表 10 0.2025 mol フェロシアン化カリウム標準液による市販亜鉛パウダー中の亜鉛の定量結果

市販亜鉛 パウダー 採取量 (g)	容量分析法 ^{a)}			温度滴定法 ^{b)}		
	Zn 定量値 (g)	Zn 含有率 (%)	精 度 (%)	Zn 定量値 (g)	Zn 含有率 (%)	精 度 (%)
0.10232	0.0987	96.4	3.5	0.101	102.3	1.6

a) ジフェニルアミンを指示薬とする常法による定量結果。

b) 示差法による結果。

段階に起こっていると推定され、第一の屈曲点において中間生成物が生成し、次に最終的に複塩 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ が生成して、この点が終点に基づく屈曲点であると考えられる。

(3) 示差法によって、0.7 mol/l 程度の亜鉛は精度および正確度 1% 程度で定量可能である。対照法による結果は精度、正確度ともに、示差法に劣る。これは終点に基づく屈曲点が鋭さに欠けていることに起因すると考えられる。

(4) 対照法により測定した亜鉛とフェロシアン化カリウムの反応熱 ΔH の値は -3.4 kcal/mol であった。

(5) 市販の亜鉛パウダー中の亜鉛を定量した結果は容量分析法による結果と比較して、やや高値を示したが、この原因は亜鉛とフェロシアン化カリウムとの反応熱 ΔH の値が低く、温度滴定法にとってやや不利でもあり、得られた滴定曲線の S/N 比もやや悪く、このため誤差が大きくなったものと考えられる。

4 結 語

以上の結果を総括すると本法の示差法は、中和滴定、酸化還元滴定、沈殿滴定など広範囲にわたって適用でき得る方法である。また対照法は反応熱 ΔH を測定するための簡便な方法である。しかし、対照法は終点を示す屈曲点の鋭さが、濃度によって影響を受け、低濃度の試料に対しては、鋭さに欠け、不明瞭になり、したがって、定量誤差が大きくなる。一方、示差法では、低濃度の試料に対しても終点が鋭く、かつ明瞭であり、精度、正確度もほぼ満足すべき結果が得られた。また、示差法は亜鉛をフェロシアン化カリウム標準液で滴定した場合に滴定曲線上に現われた二つの屈曲点などの例のように、反応過程の中間生成物などに関する知見も得られる。さらに、示差法は、ハロゲンイオンの 2 成分混合物、3 成分混合物などの分別定量が可能である。従来の温度滴定法では、このような系の混合物の分別定量は困難であったが、本法の示差法は、この点で優れた方法ともいえよう。

従来の温度滴定法は滴定をジュワフラスコなど断熱容器中で滴定を行なう必要があるが、本法は半断熱型容器の使用で十分満足できる定量精度が得られる点でも簡便法といえよう。

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会発表)

本実験を行なう上において種々援助を賜った東亜電波工業株式会社研究所、筒井清二博士に感謝致します。

高圧雰囲気下の示差熱分析による酸化鉄-イオウ触媒の研究^{*1}

(昭和 44 年 1 月 11 日 受理)

石 井 忠 雄^{*2}・真 田 祐 治^{*3}・武 谷 愿^{*2}

示差熱分析 (DTA) により石炭の高圧水素化分解反応の触媒の研究を行なった。用いた触媒は Fe_2O_3 、 Fe_2O_3+S 、赤泥 (アルミ工業において排出される粗酸化鉄) および赤泥 + S である。DTA 装置は容積約 60 ml の双子型オートクレープで実験の範囲は $100 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ 、 $20 \sim 500^\circ\text{C}$ であった。

石炭の高圧水添反応の DTA 曲線および高圧の H_2 、 N_2 、 He の雰囲気下のこれらの触媒の DTA 曲線、さらに 500°C 付近の触媒試料の X 線分析から次の結果が得られた。1) 赤泥は Fe_2O_3 と同様の熱的变化を示し、2) 赤泥および Fe_2O_3 は触媒効果がないが、これらの触媒活性はイオウを添加することにより増進され、3) この活性は $S/Fe=0 \sim 1$ の範囲で S/Fe が増大するにつれ著るしく増大した。石炭の高圧水添反応過程において Fe_2O_3 は次の行程にしたがって変化し、 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 付近において FeS の形態で触媒活性が現われるものと思われる。

