



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	25～55℃の温度域における石炭への酸素吸着
Author(s)	古市, 隆三郎; Furuichi, Ryusaburo; 小林, 晴夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 70, 87-97
Issue Date	1974-02-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41195
Type	departmental bulletin paper
File Information	70_87-98.pdf



25~55°C の温度域における石炭への酸素吸着

古市隆三郎* 小林晴夫** 岡本 剛**

(昭和48年7月10日受理)

Oxygen Adsorption on Coals in the Temperature Range of 25-55°C

Ryusaburo FURUICHI* Haruo KOBAYASHI** Go OKAMOTO***

Abstract

The rates of oxygen adsorption on Sumiyoshi, Taiheiyō, and Ōyubari coals were measured at 25-55°C and at 15.0-44.4 cmHg by using a constant pressure apparatus. The rate was found to obey Elovich's equation, $dq/dt = k_a \exp(-\alpha q/RT)$, for the initial stage of adsorption and the parabolic law, $q = k_a t^{0.5} + q_0$, for the later stage, where q is the amount of adsorbed oxygen (ml N.T.P./g), k_a and k_d are the rate constants, and q_0 and α are constants. On the basis of the measured changes in these rate parameters with adsorption temperature and oxygen pressure, the adsorption process was interpreted to consist of three successive stages; (1) the equilibrium of physical adsorption on the outer surface of coal particle, which is characterized by the Freundlich's type adsorption ($P_0^{0.84}$), (2) chemisorption at the rate expressed by Elovich's law of the oxygen physisorbed on the surface, and (3) the diffusion of oxygen into the coal after completion of the chemisorption, with an activation energy of 6.5-6.9 kcal/mol. The decrease in rate for coals of higher ranks was assumed to result from the decrease in surface area and the number of adsorption sites due to the polymerization of the coal structure as the rank increases.

1. 緒 言

石炭を乾式酸化すると、まず最初に酸素の吸着により過酸化物が生じ、次に有機酸となり最終的には燃焼して CO_2 , CO , H_2O まで分解する。これらの過程の第一段階である酸素の吸着(あるいは吸収)は炭抗における自然発火、石炭の風化現象に関連し従来から多くの研究が報告されている^{1)~3)}。

Oreshko⁴⁾ は熱重量分析法による測定から、石炭と酸素の反応は、(i) 過酸化物の生成 (0~70°C, 重量増加), (ii) その分解 (70~150°C, 重量減少), (iii) 酸化炭 (oxycoal) の生成 (150~230°C, 重量増加), (iv) 燃焼 (230°C 以上, 重量減少) の4段階に分類している。一方、酸素吸着の速度論的研究としては、Graham⁵⁾, Jones⁶⁾ らは 20~84°C と 84°C 以上の2つの温度域において、酸化の活性化エネルギーの値が 7 kcal/mol 程度の相違があることから、反応過程が異なることを推定している。また Schmidt⁷⁾, 磯部⁸⁾ らは酸素吸着速度は Bangham 型の式に従うこと、Sevenster⁹⁾

* 応用化学科

** 合成化学工学科

*** 名誉教授 (現 東京理科大学理学部)

は吸着初期では Elovich 式、後期は放物線式に従うことを報告している。酸素圧の影響に関しては Geogiadis¹⁰⁾, Schmidt⁷⁾, Winmill¹¹⁾ らによる研究がある。

石炭は産出地域によってその組成、構造要素が極めて多様に変化するため、酸素に対する反応性も複雑に変化し、また石炭が採取された後の履歴によっても表面物性が著しく異なるため、再現性のある測定を行なうことはむづかしいと思われる。従って石炭—酸素系の吸着についても単純な速度論的關係を見出すことは困難であるとも考えられるが、本報告では北海道産の住吉炭、太平洋炭、大夕張炭の3種について、極力新鮮な石炭表面を用いて、25~55°Cの比較的低温領域における酸素吸着の速度論的解析を試みた。

2. 実 験

2.1 試料の調製

石炭：実験に使用した石炭は住吉炭、太平洋炭、大夕張炭の3種である。各石炭は切羽から水漬けにした状態で大きな塊のまま撤出し、実験室内では20 mmHg程度にした減圧デシケーター中に保存した。実験試料としては塊状の石炭を適度の大きさに砕き、内部の部分ができるかぎり短時間で150~200メッシュに粉碎し、直ちに硝子試料管に封入し真空系にとりつけ排気した。排気はまず室温で 10^{-4} mmHgまで行ない、さらに100°Cで 10^{-6} mmHgになるまで行なった。排気所要時間は炭種により異なるが、4gの石炭を用いた場合、15~30時間であった。

酸素：吸着実験に用いた酸素は、NaOH水溶液を電気分解して得たが、発生した酸素は P_2O_5 の乾燥管により脱水された後に、真空系にとりつけた3ℓの硝子容器に入っている。実験に際しては、この容器から必要量の酸素を吸着実験装置に採取した。

