液体炭化水素燃料の燃焼にともなって発生する二、三の炭素質†

(昭和39年4月6日受理)

佐賀井 武*・杉山 幸男**

1 緒 言

炭化水素燃料を燃焼させる際、燃焼にともなっていわゆるススをはじめ各種の炭素質の発生をみることが多い。その中心となるススの発生経路について大谷¹⁾は気相析出型と残留炭素型に大別されることを指摘している。佐賀井ら²⁾は重油噴霧燃焼においては残留炭素型の炭素質が主になることを指摘した。これらの炭素質はその発生経路がちがう場合、炭素質の外観を顕微鏡あるいは電子顕微鏡で観察することによって差をみとめる場合もある³⁾。しかし、これら炭素質の結晶構造にふれてその差異を論じたものはみあたらない。

ここでは、燃焼にともなって発生するススおよび炭素質の数種類についてX線による結晶構造解析をおこない、気相析出型と残留炭素型との間に存在する特徴をみだし、識別の手掛かりを得ることを目的とした。

2 炭素質試料の作製

炭素質試料はつぎの方法で作製、あるいは例として用いた。

a) スス(ランプブラック) もっとも広く知られているものである。垂直石英管に液体炭化水素燃料をいれ、液面を一定位置に保ちながら拡散炎による表面燃焼をおこない、炎上端部に3000 V の電極をおいてススを捕集した。気相発生の代表的なもの。

b) クラウン⁴⁾ この炭素質は a と同様の方法で拡散炎燃焼を酸素気流中で行なうか、石英管上端を含む炎全体を電熱線等で加熱した場合にバーナー孔上端に発生し、逐次生長していく炭素質で王冠状の美麗な形状を示す。生成機構の詳細は目下のところ未だよくわからない。

c) 重油噴霧燃焼炉の煙突下部タイ積炭素質⁵⁾ 重油の微小液滴が蒸発ガス化して燃焼すると同時に、液相側で解重合反応が進行して生成した残留炭素型の炭素粒子(セノスファーあるいはコークス)が主体とみられる。

† この報告を「重油の燃焼に関する研究(第5報)」とする。

* Takeshi SAKAI 群馬大学工学部：群馬県桐生市天神町。

** Sachio SUGIYAMA 名古屋大学工学部：名古屋市中千種区不老町。

1) 大谷, 日本機械学会誌 67, 541, 245 (1964)。

2) 佐賀井, 日野原, 下川, 石油誌 5, 2, 89 (1962)。

3) 佐賀井, 山田, 石油誌 6, 12, 925 (1963)。

4) Otani, Sakai, Hinohara, "Carbon" 1964, Vol. 1, p. 215, Pergamon Press.

5) 佐賀井, 日野原, 立田, 工化 64, 12, 2145 (1961)。

表1 液体燃料から生成した炭素質の結晶構造

生成の過程	炭素の種類	炭化水素燃料	グラフへの表示記号	002		10		11	7Åバンド
				d (Å)	L _c (Å)	d (Å)	L _a (Å)	d (Å)	d (Å)
気相中新出	ス (ランプブラック)	イソオクタン	a-1	3.58	11.9	2.08	41.6	ナシ	ナシ
		n-セタン	a-2	3.75	9.2	2.10	41.6	ナシ	ナシ
		アルファメチルナフタレン	a-3	3.62	8.9	2.08	46.2	ナシ	ナシ
		B 重油	a-5	3.59	10.8	2.08	39.9	ナシ	ナシ
		イソオクタン	b-1	3.49	23.3	2.08	48.5	値か 1.74	8.2
固相界面析出	クラウン b	n-セタン	b-2	3.47	27.1	2.09	48.5	1.74	値か 6.7
		アルファメチルナフタレン	b-3	3.47	29.1	2.08	67.2	値か 1.74	7.9
		B 重油	b-5	3.52	23.2	2.07	40.6	ブロード 1.72	微検
		イソオクタン	c-5	3.55	23.2	2.11	51.4	ナシ	7.25
		B 重油	d-5	3.69	9.8	2.12	28.6	ナシ	微検
液相反応	表面皮膜 e	B 重油	e-5	3.56	15.2	2.12	26.0	ナシ	値か 6.5
		A 重油	f-4	3.53	17.2	2.11	35.0	ナシ	7.6
	残留炭素 f	B 重油	f-5	3.56	17.6	2.12	29.5	ナシ	7.7
		C 重油	f-6	3.48	16.5	2.07	36.5	ナシ	6.6
		重油	f-7	3.45	17.7	2.08	49.7	ナシ	7.0
	炭素質	炭素質							
		炭素質							

d) カーボンフラワー
重油を燃料としている船用ディーゼル機関の噴射弁に付着発生する炭素質で燃焼を著しく阻害する。燃焼室の燃焼条件により噴射弁からのあとだれが炭化逐次生長していくものとみられる。

e) 表面皮膜⁵⁾ 重油、タール等の残分油を表面燃焼させると燃焼末期に生成し、残留する表面皮膜の炭素質。

f) コンラドソン残留炭素 これらの他にいわゆる燃焼にともなって生成される炭素質ではないが、液相から次第に炭化するいわゆる残炭型の炭素質の代表例として比較対照のために用いた。