- イオウの融解 (吸熱, $110 \sim 140^\circ\text{C}$)
- $S + H_2 \xrightarrow{(Fe_2O_3)} H_2S$
- $Fe_2O_3 + H_2S \longrightarrow FeS + FeS_2 + H_2O$ (発熱, $200 \sim 240^\circ\text{C}$)
(一部は $Fe_3O_4 + H_2S \longrightarrow FeS + FeS_2 + H_2O$)
- $FeS_2 + H_2 \longrightarrow FeS + H_2S$ (吸熱, $270 \sim 330^\circ\text{C}$)

1 緒 言

著者らはすでにボーキサイトからアルミナを製造する際に排出される酸化鉄を主成分とする残分、いわゆる赤泥を触媒として石炭の高圧水添反応の工業反応速度論的研究を報告し^{1,2)}、またこの

反応に赤泥触媒以外にモリブデン系、スズ系、亜鉛系などの種々の触媒を用いたときの水添反応経過を示差熱分析 (DTA) により追跡し、そのピーク頂点温度より、これらの触媒の性能を比較した³⁾。これによると、赤泥触媒は高圧水添反応に対してほとんど活性を示さないが、イオウを添加すると明らかに活性が現われることが認められた。ここで一般に被毒作用を有するイオウがどのような経過を経て助触媒の効果を示すに至るかは興味ある問題で

*1 前報、石井忠雄、真田祐治、武谷 愿、工化、71、1783 (1968)。

*2 Tadao ISHI, Gen TAKEYA 北海道大学工学部応用化学科：札幌市北 12 条西 8 丁目。

*3 Yūji SANADA 三井東圧化学株式会社大阪工業所：大阪府高石市高砂。

1) 石井忠雄、前河涌典、武谷 愿、化学工学、29、988 (1965)。
2) 武谷 愿、石井忠雄、燃料協会誌、47、116 (1968)。
3) 石井忠雄、真田祐治、武谷 愿、工化、71、1783 (1968)。

あるが、従来のオートクレープによる回分式等温実験では高圧下の反応過程における触媒の形態変化を検討することは極めて困難であった。

これに対して DTA 法は一定速度で昇温しつつ反応に伴う熱変化を測定する動的研究手法であり、広範囲の温度領域にわたって迅速に反応の変化を追跡でき

る特色を有し、触媒研究に対する screening device⁴⁾ として注目されつつある。さらに前報で述べたように高圧触媒反応においても十分に適用できることがわかったので、本報告は酸化鉄触媒を高圧下の水添触媒として用いる場合に、イオウを添加したとき触媒がどのように形態変化するかを先に著者らが開発した高圧示差熱分析装置⁵⁾により研究したものである。

2 実 験

実験に使用した高圧 DTA 装置および実験方法は前報と同一である。赤泥はアルミニウム工業において排出された残分で、分析結果は Fe_2O_3 : 41.5%, Al_2O_3 : 21.4%, SiO_2 : 12.4% でその他 TiO_2 , CaO , MgO を少量含有し、灼熱減量は 18.2% であった。ここに示したように主成分は Fe_2O_3 であり、これが主として触媒作用に関係があるものと思われる。そこで市販の Fe_2O_3 ⁴⁾ にイオウを添加した場合にどのような形態変化を経て触媒活性が現われるかを検討し、赤泥触媒の挙動と対比した。試料として用いた石炭は北海道産褐炭である住吉炭 (200 メッシュ以下) で、170 メッシュ以下に粉碎した触媒と十分よく混合して用いた。DTA の昇温速度は $2^\circ\text{C}/\text{min}$ である。熱電対は Aeropak アルメル・クロメル熱電対で、素線径 0.28 mm, シース外径 1.6 mm である。

3 実験結果と考察

3.1 Fe_2O_3 , 赤泥およびこれらにイオウを添加した触媒による石炭の高圧水添反応の DTA

市販の Fe_2O_3 およびこれにイオウを添加した触媒による石炭の高圧水添反応の DTA 結果を表 1, 図 1 に示した。またこれらには比較のため、触媒を使用しないとき、および赤泥触媒による結果も示してある。無触媒の場合 (No. 24) は $400\sim 450^\circ\text{C}$ に幅の広い発熱ピークが現われ、赤泥触媒 (No. 34) または Fe_2O_3 触媒 (No. 79) の場合もこれとよく類似した曲線が得られ、どちらも触媒効果がほとんど認められない。しかるに、これらにイオウを添加すると (No. 78, No. 30) このピークは鋭くなり、その頂点温度も低温側にずれ明らかに触媒効果が現われてくる。またイオウを添加した場合は $200\sim 250^\circ\text{C}$ に発熱ピークが発生し、この温度で酸化鉄とイオウの反応が起こり酸化鉄触媒が活性になるものと考えられる。