2.2 測定方法

吸着速度は通常の閉鎖系の定圧吸着装置で測定した。試料管に接続した100 mℓの水銀ビューレットに所定圧の酸素を入れ、水銀圧力計により常に一定圧を保つようにビューレット内の水銀を押し上げ、その水銀量から吸着量を読み取った。なお試料管の死体積はあらかじめHeガスを用いて測定し、みかけの吸着量の値の補正をした。実験に用いた試料の重量は4gで試料温度は試料管を一定温度にした水槽につけて調節した。

3. 実験結果と考察

3.1 吸着速度の温度、炭種による変化

Fig. 1は1例として酸素圧(P_{O_2})が30.15 cmHgにおける太平洋炭の吸着量(q)と時間(t)の關係の測定結果である。 q の値は石炭試料1gに対する標準状態に換算した吸着量(mℓ)で示した。この図から、いずれの温度においても吸着速度は時間とともに減少することがわかる。次にFig. 1の結果を放物線則に従って図示するとFig. 2に示されるように、吸着開始後約9 min($t^{0.5}=3$)以降は直線となる。しかしこの時刻以前では直線とはならず、またこの部分の速度の温度依存性は極めて小さい。住吉炭、大夕張炭についても同様な結果が得られた。

放物線則に従う吸着速度は

$$q = k_a t^{0.5} + q_0 \quad (1)$$

または

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_a^2}{2} q^{-1} \quad (2)$$

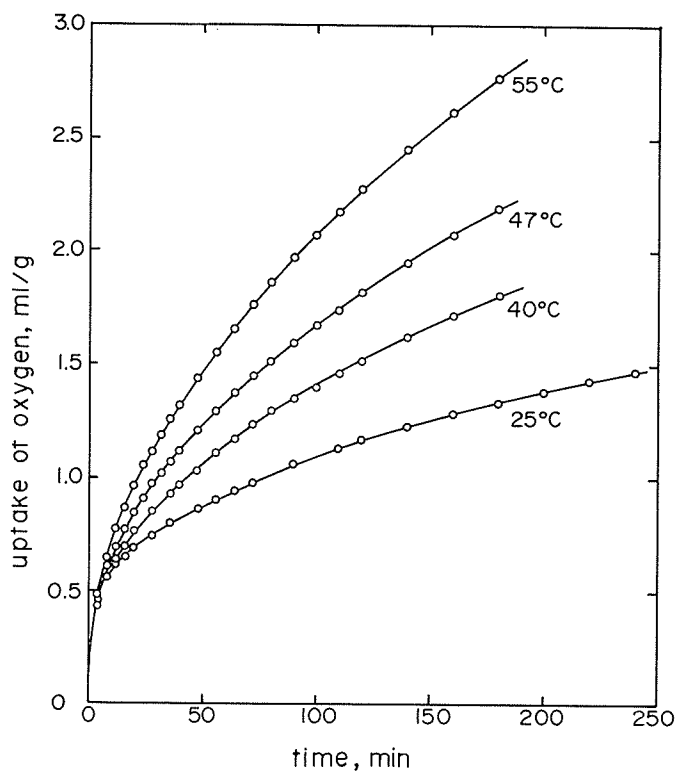


Fig. 1. Adsorption-time curves for Taiheiyō coal at 30 cmHg and at the temperatures indicated. Uptake of oxygen is corrected for N.T.P.

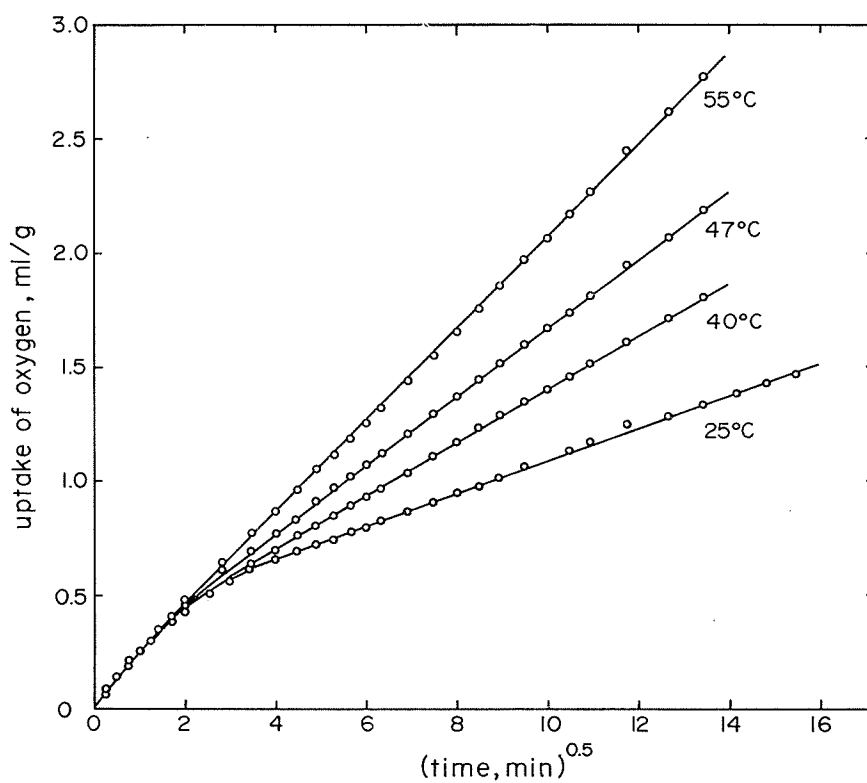


Fig. 2. The data of Fig. 1, plotted according to the parabolic law.

