浦炭ではその部分の組成は CH₂O_{0.2} であり、その量は炭素収支で 17% である。熱分解は苛酷な条件で生起するものであるから、1N HNO₃ 酸化の際にみられるような高度に選択的な反応を期待することはできないが、両崩壊部分の組成がよく一致することは熱分解においても脂環族構造部分がまず崩壊することを示すものである。しかし 400°C コークスの酸化状況は原炭のそれと大差はなく、また崩壊部分の量的関係をみても 400°C コークスには脂環族構造の部分が残存していると判断される。このような見解は 400°C コークスから生成するフミン酸量が原炭よりいくらか多いことで支持されるが、一方フミン酸の性状に若干の変化が認められるのは熱分解においては非選択的分解が幾分併発するためであると思われる(原炭よりのフミン酸の性状 C 65.3%, H 3.7% 中和当量 190, 220¹¹⁾)。

400~500°C の熱分解で崩壊する部分の組成は CH_{2.1}O_{0.14} (第2表)であつて、これは 400°C までの場合と同じであり、この点からみると 400~500°C においても引き続いて脂環族構造の崩壊が主な変化であるように思われる。しかし熱分解で崩壊する部分の量は 500°C までに炭素収支で 28% (積算値) となり、この量は原炭の酸化実験で得られた脂環族構造部分の量 (17%)⁶⁾ を超過するものであるから 400~500°C の熱分解は 400°C の場合よりさらに非選択的な性格のものであるといわなければならない。また 500°C コークスの酸化状況は酸化速度、生成するフミン酸と CO₂ の量的関係ならびにフミン酸の性状などを比較すればわかるように原炭または 400°C コークスのそれと著しく異なるものであるから、いずれにしても 400~500°C の間に石炭の化学構造上の特質^{*)}が事実上失われてしまうと考えられることができる。

以上のように石炭の化学構造は 500°C までに崩壊してしまうものであるから、その石炭の化学構造上の特徴は 500°C 以下の熱分解過程において顕著に現われる。実際に中郷炭について上述と同様の考察を行なつてみると若年炭の化学構造の特質を明らかにすることができる。

中郷炭を熱分解する場合に、400°C までおよび 400~500°C の間に揮発物として失われる部分の組成は、CH_{2.1}O_{0.47} および CH_{2.2}O_{0.61} であり、その量は炭

^{*)} 炭化の進んだ試料についての崩壊部分の H/C の値は、これを計算するのに相当大きい仮定をおかなければならないので、不正確である。

^{*)} 石炭分子は、その基本構造である芳香族構造部分とこれらを相互に結合している脂環族構造の部分とから成り立つもので、この意味で不均一な構造であると考えられる(前報⁶⁾ 参照)。

素収支で14%および12%(500°Cまでの積算では26%)である。一方中郷炭を1N HNO₃の沸点で酸化した場合にフミン酸の最高収率の点でフミン酸以外のものになる部分の組成はCHO_{0.6}(前報りの数値より算出)でその量は炭素収支で47%⁹⁾であるから、中郷炭の場合には酸化崩壊する部分と初期熱分解で崩壊する部分とが一致しない。この不一致の理由はつぎのように考えることができよう。

中郷炭はフェノール核を多く含んでおり、これが1N HNO₃酸化で容易に崩壊するので酸化崩壊部分のH/Cは1に近くなる⁹⁾。一方熱分解に際してもフェノール核は変化するが、この際の変化はフェノール核の崩壊ではなくて主として脱水縮合的なものであり、したがってこの熱分解によつて崩壊する部分のH/Cの値は酸化の場合より大きくなる。

このような解釈は、中郷炭400°Cコークスの酸化状況によつて支持される。すなわち、400°Cコークスよりのフミン酸生成量(約60%)は原炭のそれ(約40%)⁹⁾より著しく大であり、また400°Cコークスよりはシュウ酸が全く生成しないことなどはフェノール核構造が1N HNO₃酸化に対して安定な構造のものに変化したことを示している。また熱分解の際に崩壊する部分の量(26%)が原炭の酸化崩壊部分の量(47%)に比して著しく小さいことも同様の支持を与えるものである。

以上には石炭としての特徴が明らかに示される500°C以下における変化について論じてきたが、これを総括するとつぎのようである。500°Cまでの熱分解による石炭分子の変化は主として酸化され易い構造の部分(瀝青炭では脂環族構造、低石炭化度炭では脂環族構造とフェノール核構造)が熱的に崩壊または変質するものであり、その選択性は石炭化度が高くなつて化学構造上の不均一性が明確になるほどよくなるが、1N HNO₃酸化の場合と比較すると選択性は悪い。