3.2 Fe_2O_3 , 赤泥の種々の雰囲気における形態変化

Fe_2O_3 , 赤泥を高圧の水素 および 窒素の雰囲気中で温度を上昇

表 1 Fe_2O_3 , 赤泥触媒による石炭の高圧水添反応の DTA

実験 No.	触 媒	昇温速度 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	ピーク 頂点温度 ($^\circ\text{C}$)	装 入 量 (g)				反応 圧 (kg/cm^2)	最高到達 温度 ($^\circ\text{C}$)	転 化 率 ^{a)} (%)
				石 炭	主 触 媒	イ オ ウ	計			
24	な し	1.8	420~436	5.00	0	0	5.00	207~229	484	41
79	Fe_2O_3	2.0	424	4.78	0.22	0	5.00	209~228	494	40
78	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}$	2.0	380	4.64	0.20	0.16	5.00	202~207	495	60
34	赤 泥	2.1	429	4.55	0.45	0	5.00	206~208	480	45
30	赤泥 + S	2.2	397	4.47	0.48	0.05	5.00	208~221	464	54

a) 転化率 = $\frac{(\text{試料乾燥石炭}) - (\text{ベンゼン不溶の石炭})}{(\text{試料乾燥石炭})} \times 100 (\%)$

図 1 Fe_2O_3 , 赤泥触媒による石炭の高圧水添反応の DTA

——: 石炭のみ (No. 24), — — —: 石炭 + Fe_2O_3 (No. 79),: 石炭 + $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}$ (No. 78), — · — · —: 石炭 + 赤泥 (No. 34), — — — —: 石炭 + 赤泥 + S (No. 30)

させたときの形態の変化を DTA により追跡した。結果を一括して表 2, 図 2 に示した。

(1) Fe_2O_3 (No. 85, 86) 高圧の水素雰囲気中で Fe_2O_3 を 494°C まで加熱した試料 (No. 85) を室温で X 線回折した結果は Fe_3O_4 であり、 Fe_2O_3 , FeO , Fe などの存在は認められなかった。この生成物が Fe_3O_4 であることは磁性を有していること、色調が黒色であることなどからも推定できる。

村田⁶⁾ は粉末酸化第二鉄の $200\sim 600^\circ\text{C}$ における水素還元速度を振り式熱天秤を使用して常圧流通法で測定し、一方、X 線回折と化学分析を併用して還元過程を検討した。これによると Fe_2O_3 の還元反応は少なくとも 2 段階に進行し、第 1 段階は $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ が定量的に進行し、 260°C 以下ではこれ以上の還元は進行しない。 275°C 以上になると還元反応はさらに進行し、第 2 段階の $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO} +$

表 2 酸化鉄触媒の種々の高圧雰囲気ガス中の形態変化

実験 No.	触 媒	雰囲気ガス		装 入 量 (g)				最高到達 温度 ($^\circ\text{C}$)	生成物 の色調
		種 類	初圧(室温) (kg/cm^2)	主触媒	イオウ	計			
38	S	H_2	124	0	7.00	7.00	491		
85	Fe_2O_3	"	130	7.00	0	7.00	494		黒
86	"	N_2	129	7.02	0	7.02	493		赤褐色
82	" + S	H_2	129	3.94	3.11	7.05	493		黒
88	"	"	130	2.36	1.85	4.21	250		黒褐色
83	"	N_2	128	3.91	3.09	7.00	495		こげ茶
84	"	H_2	66	3.91	3.09	7.00	494		こげ茶
75	赤 泥	H_2	130	7.05	0	7.05	468		黒
77	"	N_2	107	7.00	0	7.00	491		赤褐色
32	" + S	H_2	126	6.37	0.64	7.01	463		黒
76	"	N_2	119	6.37	0.64	7.01	488		黒褐色

6) 村田義夫, 笠岡成光, 工化, 61, 1440 (1958); 62, 1189, 1195 (1959); 63, 1190 (1960).

4) C. E. Locke, H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem.*, 52, 515 (1960).

5) 武谷 豊, 石井忠雄, 牧野 和夫, 上田 成, 工化, 69, 1654 (1966).