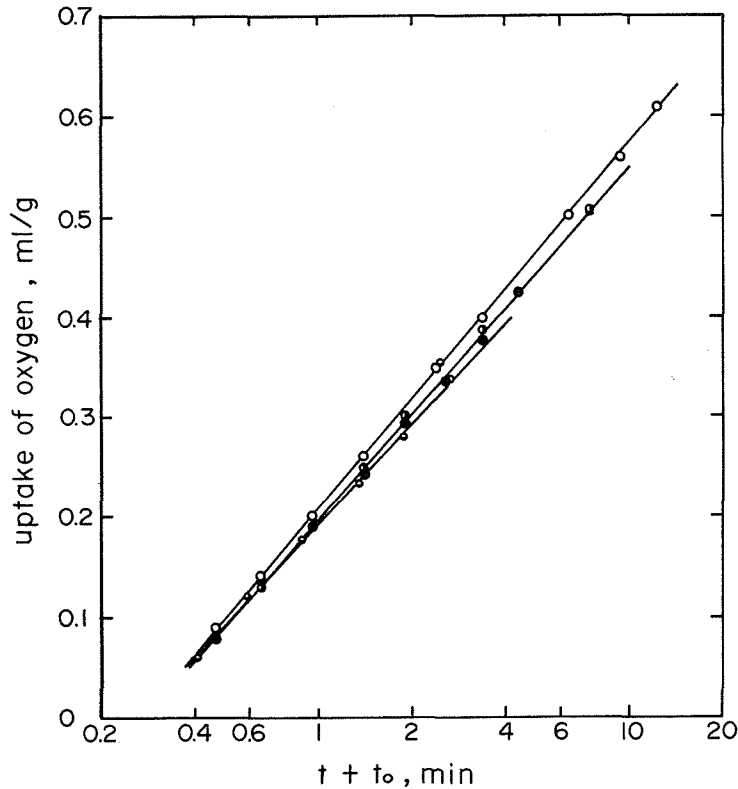


Fig. 3. Initial adsorption of oxygen, the data of Fig. 1, plotted according to the Elovich's equation.

-○- 25°C, -●- 40°C, -◐- 47°C, -◑- 55°C, oxygen pressure: 30.15 cmHg.

の式で表わされる。 q_0 は $t=0$ における吸着量で, Fig. 2 において直線部分を縦軸に外挿した値に相当する。

吸着初期の部分については Fig. 3 のように, 下に示す Elovich 式¹²⁾ で整理することができる。

$$q = \frac{2.303 RT}{\alpha} \log(t+t_0) - \frac{2.303 RT}{\alpha} \log t_0 \quad (3)$$

または

$$\frac{dq}{dt} = k_a \exp\left(-\frac{RT}{\alpha q}\right) \quad (4)$$

これらの式で α は定数, k_a は $t=0$ または $q=0$ における吸着速度であり, t_0 は $RT/\alpha k_a$ の値に相当する。(3) 式の $2.303 RT/\alpha$ は Fig. 3 の直線の勾配に相当するので, この値と $(t+t_0)=1$ における q の値および $t_0=RT/\alpha k_a$ の関係を用いると, α と k_a の値を計算によって求めることができる。

Table 1 には (1), (3) 式の k_a , q_0 , α , k_a の値を各温度, 3 種の石炭試料について求めた値を示した。なお, 使用した石炭の炭化度 (炭素含有率) の値を吉田ら¹³⁾ の報告から引用して記載した。住吉炭と太平洋炭の炭化度はほぼ同じであるが, 大夕張は 10% 程度高い。同一温度で比較すると k_a , k_a , q_0 の値は炭化度が高いと小さく, α の値は逆に大きくなる傾向を示すことがわかる。

Zwietering¹⁴⁾ らは CH_4 , N_2 の石炭への吸着, Barrer ら¹⁵⁾ は合成ゼオライトへの各種気体の吸着速度は

Table 1. Effect of temperature on the rate of O₂-adsorption (P_{O₂} = 30 cmHg)

coal	Sumiyoshi	Taiheiyō	Ōyubari	
carbon content (%) ^{a)}	75.5	76.9	85.6	
$k_a^{b)}$ (ml/g/min ^{0.5})	25°C	0.059	0.072	0.0095
	40°C	0.102	0.117	0.0167
	47°C	0.139	0.151	0.0210
	55°C	0.168	0.202	0.0273
$q_0^{b)}$ (ml/g)	25°C	0.320	0.370	0.263
	40°C	0.220	0.226	0.213
	47°C	0.190	0.160	0.230
	55°C	0.075	0.055	0.200
$E_{(k_a)}$ (kcal/mol)	25°C	6.91	6.45	6.82
	40°C	5.05	3.71	8.11
	47°C	5.31	4.05	8.68
	55°C	—	4.15	—
$\alpha \times 10^{-3 c)}$ (cal/mol)	25°C	5.55	4.53	9.10
	40°C	0.811	0.586	0.430
	47°C	0.811	0.493	0.358
	55°C	—	0.493	—
$k_a^{e)}$ (ml/g/min)	25°C	0.811	0.549	0.358
	40°C	0.811	0.493	—
	47°C	—	0.493	—
	55°C	0.811	0.549	0.358

a) The data from Ref. 13.

