フェロセンを添加したピッチ中の 光学的異方性小球体の挙動

大井章市^{*1)}・山田泰弘^{*2)}・本田英昌^{*2)}

(昭和48年12月13日受理)

Behavior of Mesophase Spherules formed in Coal-tar Pitch added Ferrocene

Shoichi OI

Mitsui Mining Co., Ltd.

and

Yasuhiro YAMADA and Hidemasa HONDA

National Industrial Research Institute of Kyushu

1. はじめに

ピッチ類の炭化初期過程で生成するメソフェース小球体はピッチの化学組成、熱処理条件などによって異なる変化を示す。特に、ヘテロ元素やメタフェースを含むピッチの場合、それらの量が多くなると生成するメソフェース小球体は一般に小さな球径のものとなり、これらの小球体が合体してピッチ全体が異方性構造となったときは微細なモザイク構造を形成する^{1)~6)}。

一方、石油系重質油を熱処理したときも重質油の種類によって異なったメソフェース小球体が生成する。このとき微細なモザイク構造を形成するような重質油は酸素、硫黄を多く含むため、これらのヘテロ元素によってメソフェース小球体の成長が阻害されたものと考えられている^{3),7)}。しかし、この重質油中には金属元素(バナジウム、ニッケル、鉄など)もまた、多く含まれているため、これらの金属元素がメソフェース小球体の生成状態に与える影響を無視することはできないと考えられる。そこで、これらの金属元素をほとんど含まないコールタールピッチに鉄を添加したとき、ピッチ中に生成するメソフェース小球体の挙動について検討した。

2. 実験方法

あらかじめキノリンによってメタフェースを除去したコールタールピッチ(以下これをピッチと言う)にフェロセン(特級相当品)を鉄の量に換算して0.01~3wt%加えた。これを窒素気流中でかくはんしながら毎分3℃の昇温速度で430℃まで加熱し、この温度でかくはん

せずに所定時間熱処理した。ここでかくはんをやめたのは、かくはんによってメソフェース小球体の生成状態が変化する⁸⁾のを防ぐためである。さらに比較のためにフェロセンを添加しないピッチも同様に熱処理した。これらの熱処理したピッチは樹脂に埋め込み常法にしたがって研磨したのち、その組織を反射偏光顕微鏡を用いて直交ニコル下で観察した。熱処理したピッチのキノリン不溶分量はJIS K 2425の規定に準拠して測定した^{*3)}。

なお、ピッチに添加したフェロセンは昇華性物質であるため、熱処理時に一部分昇華して系外に排出される状態が認められた。この排出されたフェロセンの量は、その添加量が多くなるにしたがって多いようである。そのため、厳密には熱処理したピッチ中に残存する鉄の量を定量する必要があったが、今回は熱処理したピッチ中に生成するメソフェース小球体の状態を観察することを主な目的としたため、鉄の量は添加したフェロセン中のその量をもって表示した。

3. 実験結果

フェロセンを添加しないピッチを430℃で0分熱処理^{*4)}してもメソフェース小球体の生成は認められなかった。しかし、この温度で30分間熱処理するとピッチマトリックス中に約1μmから約10μm、90分間熱処理すると(Fig. 1)約1μmから50μm以上の、いずれの場合も大小さまざまな大きさのメソフェース小球体の生成が認められた。

^{*3)} ピッチの熱処理過程でかくはんを行っていないので、添加した鉄や生成したメソフェース小球体は容器の底部に沈降している可能性が大きい。そこで、熱処理したピッチ全体を粉砕し、できるだけ均一に混合したものを試料とした。

^{*4)} 430℃まで昇温して直ちに冷却したものを意味する。

^{*1)} 三井鉱山(株):中央区日本橋室町 2-1-1

^{*2)} 九州工業技術試験所:鳥栖市宿町

Fig. 1 Polarized light micrograph of mesophase spherules formed in quinoline-soluble coal-tar pitch heat-treated at 430 °C for 90 min.

Fig. 2 Polarized light micrographs of mesophase spherules formed in quinoline-soluble coal-tar pitch added 1 wt% iron and heat-treated at 430 °C. Residence time ; a) 30 min., b) 90 min.

