図7 加圧下の水性ガス変換反応における速度式の適合性⁴⁾

原料ガス組成: $l=3.00$, $m=0.00$, $n=0.1638$

反応圧力: $\odot$: 1.00 atm, ∇ : 1.935 atm, $\bullet$: 5.80 atm

$+$: 10.64 atm, $\circ$: 20.30 atm, $\triangle$: 39.64 atm

W : 触媒量 (kg), V : ガス流速 (m^3/hr)

式(8)は実験結果を十分満足に表現してはいるが、二酸化炭素分圧が零の場合には都合が悪いことは明らかである。著者らは、提出した速度式を用いて、加藤らの実験結果を取り扱ってみた。実験結果を解析すると式(7)が適用できる範囲であるので、式(7)を用いた。得られた結果を図6および図7に示す。

加藤らの実験結果も式(7)で十分表現することができることは、これらの結果から明らかである。したがって、式(8)のような複雑な速度式を用いる必要はない。加藤らが式(8)を提出した理由は、全圧が変化した場合の測定値を速度式で表現することにあつたものと考えられる。図6および図7の結果から、得られた速度定数を全圧力に対して点綴すると図8をうる。

図8 速度定数の圧力依存性⁴⁾

$\circ$: $n=0.1638$, $\bullet$: $n=0.936$

すなわち、速度定数は全反応圧力のほぼ0.4乗に比例する。しかも明らかに原料ガス中の $P_{\text{CO}_2}^{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2}^{\text{CO}}=n$ の値が大きいくほど速度定数も大きいという結果を得た。この事実は前報において観測した著者らの結果とよく一致する。このことは、すでに前報において考察したごとく、混合気体の平均分子量が小さいほど触媒粒外の物質移動の関与度が小さいことによるものと考えられる。本反応における物質移動の関与する内容については、さらに詳細な実験を行なって検討する必要があるが、加圧下の反応速度も著者らの提出した速度式で十分満足に表現され、全圧と混合気体の平均分子量の関数であるところの物質移動の関与度を補正することによって実験結果を解釈すべきものと結論する。

(昭和37年4月、日本化学会第15年会で講演)

木炭の空気酸化に伴う回折線図形の変化

(昭和39年5月9日受理)

野田 稲吉・稲垣 道夫・神谷 寛一*

本実験では、2450°C に予め加熱処理した木炭を、400°C, 1000°C, 2000°C の各温度で、種々の程度に酸化させたものについてその (002) 回折線図形の変化を追跡し、各温度において、酸化が、どのように進行するかを検討した。

400°C では、酸化が進むにつれて、3.43 Å 位置のピークと、広がったバンドの回折強度が、顕著に減少した。従って、乱層構造部分、その中でも、炭素網平面の枚数の少ないものが、より早く酸化されると考えられる。しかし、1000°C では、回折線図形に顕著な変化は見られず、酸化は、試料全体に一樣に進行すると思われる。2000°C では、回折線図形に顕著な変化が見られたが、発熱体として用いた人造黒鉛から試料中へ、試料以外の炭素が、混入する恐れがあったこと、2000°C に長時間保持することにより、木炭の黒鉛化が進むことも考慮せねばならず、酸化のみによる図形変化を知り得なかった。

1 緒言

炭素の酸化については、多くの研究があり、低温では、化学反応が律速段階であつて、酸化は結晶構造の不完全な部分から、選

択的に進行するのに対して、高温では、拡散が律速段階となつて酸化が一樣に進行するといわれている。Watt, Franklin¹⁾ は、ポリ塩化ビニリデン炭化物を約400°C で酸化させ、そのX線回折

1) J. D. Watt, R. E. Franklin, "Industrial Carbon and Graphite", S. C. I. (1958), p. 321.