b) Rate constant and constant term in Eq. (1).

c) Initial rate and constant term defined by Eq. (3).

$$\frac{Q_t - Q_0}{Q_e - Q_0} = \frac{2S}{V} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} \quad (5)$$

となることを示した。(5)式 of 各 Q の値は $t=0$, $t=t$, $t=\infty$ における吸着量, S , V は石炭の比表面積と比体積, D は拡散定数である。 Q_0 は吸着前の排気処理が本実験のように充分行なわれる場合には無視することができ, また Q_e , S , V , D の各値は石炭種および実験条件により決まる定数とみなすことができる。従って(5)式は(1)式に一致する。(5)式は非定常拡散を仮定した場合に導かれる速度式¹⁶⁾と同じである。もし石炭と酸素との間に化学反応が生ずるならば,(1)式または(5)式には反応にもとづく項が必要となる¹⁷⁾。Fig. 2 に示したように, $t^{0.5}=3$ 以上では吸着速度が(1)式に極めてよく従う事実は, 25°C から 55°C の温度範囲では石炭と酸素との間には化学反応が生じないか, あるいは反応が生じてもその速度が大きく, 拡散過程が律速段階であると考えることができる。本実験の温度域では Oreshko⁴⁾, Jones⁶⁾ らの報告によれば, 先に述べたように過酸化物が生成するはずである。従って後者の場合に相当すると思われる。しかし過酸化物が石炭と酸素との化学反応生成物であるか, 石炭に酸素が化学吸着した状態³⁾を過酸化物と呼んでいるのかは現在のところ明確にされていない。

Sevenster⁹⁾ は数種の石炭について 90°C 以下の温度域での酸素の吸着速度を測定し, 吸着初期 (10 min 程度) は (3) 式, 後期 (10 hr 以上) では (1) 式または (5) 式に従うこと, 中間の期間では

吸着と拡散が同時に生ずるので、特定の速度式では表わせないとしている。本実験の場合には、そのような中間期は認められない。また Sevenster の結果では (1) 式の q_0 の値が負になる場合も見られる。

Table 1 に示した各温度における k_d の値の Arrhenius プロット (Fig. 4) から求めた k_d に関する活性化エネルギー $E_{(k_d)}$ は表中に示したように 6.5~6.9 kcal/mol の値で炭種 (炭化度) による相違は極めて小さく無視できる。石炭は炭化が進むとともに側鎖が少なくなり、5 または 6 員環がより重縮合した構造を有するようになる¹⁾。従って、炭種により $E_{(k_d)}$ が変化しない事実は石炭の化学的な構造には影響されない拡散過程が吸着速度を律速していることを示すと考えられ、先の推定と一致する。一方、最も炭化度の高い大夕張炭の k_d の値は炭化度の低い住吉および太平洋炭の k_d に比べ約 1/10 程度の小さい値である。Sevenster⁹⁾ の結果によれば、炭種が異なっても拡散定数 D の値は 1.5 倍程度の変化が認められる

にすぎないので、(5) 式の $Q_e S/V$ の値が炭化度の高い石炭ほど小さくなるため k_d の値が小さくなると考えられる。表面積 S の値は従来の測定結果¹⁾ では石炭炭化度の上昇とともに減少する。比体積 V の値は Franklin の関係式²⁾ によれば石炭中の水素含有率 (H%) の増加および酸素含有率 (O%) の減少とともに大きくなる。本実験に用いた 3 種の石炭の H% はほぼ同じであるが、O% は大夕張炭が 8.2%、他は 18.3 と 18.6%¹³⁾ であるから、 S/V の値は大夕張炭が最も小さいことになる。また Q_e の値は平衡吸着量であるから S および V が小さいほど小さいと考えられるので、以上のことから大夕張炭が小さな k_d の値を示すことが説明される

以上のように酸素吸着の後期の過程は酸素が石炭粒子内へ拡散する過程である。(5) 式からわかるように、(1) 式の k_d は $D^{0.5}$ の項を含むので、 Q_e が温度により変化しないとすれば、拡散の活性化エネルギーは $E_{(k_d)}$ を 2 倍した値に相当する。Huntjens³⁾ らの顕微鏡観察によれば、石炭の酸化は時間の経過とともに石炭粒子の外表面から内部へ向って進行することが明瞭に示されている。従って吸着初期の Elovich 式に従う吸着過程は粒子表面への吸着と考えることができる。Elovich の速度式 ((4) 式) については種々の解釈¹²⁾ がなされているが、(4) 式は固体表面では吸着点のポテンシャルエネルギー (P_E) の分布が均一ではなく、吸着は P_E の大きい吸着点から順次占有され、その結果として吸着量の増加とともに吸着の活性エネルギー (E_a) が大きくなるが、その場合¹⁸⁾