一方、鉄の量に換算して1wt%になるようにフェロセンを添加したピッチを430℃で所定時間熱処理したとき生成するメソフェース小球体の状態は、Fig.2に示すようにFig.1に示したものと異なるものであった。すなわち、430℃、0分の熱処理ではメソフェース小球体の生成は認められないが、この温度で30分間熱処理したときピッチ中に生成するメソフェース小球体の球径は、Fig.2-a)に示すように約5μmの大きさであり、90分間熱処理したときは、約20μmの大きさ(Fig.2-b))であった。そして、いずれの熱処理時間においても生成したメソフェース小球体はほぼ同じ大きさのものであった。

このように、フェロセンを添加しないピッチの場合、ピッチ中に生成するメソフェース小球体は大小さまざまな大きさのものであったが、フェロセンとして鉄を添加することによって生成するメソフェース小球体はその球径がほぼ同じ大きさのものになることが認められた。このようにピッチ中に生成するメソフェース小球体の大きさは、ピッチ中の鉄の量によって左右されるものと考えられるので、0.01~3wt%の鉄をピッチに添加し、430℃で90分間熱処理してメソフェース小球体の状態を調べ

Fig. 3 Polarized light micrographs of mesophase spherules formed in quinoline-soluble coal-tar pitch added various amounts of iron and heat-treated at 430 °C for 90 min. Amount of iron ; a) 0.1 wt%, b) 0.5 wt%, c) 3 wt%

た。その結果をFig.3に示す。0.01および0.1wt%の鉄を添加したピッチの場合、Fig.3-a)に示すようにフェロセンを添加しないピッチの場合(Fig.1)と同様に大小さまざまな大きさのメソフェース小球体の生成が認められた。0.5wt%添加した場合(Fig.3-b))、生成するメソフェース小球体は約30μmのほぼ同じ大きさのものであった。さらに3wt%添加した場合(Fig.3-c))、生成するメソフェース小球体は数μmの微細なものであった。このようにピッチに添加する鉄の量が増加するにしたがって生成するメソフェース小球体の球径は小さくなることが認められた。

4. 考 察

以上の結果から、ピッチに微細状態で鉄を0.5wt%以上添加して熱処理すると、そのピッチ中に生成するメソフェース小球体はほぼ同じ大きさの球径であり、しかも、鉄の添加量が増加するにしたがってその球径は小さくなることがわかった。この変化と0.1wt%以下の鉄を添加した場合ならびに無添加の場合とを比較すると、ピッチ中に存在する0.5wt%以上の鉄がメソフェース小球体の

Fig. 4 Change of quinoline insoluble part in coal-tar pitch added ferrocene.

生成、成長過程に影響を与えていることは明らかである。この過程を考える一つとして、鉄の添加量を変え 430°C で 90 分間熱処理して得られたピッチのキノリン不溶分量を測定した。その結果を Fig. 4 に示す^{*5)}。この図から鉄の添加量が 0.5 wt % 以上の場合は、0.1 wt % 以下の場合とくらべてキノリン不溶分量が非常に増加することが認

*5) ここに示したキノリン不溶分量は添加した鉄の量を考慮していないが、鉄の量はキノリン不溶分量にくらべて少量であるので一応無視した。

められる。これはピッチ中に生成したメソフェース小球体がほぼ同じ大きさのものになることと対応する。したがって、フェロセンとして添加した鉄はピッチ中に微細粒子として存在し、これがメソフェース小球体の生成の核となり、しかも、その生成を促進しているものと考えられる。

文 献

- 1) J. J. Kipling and P. V. Shooter, *Carbon* **4**, 1 (1966)
- 2) M. Ihatowicz, P. Chiche, J. Deduit, S. Pergermain and R. Tournant, *Carbon* **4**, 41 (1966)
- 3) 木村, 真田, 菅原, 古田, 本田, 杉村, 熊谷, 燃協誌 **49**, 752 (1970)
- 4) D. J. Bradford, E. Greenhalgh, R. Kingshoff, A. Senior and P. A. Bailey, *Proc. 3rd. Conf. on Ind. Carbon and Graphite*, London (1971) p. 520
- 5) K. J. Hüttinger, *Erdöl und Kohle* **26**, 21 (1973)
- 6) Y. Sanada, T. Furuta, H. Kimura and H. Honda, *Fuel* **52**, 143 (1973)
- 7) 真田, 古田, 熊井, 木村, 石油誌 **16**, 404 (1973)
- 8) J. D. Broocks and G. H. Taylor, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. **4**, ed. by P. L. Walker, Jr., Dekker, New York (1968) p. 256