*4 関東化学製 1 級試薬,

図 2 Fe_2O_3 、赤泥触媒の種々の高圧雰囲気ガス中の DTA

—: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2$ (No. 85), — —: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-N}_2$ (No. 86),: 赤泥- H_2 (No. 75),
- · - ·: 赤泥- N_2 (No. 77)

$\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ が連続的に起こり、還元率は 100% に向って進行する。また 25~600°C における自由エネルギー変化を算出し、この値から平衡定数 K_p を求め、450°C における値として $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ に対しそれぞれ 1.43×10^5 , 2.21×10^{-2} , 7.14×10^{-1} を得ている。さらに $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ は発熱反応であるのに対し $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ は著しい吸熱反応であることを示している。しかしながら Emmett, Neuman らが求めた平衡図 ($K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ 対 $1/T$) によると⁷⁾ Fe_3O_4 が金属鉄と平衡共存するために必要な水素中の水蒸気の容積百分率が 300°C 以下ではきわめて小さいことから、低温における還元が Fe_3O_4 で休止することは理解できるが、第 2 段の FeO の生成は 570°C 以下では認められないことになる。

著者らの DTA 実験は高圧水素雰囲気中で 2°C/min で昇温しつつ熱変化を測定したもので、村田らの等温条件下の結果と直接には比較できないが、500°C 付近まで昇温しても X 線回折結果は Fe_3O_4 のみで FeO , Fe の存在は認められない。これらの相違は著者らおよび Emmett らの結果は密閉系における測定であるのに対し、村田らの結果は水素を流通しつつ測定したもので、生成水が系内に蓄積されないことに原因するものと考えられる。著者らの DTA 曲線 (No. 85) から $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ に相当する明瞭な吸熱ピークが得られないので 500°C 付近まででは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 以上の還元はほとんど起こっていないと思われる。DTA 曲線 No. 86 は高圧窒素雰囲気中の Fe_2O_3 の挙動を検討したもので、曲線はほとんど変化がなく、また最終生成物の X 線回折結果は完全に Fe_2O_3 であることを示し、何等の変化もうけていないことがわかる。

(2) 赤泥 (No. 75, 77) 図 2 にはまた赤泥を高圧の水素、窒素雰囲気中で処理したときの DTA 曲線を示してある。No. 75 では Fe_2O_3 の場合と著しく異なり、260°C および 340°C 付近に吸熱ピ

ークが現われ、一見赤泥中に含まれる Al_2O_3 , SiO_2 , その他の不純物の影響により、Mosesman⁷⁾ がのべているように FeO が生成されたように思われるが、窒素雰囲気の場合 (No. 77) もほぼ同一温度でこれらのピークが現われ、水素、窒素両雰囲気における曲線は全体的によく類似しているので、 Fe_2O_3 の還元などの化学反応によるものでなく、他の混合成分を含めての熱的分解などによるものと考えた方がよい。

未処理の赤泥の X 線回折結果は、一般に回折ピークは小さく、 Fe_2O_3 および $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に相当するもの、その他いくつかの同定できないピークが認められた。この赤泥を水素雰囲気中で加熱処理をすると Fe_3O_4 が同定され、 Fe_2O_3 の場合と同様に Fe_2O_3 , FeO , Fe はまったく認められない。

窒素雰囲気中で処理したものは未処理のものと同様に Fe_2O_3 であるが、その他 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_3$ に相当するような回折ピークが現われた。

このように赤泥の主成分 Fe_2O_3 は純 Fe_2O_3 とほぼ同様の経過をたどり、その他の混合成分は熱分解とか、一部は還元作用を受けるものと思われる。

3.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}$ 、赤泥 + S の種々の雰囲気における形態変化

高圧の水素、窒素、ヘリウム等の雰囲気において、 Fe_2O_3 、赤泥にイオウを添加した場合の形態の変化を DTA により追求した。結果を表 2、図 3 に示す。

(1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S} : \text{H}_2$ (No. 82, 88) Fe_2O_3 3.94 g と粉末イオウ 3.11 g の混合物を高圧水素雰囲気中で 500°C まで 2°C/min の昇温速度で上昇した時の DTA 曲線を図 3 の No. 82 に示した。この曲線は 220°C 付近に極めて大きな発熱ピーク (50°C 以上) が発生し、つづいて 300°C 付近に吸熱ピークが現われた。実験終了後、廃ガス中には H_2S が検出され、また水の生成が認められた。実験終了後の試料を X 線分析すると FeS の回折ピークが現われ、 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , Fe 等のピークは認められない。したがって Fe_2O_3 は高圧水素雰囲気中でイオウの存在のもとに FeS