$$E_a = E_{a0} + \alpha q \quad (6)$$

であることを仮定する。 E_{a0} は $q=0$ における値である。従って (4) 式は

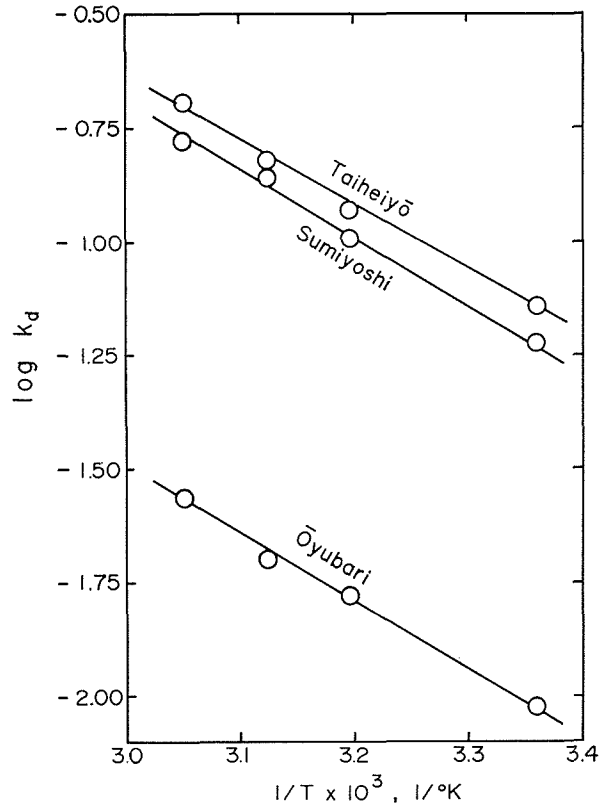


Fig. 4. Arrhenius plots of k_d in Eq. (1).

$$\frac{dq}{dt} = F_a \exp\left\{\frac{-(E_{a0} + \alpha q)}{RT}\right\} \quad (7)$$

となる (F_a は定数とする)。Sevenster⁹⁾ は石炭の酸素吸着量が 0.05 ml と 0.075 ml における吸着速度を種々の温度で求め見かけの E_a を計算しているが、吸着量が大きいと E_a も大きくなることを示している。従って (6) 式の関係が石炭の場合にも成立すると考えてよいと思われる。 E_{a0} の値は (3) 式の k_a の温度変化から求められるが、Sevenster の測定結果もまた本実験の場合も Table 1 に見られるように吸着温度によりあまり大きな変化はないが、太平洋炭の場合のように温度とともに k_a の値は減少し負の E_{a0} を与える傾向にある。この事実の説明のために以下のような仮定を行なった。次に示した (8), (9) 式のように気相の酸素 ($O_{2(g)}$) は石炭粒子表面にまず物理吸着 ($O_{2(P)}$) し、かつ平衡にあること、 $O_{2(P)}$ の状態から化学吸着 ($O_{2(c)}$) の状態に移行し、その速度が k_a であると仮定する。



従って (9) 式の過程の見かけの活性化エネルギーは E_{a0} と (8) 式によるエンタルピー変化 (ΔH_a) の代数和になるが、吸着熱は発熱 ($\Delta H_a < 0$) であるから、見かけの活性化エネルギーは $E_{a0} - \Delta H_a$ となるので、この値が零または負になる可能性はある。通常 van der Waals 吸着熱は数 kcal/mol 程度 (例えば活性炭への酸素の物理吸着熱は 4 kcal/mol¹⁹⁾) であるから、 E_{a0} の値も同程度と推定される。

以上のように酸素はまず石炭粒子表面に物理吸着する。次に Elovich 式に従う速度で化学吸着状態に移行するが、石炭粒子表面が化学吸着酸素で飽和されると粒子内部への拡散が開始すると考えられる。物理吸着は通常数分子層を形成する。本実験に用いた試料の粒子径は 150~200 ムッシュであるから、球形粒子とすると平均粒子半径 (r) は 4.5×10^{-3} cm となり、試料 1 g の粒子外表面積 (S_0) は石炭の密度を ρ とすれば、

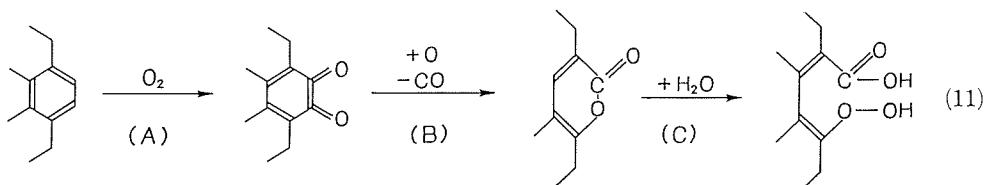
$$S_0 = \frac{3}{4.5 \times 10^{-3} \times \rho} \quad (10)$$

で与えられる。酸素 1 分子の占有面積²⁰⁾ を 15 \AA^2 とすれば、1 分子吸着層を形成するに要する酸素量 (ml/g) は

$$\left(\frac{S_0}{15 \times 10^{-16}}\right) \left(\frac{22.4 \times 10^3}{6.02 \times 10^{23}}\right)$$