つぎに500°C以上における変化について述べよう。600°Cコークスは500°Cコークスよりさらに酸化され難いが、熱分解温度がさらに高くなつて800°C、1,000°Cとなると酸化されやすくなることが注目される。これと同じような現象はRileyら⁹⁾が500~1,000°Cで熱分解したコークスを燐酸-重クロム酸によつて酸化した際に、CO₂の発生速度が高温で処理したコークス程大になることによつて認められている。しかし、これに対して著者らはRileyら⁹⁾の用いた試薬と異なり、比較的选择的な試薬である1N HNO₃で酸化し、CO₂の生成量の外に炭素質の崩壊して行く状況や生

成物(フミン酸ならびに酸化残渣炭)の性状を明らかにしているので、コークスの酸化性の変化をある程度具体的に究明することができる。

第1図および第2図において酸化残渣炭が減少する状況を見ると、全体の速度に差異が認められる以外に酸化崩壊の過程がそれぞれのコークスについて異なっていることがわかる。すなわち、600°Cコークスはある活性部分が攻撃をうけて終始同様の反応の繰り返しによつて漸次崩壊して行くものと思われるのに対し、800°Cコークスの場合には酸化初期において残渣炭減少の誘導期間がみられるので800°Cコークスの酸化は単一な反応の繰り返しではないと考えられる。しかしこの誘導期間中にあつてもCO₂の生成があり、また酸化残渣炭の酸素含有量は明らかに増大しているから酸化反応が進行していることに違いはない。残渣炭の減少状況ならびにその元素組成からこの間の事情を推論すると、おそらくコークスの表面に中間物的性格の酸化物が生成し、このものが比較的安定であつて崩壊し難いためにこのような現象がみられるものと思われる。約25hr酸化を継続すると、急激に残渣炭の減少がおこるが、これは上記の酸化物の崩壊によるものであると解釈される。しかし、この際の残渣炭の組成はC 81.6%, H₂ 2.6%であつて、600°Cコークスを酸化した場合の残渣炭のそれと大差はない。1,000°Cコークスの場合には残渣炭の減少は反応初期からきわめて急速度でおこるが、10hr酸化した際の残渣炭の組成はC 87.6%, H₃ 0%であつて、1,000°Cコークスでは比較的軽度で酸化された状況の中間的酸化物が容易に崩壊して低分子量物質になると考えられる。

一方、600°Cコークスより得られたフミン酸は500°Cコークスより得られたものと比べてその性状に異なる点は少ないが、800°Cコークスより得られたものは前二者に比べてC%, H%, 中和当量がいずれも小さく、特にH%が小さいことが注目され、さらに1,000°Cコークスよりはフミン酸ではなく石墨酸に類似した酸が得られるようになる。

上に述べたようなコークスの酸化崩壊状況ならびにフミン酸の性状に関する観察は、高温で処理されたコークスほど酸化崩壊しやすくなり、同時に酸化崩壊物が低分子量になることを示すもので、これらのことを総合すると熱分解によつてコークスの化学構造ならびに酸化性が変化する状況を考察することができる。

600°Cコークスが500°Cコークスより酸化され難いのは、この温度範囲において500°Cコークスに存在すると考えた活性部分が崩壊または変質して炭素質が不

活性になるためである。しかし、600°C コークスには量的にも少なく、かつ質的にも不活性ではあるが上述のような活性部分が残存しているために、この部分が1N HNO₃ 酸化によつてある程度選択的に切断され高分子量のフミン酸を与える。

コークスをさらに高温で熱処理すると、架橋構造は少なくなり、また単位構造体^{*)}がさらに縮合度の高い大きなものになるであろうことはきわめて諒解しやすいことであり、700°C 以上において脱水素反応が再び活発となり、また CO₂ の急激な発生がみられることや X 線回折法^{*)}によつて示されている結晶子の平面的成長などはこのことを定性的に示しているものである。

800°C コークスは上述のような経過によつてその単位構造体の構造が均一化されて、このものが比較的酸化をうけやすくなり、一方不安定な結合構造部分が失われるために、600°C 以下のコークスでみられたような選択的な酸化が起らなくなつて、単位構造体がある崩壊しやすい状況になつたのちに反応液中に溶出し、あるいはアルカリ液に可溶なもの（すなわちフミン酸および類似物質）となるので、残渣炭減少の状況に特徴的な変化がみられ、生成するフミン酸は比較的低分子量のものになると考えられる。

