

(I) 緒言

石炭, ピッチ類から生成するコークス組織はその原料, あるいは乾留条件により種々のものが得られる。しかしその生成機構に関しては, 明らかになっていない。著者らは有機試薬を乾留して得られる組織と, その乾留過程での対電子(以下スピンとする)の変化をE S Rで調べた。また石炭についても同様の方法で調べ, コークス組織の生成過程について, 二三の知見が得られたので報告する。

(II) 実験方法

2.1 用いた試料: 用いた有機試薬はナフタリン(c1ccc2ccccc2c1), アントラセン(c1ccc2cc3ccccc3cc2c1), ナфтаセン(c1ccc2cc3ccccc3cc2c1), クリセン(c1ccc2cc3cc4ccccc4cc3cc2c1), ピレン(c1ccc2c(c1)ccc3ccccc32), ベンズピレン(c1ccc2c(c1)ccc3cc4ccccc4cc32)である。石炭はビトリニットの平均反射率が0.55のアマックス炭から2.20のナタール炭までの9種類を用いた。

2.2 E S R: E S Rは日本電子社製FE3X型である。これに高温プローブを付け, 650℃まで試料を加熱しながら測定できるようにした。

(III) 実験結果

3.1 有機試薬から得られるコークス組織: 異方性組織が生成するのはナフタセンとベンズピレンである。クリセン, ピレンは等方性あるいはファイン・モザイク組織であった。ナフタリン・アントラセンは揮散してしまう。

3.2 乾留中のスピン変化: E S Rにより乾留中のスピン濃度の変化を調べたのが図1である。石炭については乾留中にスピン濃度が最大となる値を最大スピン濃度として, この値を反射率に対してプロットしたのが図2である。

(IV) 考察

4.1 有機試薬からのコークス組織の生成機構: 異方性の強いコークス組織が得られるためには乾留中にラジカル反応を含む複雑な反応が活発に起るものと考えた。その結果乾留中にスピン濃度の増加がいちぢるしい。また芳香族環数が同じ4環でも異方性を生じやすいものと, そうでないものがある。これはラジカル反応を起しやすいかどうかを分子軌道法より計算した自由原子価¹⁾の値を比較すれば判定できそうである。

4.2 石炭からのコークス組織の生成機構: 乾留中にラジカル反応を含む複雑な反応によって異方性組織が生成するのは反射率1.4附近の石炭がもっとも活発であると考えた。それ以上の反射率の石炭は, 原炭の状態ですでにある程度異方性を有しており, 乾留中での反応はそれほど活発ではないと考えた。

文献: Y.Yokono, K.Miyazono, Y.Sanada and Marsh; Fuel 58(1979), P.692

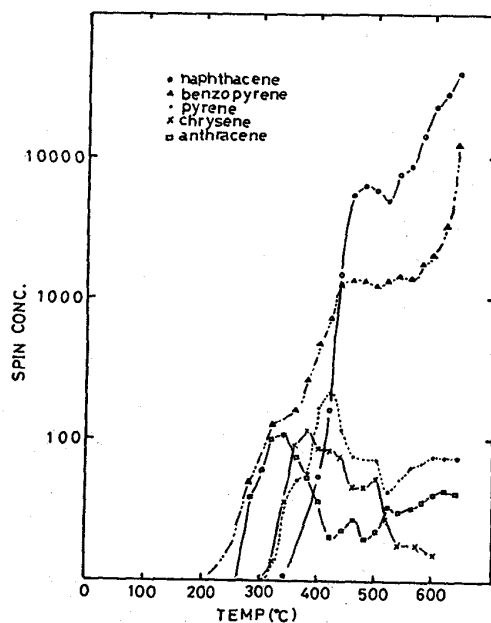


図1 有機試薬の乾留中のスピン濃度変化

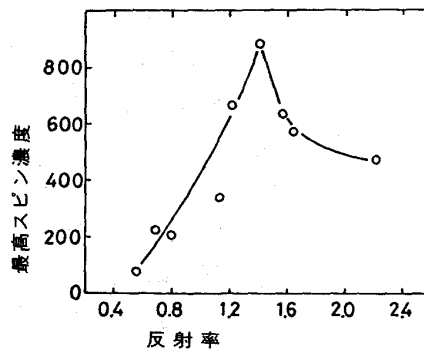


図2 石炭乾留時の最高スピン濃度と反射率の関係