で表わされる。石炭の ρ 値⁹⁾ は炭化度が 75~85% の範囲では 1.3 g/cm^3 程度であるから、(10) 式にこの値を代入して計算すると 1 分子層形成に必要な酸素量は $1.3 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ である。例えば Fig. 3 の最初の測定吸着量は $5 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ 程度であるから約 4 分子層の値に相当し、これ以後は Elovich 式に従う吸着が進行すると考えるのはほぼ妥当と思われる。

次に Table 1 の k_a の値は炭化度の上昇とともに小さくなる傾向を示している。Krevelen³⁾ により提出されている石炭の酸化反応は次の (11) 式で表わされる。



(A)の反応から類推すると酸素の吸着は芳香族環の炭素と結合する過程と思われる。従って吸着点となりうる炭素数は、石炭の炭化が進行し構造単位の環数が増加すれば、減少すると考えられる。吸着速度は吸着点の数に比例するから炭化度の高い大夕張炭の k_a の値が小さくなることが理解される。さらに吸着点の種類としては、上記のような芳香環炭素ばかりでなく側鎖にもあると考えられるので、エネルギー的に見た場合も吸着点の種類は多いと思われる。 α の値が大夕張炭では大きくなっている理由は、炭化度が高くなるほど吸着点の P_E の分布がより低い値にかたよっていることにあると推定される。

3.2 酸素圧の影響

Fig. 5は住吉炭を試料とした場合の4種の酸素圧 (P_{O_2}) での測定結果を(1)式に従ってプロットしたものである。吸着温度は 40°C である。この結果から(1)式の k_a , q_0 の値は P_{O_2} の上昇と

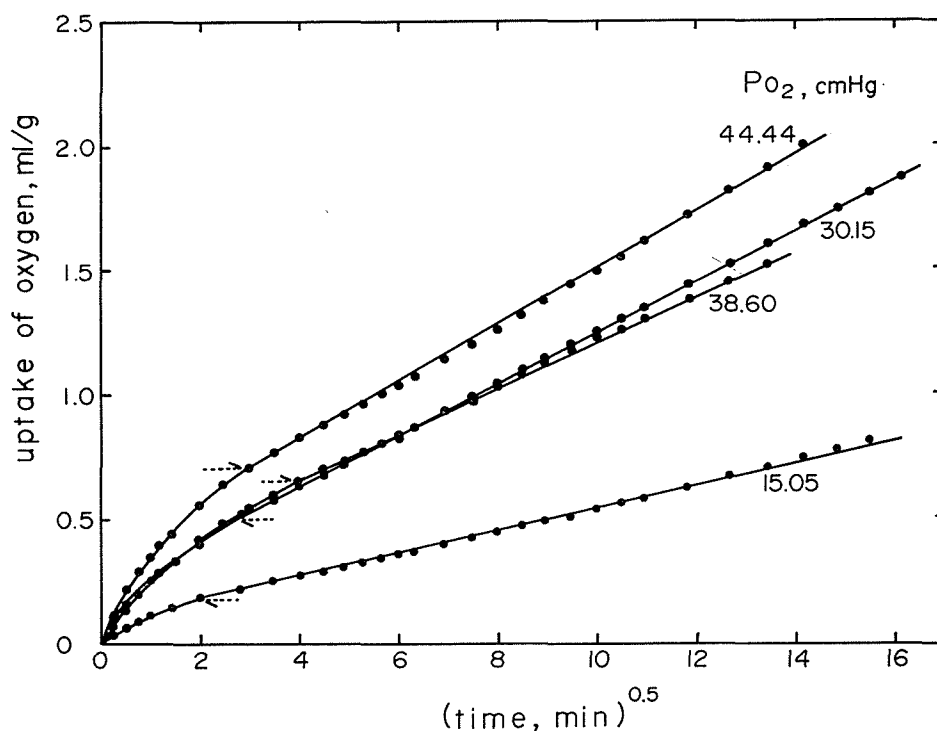


Fig. 5. Effect of oxygen pressure on the rate of adsorption. sample: Sumiyoshi coal, ads. temp.: 40°C . Arrows indicate the uptake (q_{ep}) at time after which the curve begins to lie on the straight line.

Table 2. Effect of O_2 -pressure on the rate of adsorption (ads. temp.: 40°C , sample: Sumiyoshi coal).

P_{O_2} (cmHg)	15.05	30.15	38.60	44.44
k_a ($\text{ml/g}/\text{min}^{0.5}$) ^{a)}	0.0445	0.102	0.0916	0.114
q_0 (ml/g) ^{a)}	0.100	0.220	0.284	0.370
$\alpha \times 10^{-3}$ (cal/ml) ^{b)}	11.30	5.31	5.06	3.35
k_a ($\text{ml/g}/\text{min}$) ^{b)}	0.391	0.811	0.826	0.887

a) Rate constant and constant term in Eq. (1).

b) Rate constant and constant term defined by Eq. (3).