図 3 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}$ 、赤泥 + S の種々の高圧雰囲気ガス中の DTA

—: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S-H}_2$ (No. 82), — —: S-H_2 (No. 38),: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S-N}_2$ (No. 83),
- · - ·: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S-He}$ (No. 84), — — —: 赤泥 + S-H_2 (No. 32), — · —: 赤泥 + S-N_2 (No. 76)

7) 触媒学会編, “元素別触媒便覧, 触媒工学講座 10”, 地人書館 (1967) p. 423; H. Emmett, “Catalysis Vol. III”, Reinhold Pub. Co., New York (1955) p. 275.

となったことを示している。

No. 88 は No. 82 と同様の反応を行ない、220°C 付近で発生する急激な発熱ピークの終了点 (250°C) で触媒試料を取り出したもので、この触媒試料の X 線分析結果は FeS_2 と FeS の混合物であった。この場合も廃ガス中には H_2S が検出されるので、この段階でも H_2S が生成されたことを示している。No. 82 の最終生成物はすべて FeS であったから、250°C 以上の温度において FeS_2 が水素と反応して FeS になるものと推定され、300°C 付近で発生する No. 82 の吸熱ピークはこの反応に相当する。

(2) $\text{S} : \text{H}_2$ (No. 38) No. 38 はイオウの高圧水素雰囲気における DTA である。100~150°C にイオウの融解による吸熱ピークが発生するが、その外には明瞭なピークは存在しない。300°C 付近の曲線のみだれの原因は不明である。また、この廃ガス中には H_2S 臭がないことから、 Fe_2O_3 が共存しないと H_2S はこの温度範囲では生成し難いことがわかる。

(3) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S} : \text{N}_2$ (No. 83), $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S} : \text{He}$ (No. 84) 窒素およびヘリウムの高圧雰囲気における DTA 曲線を No. 83, 84 に示す。この場合には 100~150°C におけるイオウの融解に相当する部分に吸熱ピークが現われるほかは 400°C までまったく変化が認められず、450°C 付近になって発熱ピークが現われるだけである。この廃ガスには SO_2 が検出され、生成物の X 線分析結果は両者ともまったく同一であり、いずれも FeS_2 であることがわかった。これらのことから不活性雰囲気では $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{SO}_2$ が 450°C 付近で進行するものと推定される。ヘリウム中の 470°C 付近のピークが窒素中の 450°C 付近のピークより小さいのはヘリウムの場合圧力が低いためであろう。

(4) Fe_2O_3 , S , H_2 系の反応過程 以上の結果から高圧水素雰囲気における Fe_2O_3 と S の 500°C までの反応過程の大略は次のように推論できる。

(a) S の融解 吸熱 (110~140°C)

(b) $\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ (Fe_2O_3 存在下)

(c) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 発熱 (200~240°C)

(d) $\text{FeS}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2\text{S}$ 吸熱 (270~330°C)

反応 (c) では Fe_2O_3 の一部が還元され Fe_3O_4 となり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{FeS} + \text{H}_2\text{O}$ も進行するものと思われる。

(5) 赤泥+ $\text{S} : \text{H}_2$ (No. 32) No. 32 は Fe_2O_3 のかわりに赤泥とイオウの混合物の高圧水素雰囲気における DTA 結果である。 Fe_2O_3 の場合に比してピーク頂点の位置に若干のずれがあるが、No. 82 の Fe_2O_3 とイオウの混合物の場合とよく類似している。しかしながら、実験終了後の廃ガス中には H_2S 臭がない。生成物の X 線回折ピークは一般に小さく不明瞭にはなるが、 FeS , Fe_3O_4 の存在が推定でき磁性も強い。 Fe_2O_3 , FeO , Fe などは認められない。No. 82 と異なって生成物中に Fe_3O_4 が存在することは、赤泥中の Fe に対するイオウの添加量が少なく、 FeS , FeS_2 となる以外の Fe_2O_3 が水素により還元され Fe_3O_4 となったものと思われる。廃ガス中に H_2S 臭がないこともこれから推論できる。