3 X線構造的な炭素質の差異

a~f に示した各種の炭素質をX線回折により

図1 各種炭素質のX線回折結果
理学電機製ガイガーフレックスX線回折装置,
30 kV, 15 mA, Cu 管, Ni フィルター, 分散スリット 1°, 1°(2θ)/min, 測定数 4 sec

図2 B重油より生成した各種炭素質の定時計数法によるX線回折

ガイガーフレックス, Cu 管, Ni フィルター, 30 kV, 15 mA, 分散スリット 1°

○: 活性炭, ●: クラウン, ●: 残炭

構造の差異の有無をしらべた。その結果を表1, 図1および図2に示した。

表1をみると炭素の結晶の生長は $b, c > f > a > d, e$ の順となる。しかし、カーボンブラックや強い熱処理を加えてない炭素では層格子の大きさに広い分布があり、表1に示したような従来用い

られている結果は結晶子の大きさを過大に評価する傾向があることが指摘されている⁶⁾。そこでダイヤモンドの解析⁷⁾をおこなってみたが、その結果は表1よりも相互間の差は認めがたかった。

このように (002) (10) (11) などの回折帯を用いて区別することは余り有効ではなかった。しかし、表1に示したように、X線回折を 5° (2θ) 付近までおこなうと図1にみられるように気相析出以外の残留炭素あるいはクラウン等に存在し、スートにはみられない回折帯が $d \approx 7 \text{ \AA}$ (12° , 2θ 位) 付近に現われる。この部分の詳細を F.T. 法で代表例につきしらべると図2のようになる。このことから $7 \text{ \AA}$ バンドの有無はこれまでの結果では炭素質の生成過程の差、即ち気相析出型とそれ以外とを区別する特徴とみられ、形態的観察とあわせれば燃焼にともなって発生する炭素質の生成過程識別の手掛りとなることがわかった。

本研究の一部は名古屋大学工学部で行なった。意見と便宜を頂いた群馬大学工学部大谷杉郎教授と試料を頂いた昭和石油研究所若菜 章所長に厚く御礼申上げる。

6) 黒田, 理学電機ジャーナル 4, 2, 328 (1962).

7) R. Diamond, *Acta. Cryst.* 11, 129 (1958); *ibid.*, 10, 359 (1957).

ポリビニルアルコールとその誘導体の示差熱分析†

(昭和 39 年 10 月 6 日 受理)

中村 儀郎・照井 英男*

1 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) およびその誘導体の熱挙動は種々の手段によって広く研究されているが、示差熱分析 (DTA) による研究は見当たらない。

著者らは、PVA に不純物として混在する硫酸、または水酸化ナトリウムのようなケン化剤、あるいは酢酸ナトリウムが、PVA の DTA 曲線におよぼす影響と PVA のケン化度またはホルマール化度の差異が DTA によってどの程度判別できるかについて検討を行なった。

2 実 験

混在する不純物またはケン化度の影響については 50 メッシュ以下の試料 100 mg, α -アルミナ 25 mg, ホルマール化度の影響については同様粒度の試料, α -アルミナ各 100 mg の混合物を別の α -アルミナの内部にサンドイッチ状につめて、既報¹⁾記載の装置によって $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で DTA 曲線を求めた。

加熱減量測定は同様粒度の試料, α -アルミナ各 150 mg の混合

物を $170 \text{ kg}/\text{cm}^3$ に加圧錠剤成型し、この錠剤を別の α -アルミナ 1 g の内部につめて昇温速度 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ で行なった。

3 結果と考察

3-1 硫酸または水酸化ナトリウムの混在の影響

5% 硫酸または 3% 水酸化ナトリウムで市販 PVA を再ケン化した場合、これらのケン化剤が混在する PVA の DTA 曲線と加熱減量 (TGA) 曲線を図1に示した。再ケン化 PVA のケン化度は 99.94%, $\bar{P}$ は 1400 である。

TGA 曲線から、ケン化剤が混在すればその量が多いほど PVA は熱分解しやすくなることがわかるが、この傾向は DTA 曲線においてとくに明瞭に認めることができる。したがって、PVA の DTA 曲線の傾向から硫酸または水酸化ナトリウムのようなケン化剤の混在を予知できるが、一方 PVA の正確な DTA 曲線の測定に当ってはこれらの試薬を完全に中和または抽出除去しなければならない。

3-2 酢酸ナトリウム三水塩の混在の影響

メタノール抽出精製した PVA (ケン化度: 88.0%, $\bar{P}$: 2400) に種々の量の三水塩を混合した試料の DTA 曲線を、三水塩のそれと比較して図2に示した。

図から塩の混在は PVA の DTA 曲線の傾向には影響しないが、塩の脱水に相当する先端温度 61°C の吸熱ピークの強度が塩の混在量に比例していることがわかる。

† 本報を「高分子の示差熱分析に関する研究(第3報)」とする。

* Yoshio NAKAMURA, Hideo TERUI 岩手大学工学部応用化学科: 盛岡市上田。

1) 中村, 岩手大工研報 15, 115 (1962).