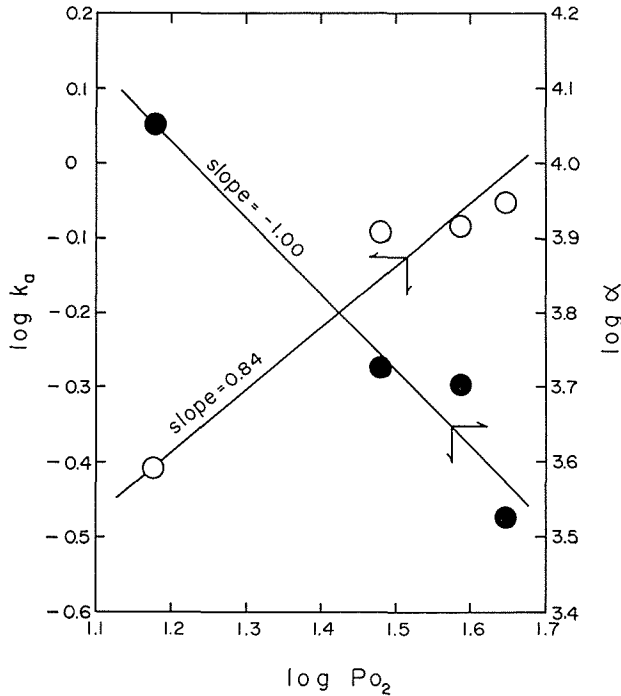


Fig. 6. Relation between oxygen pressure and the initial rate of adsorption k_a and the constant α in Eq. (3). sample: Sumiyoshi coal, ads. temp.: 40°C.

もに増大することがわかる。初期吸着過程については Fig. 3 と同様なプロットから (3) 式の k_a, α の値を求めたが、これらの値は Table 2 にまとめて示した。

この表からわかるように、 k_a, q_0, k_a の値は P_{O_2} の増加とともに大きくなるが、 α は逆の傾向を示している。Sevenster⁹⁾ の報告においても同様な α の減少傾向が認められ、また Cr_2O_3 上への H_2 の吸着²¹⁾、蛋白質への H_2O の吸着²²⁾ においても報告されている。

k_a および α の値の圧力依存性を調べると Fig. 6 のように k_a は $P_{O_2}^{0.84}$ に比例し、 α は $1/P_{O_2}$ に比例することがわかる。このことから、まず先の (8), (9) 式に従って初期吸着が行なわれるとすれば、(8) 式の物理吸着平衡は吸着量が $P_{O_2}^{0.84}$ に比例する Freundlich 型の吸着であると推定される。次に α の変化は $\alpha = \alpha'/P_{O_2}$ で表わせるから、(4) および (7) 式は

$$\frac{dq}{dt} = k'_a (P_{O_2})^{0.84} \exp\left\{\frac{-\alpha'q}{RT P_{O_2}}\right\} \tag{12}$$

または

$$\frac{dq}{dt} = F'_a (P_{O_2})^{0.84} \exp\left(\frac{-E_{a0}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\alpha'q}{RT P_{O_2}}\right) \tag{13}$$

となる。Eley ら²²⁾ によれば、物理吸着状態にある気体分子の双極子能率を考慮することにより、 $E_a = E_{a0} + \alpha'q - \beta P^{0.84}$ という関係が導かれ、定性的には (13) 式の P_{O_2} の影響が説明されるが厳密な解釈は現在のところはなされていない。

次に拡散過程については、先に石炭粒子表面上での化学吸着が完了した後に開始すると仮定した。一定温度における拡散速度は拡散層の両側における酸素濃度の差に比例するから、上記の

仮定が成立するとすれば、Elovich 式に従う吸着が終了した時点における吸着量 (q_{ep}) に k_d の値は比例することが期待される。 q_{ep} の値は Fig. 5 に矢印で示したように、吸着速度が $t^{0.5}$ に対して直線に乗る最初の吸着量の値とみなすことができる。各 P_{O_2} における q_{ep} と k_d の関係は Fig. 7 に示したように、測定点はかなりばらつくが、上記の推定がほぼ妥当であることを示している。なお Fig. 2 で各温度における q_{ep} の値は 0.60~0.64 ml/g で温度の相違による増加は認められない。従って温度の上昇による k_d の増加は主に k_a に含まれる拡散定数 D の温度変化によるものと思われるが、(5) 式の Q_e に相当する値を測定し、この点は今後確める必要がある。

4. ま と め

住吉炭，太平洋炭，大夕張炭を用いて、石炭への酸素の吸着速度を温度 25~55°C，および酸素圧 15.0~44.4 cmHg の範囲で測定した。

1) 吸着速度は初期においては Elovich 則 ($dq/dt = k_a \exp(-\alpha q/RT)$) に従う吸着過程，後期においては放物線則 ($q = k_d t^{0.5} + q_0$) に従う拡散過程で支配される。

2) k_d , k_a の値は試料炭の炭化度が高いほど小さくなるが、 α の値は逆に増加する。その理由は炭化度の上昇にともない石炭の比表面積，比体積および吸着点の数が減少することにあると推論した。

3) 吸着速度の酸素圧依存性の検討から、酸素の吸着はまず石炭粒子表面に Freundlich 型の物理吸着層が形成し、物理吸着した酸素が表面で Elovich 式に従う速度で化学吸着状態に移行する。粒子表面が化学吸着層で飽和された後に石炭粒子内部への拡散が行なわれる機作により説明できることを示した。

(本報告の一部は日本化学会東北北海道支部合同大会 (昭 34) で発表した。また本報告をまとめるにあたり、応用化学科第二講座伊藤博徳助教より有益な助言をいただいたこと、著者の一人 (古市) は昭和 44 年度松永科学振興財団研究助成金を与えられたことを記し併せて謝意を表する。)

5. 文 献

- 1) 黒川真武，馬場有政，本田英昌，大内公耳：石炭・石炭化学 (昭 38)，p. 101，日刊工業新聞社。
- 2) 馬場有政：石炭科学の進歩，第 1 集 (昭 31)，p. 262，白亜書房。
- 3) Van Krevelen, D. W.: Coal (1961)，p. 238，Elsevier Pub. Co.