(6) 赤泥+ $\text{S} : \text{N}_2$ (No. 76) No. 76 は赤泥と S の混合物の高圧窒素雰囲気中における DTA 曲線である。この場合は No. 83 の Fe_2O_3 の場合に比べて 450°C 付近の発熱ピークは明瞭でなく、そのかわりに 280°C 付近に発熱ピークが発生する。最終生成物の X 線分析結果は Fe_2O_3 および FeS_2 が同定できるので 280°C 付

近の発熱ピークは $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{SO}_2$ の反応が赤泥中の他の成分の何等かの作用により低温にずれたのではないと思われるが詳細は不明である。生成物中に Fe_2O_3 が残存するのはイオウの添加量が不十分であったためと思われる。

以上のことから、赤泥+ S の挙動は他の種々の混合物のためピークの位置などに若干のずれがあるが、 Fe_2O_3 系の挙動とよく類似していて、石炭の高圧水添反応に対する触媒作用は Fe_2O_3 の触媒作用とほぼ同一のものであることが推論できる。

なお、生成物の常温における X 線回折結果を一括して図 4 に示した。

図 4 X 線回折結果

3.4 FeS の触媒作用

以上考察したように、 Fe_2O_3 、赤泥ともそれ自体では水添触媒として活性を示さないが、これにイオウを添加すると 200°C および 300°C 付近において FeS となり、この FeS が 400°C 付近において触媒作用を示すことが推論された。そこで $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}$ を高圧水素雰囲気中で 493°C まで加熱処理して合成した FeS (No. 82) と、市販の FeS^{*5} を用いて石炭の高圧水添反応を行なった。どちらも 170 メッシュ以下に粉碎し前述と同一の方法で DTA 曲線を測定した。結果を表 3、図 5 に示す。合成 FeS は市販品 FeS に比べてピーク頂点温度は 25°C 低下し、ピークの形状も鋭く、また高さも高いことなどから触媒活性の高いことがわかる。最終転化率も市販品より 10% 高い。市販品 FeS の頂点温度は 410°C で石炭単独の場合と大差なく触媒活性の低いことがわかる。

合成 FeS は色調は黒色で磁性がまったくないが、市販 FeS はそれよりも褐色を帯びまた強い磁性を有している。ここに用いた市販 FeS の製造方法の詳細は不明であるが、一般に市販されて

*5 日本理化学品(株)。

表 3 FeS 触媒による石炭の水添反応

実験 No.	触 媒	昇温速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	ピーク 頂点温度 ($^{\circ}\text{C}$)	装 入 量 (g)			反応 圧 (kg/cm^2)	最高到達 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	転 化 率 (%)
				石 炭	触 媒	計			
89	FeS 市販品	2.11	410	4.76	0.24	5.00	209~226	490	40
90	FeS 合成品 (No. 82)	1.95	385	4.77	0.23	5.00	206~213	490	50

図 5 合成および市販 FeS 触媒による石炭の高圧水添反応の DTA
—：合成 FeS (No. 82 による) (No. 90), ---：市販 FeS (No. 89)

いる FeS はかなり過剰の鉄を含んでいるといわれている⁸⁾。これに対し著者の No. 82 における合成条件は Fe_2O_3 : 3.94 g と S : 3.11 g とから調製 (モル比 Fe : S = 1 : 2) したものでイオウが過剰に存在している。しかしながら X 線回折ピークは両者はほとんど一致していて、どちらも FeS に相当し大きな差は認められないが、市販 FeS には合成 FeS にない $2\theta = 57.0^{\circ}$ にピークが現われる。これは Fe によるピークとも考えられるが、その他の Fe のピークが認められないので Fe と断定できない。

3.5 赤泥触媒に対するイオウ添加割合と活性

前述のように FeS 調製時における Fe : S の混合比が触媒活性に何等かの影響を与えることが推察される。そこで赤泥触媒に対してイオウの添加割合を 10~100 (wt%) で変化させ、石炭の高

表 4 赤泥触媒におけるイオウ添加量と触媒活性の関係

実験 No.	昇温速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	ピーク 頂点温度 ($^{\circ}\text{C}$)	装 入 量 (g)				反応 圧 (kg/cm^2)	最高到達 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	転 化 率 (%)	S/Fe (モル比)
			石 炭	赤 泥	イ オ ウ	計				
30	2.17	397	4.50	0.45	0.045	5.00	208~221	464	54	0.6
74	1.99	383	4.40	0.44	0.13	5.01	205~210	501	54	1.8
73	2.08	377	4.35	0.44	0.22	5.01	208~210	494	57	3.1
72	2.01	372	4.18	0.42	0.42	5.02	208~218	494	50	6.0