* 名古屋大学工学部応用化学教室: 名古屋市千種区不老町。

図形の解析から、炭素六方網平面体 (graphite-like layer) が平行に積重なった平行層群の部分よりもむしろ、網平面体が一層のみの部分 (single layer) 及び網平面体同志を結びつけている交叉連結 (criss-cross linkage) から酸化が進行することを示した。

一方, Noda, Inagaki²⁾ は、炭素の黒鉛化が加熱処理の際の雰囲気強く影響され、特に、酸素の存在は黒鉛化を促進することを認めた。そして、このような酸素の作用機構についての一つの説明として、炭素中で、炭素六方網平面を結び付け、その平行化を妨げている交叉連結が酸素との酸化反応によって、切断され、網平面の平行化が容易となって、黒鉛化が進むとの考えを提案した。しかし、この考え方によれば、1500°C 以上の高温で、酸素との反応が選択的に起こることになり、上に記した、従来の実験結果と矛盾している。

木炭については、Franklin³⁾ が、その加熱処理による構造変化をX線によって追跡し、多相黒鉛化現象を認めた。また、野田、稲垣、藤沢⁴⁾ は、木炭の (002) 回折線図形が、非常に広がった図形と、 2θ で、 26° (面間隔 $d=3.43 \text{ \AA}$) 付近に頂点を有するピーク、および 26.5° ($d=3.36 \text{ \AA}$) 付近のピークの3種から成ること、加熱処理によって、 26.5° 付近のピークの強度が、増加して行くことを、回折線図形の変化によって示した。このように、木炭は (002) 回折線図形が、その構造に対応するであろう三つの図形 (図 1~4 参照) からなっているので、回折線図形の変化から、酸化による構造変化を推定し得ると思われる。

本実験では、木炭を 400, 1000, および 2000°C の各温度で種々の程度に酸化させ、その (002) 回折線図形から木炭の酸化過程を追跡した。

2 実験および実験結果

試料には、試験用黒鉛化炉中で 2450°C に約 15 分加熱処理し

図 1 400°C における (002) 回折図形の変化
 — : 原試料 - - - : 53.2% 減量
 - · - · - : 74.6% 減量 · · · · · : 84.5% 減量

た木炭⁴⁾を 200 メッシュ以下に粉碎したものをを用いた。400°C における酸化は大気圧下で、1 時間から 55 時間、1000°C における酸化は、3 mmHg 下で、1 時間から 4 時間石英管電気炉中で行なった。400°C, 1000°C には、 $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲内で保持し得た。酸化の程度は、試料の重量減少から判定した。2000°C における酸化は、高純度黒鉛発熱体に試料を入れ、ベル・ジャー型の真空炉中で 3 mmHg の減圧下で行なった。3 mmHg の減圧とするには、ベル・ジャー上部につけたリーク・バルブを通して、乾燥

図 2 1000°C における (002) 回折図形変化
 — : 原試料 - - - : 12.4% 減量
 - · - · - : 25.3% 減量 · · · · · : 79.3% 減量

図 3 2000°C における (002) 回折図形変化 (その 1)
 — : 原試料 - - - : 15 分処理
 - · - · - : 30 分処理 · · · · · : 60 分処理

2) T. Noda, M. Inagaki, Carbon 投稿中 (Effect of Gas Phase on Graphitization of Carbon).

3) R. E. Franklin, *Proc. Roy. Soc. A* 209, 196 (1951).

4) 野田, 稲垣, 藤沢, 工化 63, 1370 (1961).

図 4 2000°C における (002) 回折図形変化 (その 2)

— : 75 分処理 ---- : 90 分処理 - · - · : 150 分処理

空気を炉内にリークさせた。この場合、酸化中に試料粉末が飛散し酸化による重量減少を知り得なかったため、酸化時間を酸化の程度の判定とした。

各条件で酸化させた試料について、その (002) 回折線図形を自記記録式回折計を用いて測定した。測定には、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、ゴニオメーターの走査速度は $\frac{1}{4}^\circ/\text{min}$ とした。

400, 1000, および 2000°C の各温度で酸化させた場合の (002) 回折線図形の変化の様子をおのおの図 1~4 に示す。本実験では、回折強度の絶対値を求めなかったため、 $2\theta = 26.5^\circ$ 位置での回折強度を 100 とするように各図形を規格化し、図に示してある。

3 考 察

400°C での酸化による回折線図形変化は、顕著である。すなわち、低角側のピークの裾の強度、および 26° 付近のピークの強度が、酸化によって相対的に減少している。野田、稲垣、藤沢⁹⁾ は先に木炭の加熱処理による回折線図形の変化から、木炭の (002) 図形が、非常に広がった図形と、 26° および 26.5° 付近に頂点を有するピークの 3 つから成っていることを結論したが、本実験でも同じことが認められた。