1,000°C コークスにおいては、800°C コークスについて述べたことがさらに程度が高くなつていと解釈すればよい。ただこの際には単位構造体の化学構造がさらに均一化されるためにその酸化物が比較的速やかに崩壊し、この際の単位構造体の酸化が非選択的である^{**)}ので生成物が小分子量のものになると考えられる。

Riley ^{*)} らは上述のようにコークスが700~1,000°C で酸化されやすくなることの理由として、この温度範囲でコークスより H₂ を主とする揮発分の脱離があつて、このためにコークスの微結晶の層間表面の accessibility が増大するのでであると述べている。同氏らの実験はコークスを非選択的な酸化剤で酸化してその

際に生成する CO₂ 量を測定しているのみであつて反応の経過を示したものでないから、同氏らの説明が具体性に欠けることは止むを得ない。

これに対して著者らの実験結果は少なくとも 1,000°C 以下の熱処理の間にはコークスの化学構造に大きな変化があつて、その単位構造体の化学反応性が酸化性に大きな影響を及ぼすものであるとして満足に説明されうるものである。

1,400°C 以上に熱処理した場合にみられるコークスの酸化性の向上に関しては、Riley ら^{*)} はその機構をある程度具体的に示している。同氏らの見解は赤松ら^{*)} の X 線回折による知見によつても支持されているように、一般に妥当なものとして受けとられているようである。著者らは 1,000°C 以上で熱処理したコークスを取り扱っていないので、この問題を積極的に論じることとはできないが、800°C あるいは 1,000°C コークスの酸化性あるいはそれからの酸化生成物の性状などを推察すると、1,400°C コークスが酸化されやすいのは Riley らのいうようにその単位体が酸化液中に分散しやすくなるというような結晶の物理的排列の問題のみではなく、単位体自体の化学反応性も大きくなつていくという点も考慮されるべきである。

文 献

- 1) 梶山, 横川, 渡部, 武上, 燃協誌, **37**, 582 (1958).
- 2) 横川, 梶山, 武上, *ibid.*, **40**, 177 (1961)
- 3) A. E. Balfour, H. E. Blayden, H. C. Carter and H. L. Riley, *J. Soc. Chem. Ind.*, **57**, 1 (1938).
- 4) 赤松, 高橋, 田丸, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **24**, 27 (1951).
- 5) K. Tamaru., *Brennstoff-Chem.*, **35**, 79 (1954).
- 6) 横川, 渡部, 梶山, 武上, 燃協誌, **39**, 590 (1960).
- 7) 舟阪, 燃料化学分析試験法 179pp. (昭21年) 修教社
- 8) H. E. Blayden, J. Gibson and H. L. Riley., *Proc. Conf. Ultra-fine Structure of Coals and Cokes*, 176pp. (1944) London.
- 9) R. C. Smith, R. C. Tomarelli and H. C. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2398 (1939)

^{*)} グラファイトにおける炭素平板一枚に相当するようなものを指す。

^{**)} 黒鉛を比較的選択的な酸化剤（アルカリ水溶液に懸濁させて高圧酸素で酸化する）で処理した場合に黒鉛からはベンゼンカルボン酸がごくわずかししか生成しない実験事実^{*)}はこの見解を支持するものといえよう。

Studies on the Oxidative Degradation of Coal (VII)

—Oxidation of Coke by boiling with 1N HNO_3 —

by Yoshinobu Takegami Chikao Yokokawa and Shigeru Kajiyama

(Kyoto University)

SYNOPSIS:— The cokes, which prepared from Ōnoura bituminous coal (C 81.5%) and Nakago brown coal (C 72.0%) by heating at temperature range from 400°C, to 1,000°C, were oxidised by boiling with 1N HNO_3 .

By comparing these results with those of 1N HNO_3 oxidation of various rank coals, the changes of chemical structure of coal and coke were discussed.

From the similarity of the behaviour of 400°C cokes and coal, it was concluded that the characteristics in chemical structure of coal remains in 400°C coke and the degraded portion by carbonisation is the same as that by 1N HNO_3 oxidation. (It was previously reported by the authors that the structure of these portions are alicyclic.)

The dissimilarity of the oxidation results of 500°C coke and coal seems to indicate that the above-mentioned portions are degraded by heating up to 500°C, and the aromatic structural part of coal is subjected the carbon accumulating reaction simultaneously.

The low oxidisability of 600°C coke is due to the low reactivity of the carbonaceous material which is produced in the course of carbonisation by the condensation of structural units of coal.

In the oxidation of cokes prepared at higher temperature than 800°C, higher oxidisability of these cokes and the production of humic acids with lower molecular weight were observed, and it was concluded that these phenomena are caused by the growth of condensed aromatic structure.