図 6 赤泥触媒に対するイオウ添加量と触媒活性の関係

イオウ添加率 (wt%) { ——— (No. 34) 0, — (No. 30) 1, --- (No. 74) 3,
——— (No. 73) 5, ——— (No. 72) 10

圧水添反応に対しその活性がどのように変化するかを DTA ピークの頂点温度から検討した。赤泥は石炭の 10 (wt%) 用いた。結果を表 4、図 6 に示す。これによると 350~400 $^{\circ}\text{C}$ の石炭の水添反応に

相当する発熱ピークはイオウの添加量が多くなるにつれて次第に低温側にずれ、活性が増大していくことを示している。また 200~250 $^{\circ}\text{C}$ の $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S} + \text{H}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の発熱ピークはイオウ添加量の増加とともに大きくなる。しかし No. 32 において 300 $^{\circ}\text{C}$ 付近で現われた $\text{FeS}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2\text{S}$ に相当する吸熱ピークがない。これは試料中の赤泥の割合が少量であるためピークとして認められないのではないと思われる。

石炭水添反応に相当する発熱ピークの頂点温度とイオウの添加割合との関係を示したのが図 7 である。この図では赤泥中の鉄は Fe_2O_3 の形態で 41.5% 含有しているとして計算した。S : Fe のモル比 1 : 1 付近までイオウの添加量が増加するにつれピーク頂点温度は急激に低下し活性の上昇が明らかであるが、それ以上イオウを添加しても大きな

図 7 イオウ添加割合とピーク頂点温度

○：赤泥触媒，△：合成 FeS 触媒 (No. 90)，×： Fe_2O_3 触媒 (No. 78)

変化がない。比較のため触媒に $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}$ (No. 78) および合成 FeS (No. 82) で調製を用いた場合の結果も示したが、赤泥の曲線によくあてはまっている。

これらの結果より酸化鉄それ自身は触媒の活性を示さないが、イオウを Fe に対し等モル以上添加することにより FeS の形態で活性を示すことが推論される。

4 結 言

石炭の高圧水添反応は固、液、気三相の高圧下の反応であり、反応物自体の構造も未だ不明な点が多く、反応過程は多くの素反応よりなる極めて複雑なものであるため、反応の理論的解析は不可能に近い現状にある。この反応に赤泥のような天然物残分を触媒として用いた場合の触媒作用の研究に対し、従来の一般に用いられている研究手法では限られた知識しか得られない。

本報告は示差熱分析法をこのような複雑な液相接触高圧水添反応の分野にも適用し、刻々変化する反応条件下の熱

8) 千谷利三, “無機化学 (下)”, 産業図書 (1967) p. 1189.

変化の測定から触媒作用を検討しようとする試みを行なったが、比較的簡単に、広範囲の温度領域にわたって触媒の形態変化に対する多くの知見を得ることができた。しかしながら、なぜ酸化鉄が FeS の形態で触媒活性を示すようになるかの解答はこの研究

より得ることができない。今後はさらに反応の本質を探索するとともに、FeS の反応時における固体物性論的研究が必要であろう。

(昭和 43 年 11 月 15 日, 第 4 回熱測定討論会 (東京) 発表)

含塩素合成高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー

(昭和 43 年 12 月 24 日 受理)

柘 植 新・奥 本 忠 興・武 内 次 夫^{*1}

ポリ塩化ビニル, ポリ塩化ビニリデンなどの単独重合体, 塩化ビニル-塩化ビニリデン, エチレン-塩化ビニルなどの共重合体, あるいはポリエチレンやポリ塩化ビニルの改質を目的として, これらを様々な程度に塩素化した塩素化ポリエチレンおよび塩素化ポリ塩化ビニルなどについて, 0.2~0.5 mg 程度の微粉末状にした試料を, 熱容量の小さい銀製の試料ホルダーに保持して, 窒素キャリアガスを流しながら, ガスクロマトグラフに直結した加熱炉中で 430~660°C で熱分解して得られたパイログラムから, 熱分解の機構, 各系列の含塩素合成高分子の定性および塩素原子の分布について検討した。この方法により, 簡単な操作で, しかも微量の試料を用いて, 含塩素合成高分子の微細構造に関するよい情報が得られる。