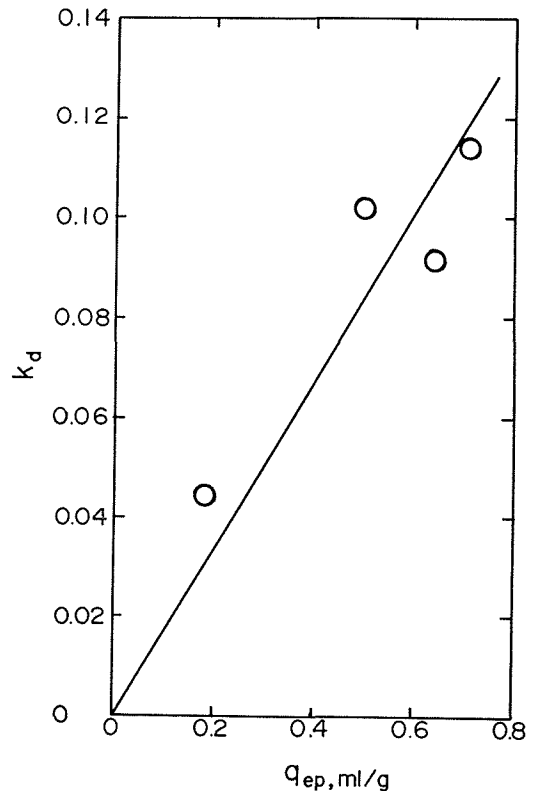


Fig. 7. Relation between the diffusion rate constant k_d in Eq. (1) and the amount of oxygen adsorbed on the outer surface of coal particle q_{ep} (see Fig. 5). sample: Sumiyoshi coal, ads. temp.: 40°C.

- 4) Oreshko, W. F.: *Izvest. Akad. Nauk, USSR, Otdel Tekn. Nauk* (1949), p. 249, 748, 1642.
- 5) Graham, J. I.: *Trans. Inst. Mining Engrs.*, 48 (1914), p. 521, 49 (1915), p. 35, Thomas, W. M., Jones, T. D., Graham, J. I.: *Proc. S. Wales Ins. Eng.*, 49 (1933), p. 201, 305.
- 6) Jones, R. E., Downend, T. D. A.: *J. Soc. Chem. Ind.*, 58 (1949), p. 197.
- 7) Schmidt, L. D., Elder, J. L.: *Ind. Eng. Chem.*, 32 (1940), p. 249.
- 8) 磯部俊郎: *日鉱誌*, 78 (1962), p. 24.
- 9) Sevenster, P. G.: *Fuel*, 38 (1959), p. 403, 40 (1961), p. 7, 18.
- 10) Geogiadis, G.: *Chim. Ind.*, 70 (1953), p. 383.
- 11) Winmill, T. F.: *Trans. Inst. Mining Eng.*, 46 (1913), p. 563, 48 (1914), p. 503, 51 (1915), p. 493, 510.
- 12) Elovich, S. Y., Zhabrova, G. M.: *Zh. Fiz. Khim.*, 13 (1939), p. 1761, 1775, Low, M. J.: *Chem. Rev.*, 60 (1960), p. 267.
- 13) 吉田諒一, 前河涌典, 石井忠雄, 武谷 愿: *日本化学会誌* (1972), 10, p. 1885.
- 14) Zwietering, P., Overeem, J., Van Krevelen, D. W.: *Fuel*, 34 (1955), p. 66.
- 15) Barrer, R. M., Ibbitson, D. A.: *Trans. Faraday Soc.*, 40 (1944), p. 209.
- 16) 八田四郎次: 反応を伴う吸収 (新化学工学講座, VIII-4) (昭 32), p. 17, 日刊工業新聞社.
Barrer, R. M.: *Diffusion in and through Solid* (1941), Camb. Univ. Press.
- 17) Sommers, H., Peters, W.: *Chem. Ind. Techn.*, 26 (1954), p. 441.
- 18) Jennings, T. T., Stone, F. S.: *Advances in Catalysis IX* (1957), p. 441, Academic Press.
- 19) Brunnauer, S.: *The Adsorption of Gases and Vapors* (1945), p. 228, Princeton Univ. Press.
- 20) Orr Jr., C., Dallavalle, J. M.: *Fine Particle Measurements* (1959), p. 185, Macmillan Co.
- 21) Burwell, R. L., Taylor, H. S.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 58 (1936), p. 697, Taylor, H. S., Thon, N.: *ibid.*, 74 (1952), p. 4169.
- 22) Eley, D. D., Leslie, R. B.: *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966), p. 1002.