一般に、炭素材料中の炭素原子を 3 種に大別できる。すなわち、1) 黒鉛と同じ三次元的構造をとる炭素原子、2) 炭素六方網面体が平行ではあるが、無秩序に積み重なった、いわゆる乱層構造 (turbostratic structure) をとるもの、および、3) 交叉連結を形成するものである。木炭の場合、 26.5° (d にして $3.36 \text{ \AA}$) 付近のピークは、黒鉛構造に対応し、 26° ($3.43 \text{ \AA}$) 付近のピークは、乱層構造に対応しているものとみてよい。交叉連結を形成している原子は、回折線図形のバック・グラウンドに影響を及ぼすのみであり、木炭の回折線図形を形成するもう一つの非常に広がった図形が、これに対応しているとは考え難い。この非常に広がった図形の極大は、 26° 付近にあって、面間隔は乱層構造のそれ

と大差はない。しかし、図形の幅は極めて大きい。すなわち結晶子が極めて小さい ($L_c = 20 \sim 25 \text{ \AA}$)。従って、この図形は、数層の網面体が無秩序に平行化している構造に対応するものと考えられる。

400°C での酸化は、図 1 から解るようにピークの裾の強度の減少の方が 26° 付近のピークの強度の減少よりも早く起こっている。従って、400°C では、黒鉛構造よりも乱層構造の方が酸化されやすく、しかも乱層構造の中でも、網面体の積重なりの少ないものの方が早く酸化されると考えられる。このように、400°C では選択的酸化の現象が見られるが、これに対して、1000°C では、酸化による重量減少が相当大きくなっても、回折線図形が顕著な変化を示さないため、酸化が選択的に起こるのではなく、一様に起こっているものと考えられる。

400°C, 1000°C の場合の図形変化に比べると、2000°C でのそれは図 3~4 に示したように複雑である。しかし図形変化を大きく 2 つ、すなわち、処理時間 60 分迄の変化 (図 3) と 60 分以上での変化 (図 4) に分けることができる。処理時間 60 分迄の変化は、400°C で見られる変化と同じく、処理時間の増加とともに、低角側のピークの裾の強度および 26° 付近のピークの強度が減少している。それに対して、処理時間 60 分以上になると、 26° 付近のピークの強度が逆に増加し、しかもその極大位置が不規則ではあるが高角側に若干ずれている。2000°C における酸化には、高純度発熱体を用いたが、3 mmHg 下では、試料と同時に発熱体自体も酸化され、酸化によって、発熱体からはく離された炭素が、試料中に混入する危険性が考えられる。3 mmHg 下で酸化した発熱体の表面からけずり取った粉末は、 26.5° 付近にピークを持つ回折線図形を与える。従って、もしこのような粉末が試料木炭中に混入すれば、 26° 付近のピークは相対的に低く観測されることになる。図 3 の処理時間 60 分までの図形変化が、このような木炭以外の炭素の混入に、原因するものではないとの確証はない。なお 400°C での酸化の場合は石英ボートを用いたので、2000°C の場合のような試料中への異質炭素の混入はなく、図 1 に示した図形変化は試料が酸化されたことによると考えてよい。2000°C の場合の処理時間が 60 分以上での図形変化 (図 4) は極めて奇異であって、見掛け上酸化の進行とともに、不規則ではあるが、乱層構造部分が増加する。換言すれば、黒鉛構造部分が相対的に減少することになる。野田、稲垣、関谷⁹⁾ は、1800~2300°C でさえも、2~4 mmHg 減圧下では、加熱処理時間の増加とともに、黒鉛化が顕著に進行することを認めている。従って、木炭の場合の図形変化も、乱層構造部分の積重なりの数が増すため、回折線図形の幅がせまくなり、面間隔が平均的にせばまったために極大位置が、高角側にずれることに原因するとして説明することも可能であろう。しかし現在では二つ以上の回折線図形を重ねた図形を各成分図形に定量的に分離する方法がないために、詳細な議論ができない。結局、2000°C の場合は、試料中への異質炭素が混入したのではないかという疑義があること、および黒鉛化の進行に伴う図形変化を考慮しなければならないが、回折線図形の定量的分離法がないことのために、2000°C における酸化過程にまで、検討を進めることができなかった。今後更に検討しなければならない問題である。

本実験には、丹羽一義氏の協力を得た。記して謝意を表する。

5) 野田、稲垣、関谷、未発表。