1 緒 言

主鎖はポリエチレンと同じ C-C 結合であり, かつエチレン単位の四つの水素のうちのいくつかを塩素で置換した構造の合成高分子には, ポリ塩化ビニル, ポリ塩化ビニリデンなどの単独重合体, 塩化ビニル-塩化ビニリデン, エチレン-塩化ビニルなどの共重合体, あるいはポリエチレンやポリ塩化ビニルを後から様々な程度に塩素化して得られる新しい塩素化合成高分子などがあり, 今日これらの種々の含塩素合成高分子は工業材料としても非常に重要視されている。これらの種々の炭素骨格をもつ含塩素高分子中の塩素の分布を概観すると, 単独重合体の場合には主として頭-尾結合をとり立体規則性などの効果を考えないとすれば, 規則的なものである。一方, 共重合体の場合には連鎖分布の概念の導入で若干複雑となるが, 重合理論からも一定の規則性は予測される。しかしながら前記の塩素化高分子では塩素の分布はもとの高分子の構造, 塩素化の移度あるいは塩素化の条件によって非常に複雑となり簡単に予測することは困難である。

従来これらの含塩素合成高分子の分析は主として元素分析 (塩素定量), 核磁気共鳴 (NMR), 赤外吸収スペクトル (IR) および示差熱分析計 (DTA) などによって行なわれてきた。しかしながら熱分解ガスクロマトグラフィーによるこれらの高分子の研究はポリ塩化ビニル^{1,2)} およびその共重合体^{1,3)} に若干みられる程度で, 他の高分子への数多くの報告に比べて著しく少ない。この原因としては含塩素高分子を熱分解する際に発生する多量の塩化水素が分離カラムを劣化したり, 腐蝕したりするために, パイログラムの再現性がよくないことおよび, 塩化水素は高感度検出器として一般に広く用いられている水素炎イオン化検出器には感度をもた

ず使用できないことなどが挙げられる。

著者らは先に PGC に用いる熱分解装置の心臓部である試料ホルダーを改良して二次分解を抑制した再現性のよいパイログラムを得る方法を報告⁴⁾ した。この方法を用いて, さらに熱分解の際発生する塩化水素によるカラムの劣化および腐蝕を防ぐためカセイソーダのプレカットカラムで捕集して, 主として脱塩酸-環化反応により生じた芳香族炭化水素およびこれらの塩素置換体を水素炎イオン化検出器を用いて検出する方法により, 塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体の triad の連鎖分布の決定⁵⁾ および塩素化ポリエチレンの塩素分布の研究⁶⁾ などを報告してきた。

本研究では前述の一連の炭素骨格をもつ種々の含塩素高分子のパイログラムから, それぞれの高分子を判別すると同時に, 塩素の分布に関する知見を得る方法を検討した。

2 実 験

2.1 試 料

エチレンの主鎖に塩素分子がいくつか配位した構造の高分子化合物は多様に存在することが考えられる。本実験では添加剤を含まないポリ塩化ビニル (PVC: 三井化学製), ポリ塩化ビニリデン (PVdC: 山下研究室製)^{*2}, エチレン-塩化ビニル共重合体⁷⁾ (P(E-VC): 積水化学製), 塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体^{8,9)} (P(VC-VdC): 山下研究室製)^{*2} および当研究室で溶液法

^{*2} 名古屋大学工学部合成化学科。

4) 柘植, 奥本, 武内, 工化, 71, 1634 (1968)。

5) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi, *Makromol. Chem.*, 123, 123 (1969)。

6) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi, *Makromol.*, 2, 200 (1969)。

7) A. Misono, Y. Uchida, K. Yamada, *Polymer Letters*, 5, 401 (1967)。

8) K. Ito, S. Iwase, Y. Yamashita, *Makromol. Chem.*, 110, 233 (1967)。

9) Y. Yamashita, K. Ito, H. Ishii, S. Hoshino, M. Kai *Makromolecules*, 1, 529 (1968)。

^{*1} Shin TSUGE, Tadaoki OKUMOTO, Tsugio TAKEUCHI
名古屋大学合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

1) 益子, 越膳, 仲尾, 工化, 68, 1206 (1965)。

2) B. Groten, *Anal. Chem.*, 36, 1206 (1964)。

3) A. Barlow, R. S. Lehrle, J. C. Robb, *Polymer*, 2, 27 (1961)。