HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	固体の反応性に関する熱分析的研究（I） ： 単一固体反応および固体-気体反応
Author(s)	石井, 忠雄
Citation	北海道大學工學部研究報告, 91, 103-112
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41527
Type	departmental bulletin paper
File Information	91_103-112.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第91号（昭和53年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 91(1978)

固体の反応性に関する熱分析的研究（Ⅰ）

——単一固体反応および固体－気体反応——

石　井　忠　雄*

（昭和53年7月8日受理）

Thermoanalytical Studies on Reactivity of Solids（Ⅰ）

—— Single Solid and Solid–Gas Reactions ——

Tadao ISHII

(Received July 8, 1978)

Abstract

In order to study the effect of various factors such as preparation hitsory, structure, impurity, additive, atmosphere, etc. on the reactivity of solids, thermoanalytical techniques were applied to the following reactions including solids.

(1) Single solid reactions: (a) thermal decomposition of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, oxalates–$KClO_3$ and NH_4VO_3, (b) transformation of Fe_3O_4 and η-Al_2O_3.

(2) Solid–gas reactions: (a) oxidation of UO_2, (b) chlorination of Mg–containing ores, MgO, bauxite and aluminas, (c) aluminates–SO_2, (d) H_2-reduction of α-Fe_2O_3.

1. はじめに

固体が関与する反応は，熱分解，転移などの単一固体の反応，固体と気体，液体，固体との反応，さらに固体触媒反応など広い分野にわたり，工業的にも重要な反応系であるが，固体，特に粉体の反応性は多くの因子により複雑に影響されるため，最も困難な研究課題の一つになっている[1]。

固体反応の研究には，その対象とする反応系によって種々の実験装置，測定方法が工夫されている。一般に，反応速度に対する温度の影響が大きいから，一定温度に保った反応系における組成の変化を時間の関数として追跡する等温実験法が広く用いられてきた。しかしながらこの方法は多くの労力を必要とする上に，高温反応領域での実験を特色とする固体反応において，その反応性の判定に重要な初期反応過程の測定において等温反応条件を満足させることが必ずしも容易でないなどの問題点をもっている。

一方，熱分析は従来の等温実験とは本質的に異なり，一定速度で加熱しながら物質の変化過程を追跡する非等温系での研究手法であり，これを高温で進行する固体反応の研究に応用した場合に，等温実験とは異なった次のような特徴がある。

(1) 広範囲の温度領域にわたって連続的に起る物理，化学的変化を比較的容易に追跡できる。

(2) 等温実験では測定が困難である所定の反応温度に到達するまでの重要な初期反応過程の追跡

* 応用化学科　第六講座

が可能である。

(3) 反応状態下における固体の変化挙動を，熱，重量変化などの測定から直接的に観測できる。

(4) その反面，熱分析は反応系の温度が時間と共に変化する動的研究手法であるから，得られた曲線の理論的解析は複雑であり，速度論への定量的応用が試みられているが，複雑な反応系に対しては必ずしも未だ成功の域に達したとはいい難い。したがって，従来から用いられている等温実験と，熱分析を併用することが，それぞれの特色をいかして，固体反応の研究に最も望ましいことと考えられる。

著者らは固体の反応性の追求の第一段階として，無機粉体の反応挙動を，できるだけ実際の環境条件に近い状態において，主として熱分析的に観測し，その結果を次に示すいくつかの報告でまとめてきた。

a) 固体触媒反応の研究に対する熱分析の応用[2]

b) 触媒の研究に対する熱分析（高圧 DTA およびガスフロー DTA）の応用[3]

c) 反応状態下における固体の反応活性に関する研究[4]

d) Studies on Catalysts and Catalytic Reactions by Gas-Flow DTA and High-Pressure DTA [5]

e) 熱分析の工業化学的応用[6]

f) 固相熱分解反応に対する酸化鉄の添加効果[7]

g) 酸化鉄，酸化アルミニウムの反応性に対する調製履歴，不純物の影響[8]

h) 固体反応への熱分析の応用[9]

本報告はこれらを総括し，当研究室創設以来の 10 年にわたる研究成果を表題のもとに 2 編に分けて整理したものである。ちょうど 10 年前本研究を開始する時期に際し，岡本教授の退官を記念した論文集[10]に著者の約 20 年間の研究経過を「工業反応における Macrokinetics」としてとりまとめ，この最後の章で広く固相反応の研究に熱分析が有力な手法であることを述べた。今回の報告はこの延長線上に位置する総括報告である。

2. 熱　分　析

研究の目的とか，対象とする反応系により装置に要求される条件は著しく異なる。既成の装置とか測定精度などにこだわらず目的に応じて最も適合した装置を作製して試みると，思いがけずおもしろい結果を得ることがある。DTA ピークを観察しながら任意の点で試料を取り出し，X 線回折，化学分析など別の分析手法が容易に適用できるくふうも必要である。著者らの用いてきた熱分析装置は DTA，TG，高温 X 線回折装置などであるが，目的に従って次に示す種々の装置を使いわけた。また等温実験，反応ガスクロマトグラフイなども併用した。

2-1 DTA 装置

(1) ガスフロー DTA [3,5,6,11]　同形の石英製ガラス管（内径 10 mm，厚さ 1 mm）よりなる基準容器，試料容器を管状電気炉に挿入した簡単な手製のものである。熱電対は 0.3 mm のクロメル・アルメル線で，試料の中央に上部より挿入されている。Cl_2，SO_2 などの腐食性ガスも使用できるように，熱電対を保護する目的で外径 4.5 mm の石英製保護管が中心に入っている。保護管の先端には伝熱をよくする目的でα-Al_2O_3 を少量充塡してある。測定感度などの性能は保護管の有無で大きな差はない。気体は一定の流量で標準物質の層内を通り，つづいて試料層内を通って外部に流出する。流量をある程度以上にすると試料層は流動層を形成し，流動層での DTA 曲線が

測定できる。この装置では腐食性の流通雰囲気での測定はできるが，容器の材質から1,000℃以上の使用は出来ない。試料は0.5－1.0 g，昇温速度は5～10℃/minが一般に用いられた。昇温過程中の試料を分析したい場合には，試料容器を電気炉より抜き出し，水をかけて急冷し試料を取り出す簡単な方法がとられた。操作上の注意すべき点は，昇温速度と気体の流速をできるだけ一定に保つことで，操作を注意して行なった場合には±1℃以内でピーク温度の再現性が得られた。

(2) 高温ガスフロー DTA[12] 前述のガスフロー DTA 装置は材質上1,000℃以上の高温には使用できない。そこでこの特色をもち，さらに1,500℃の高温まで使用できる高温ガスフロー DTA 装置を作製した。試料および基準容器に再結晶アルミナ管(内径 16 mm，厚さ 2.5 mm，長さ 880 mm，日本化学陶業，SSA－H)を用いた。試料容器の下部から外径 15 mm，内径 10 mm，長さ 490 mm の管に試料を充塡した試料ホルダーを挿入してある。熱電対は，直径 0.5 mm の白金－白金ロジウム 13%線を用い，外径 6 mm の保護管に入れ試料ホルダーの下部から挿入してある。試料は 0.5 g，昇温速度 6℃/min が一般操作条件である。この装置の欠点は，材質の関係から試料の急冷取り出しが困難なことである。

(3) 市販 DTA，DSC 理学電機㈱卓上 8001 型で，切換えにより DTA，DSC のどちらにも使用できる。雰囲気は空気，常圧，静止系を用いた。DTA の白金試料容器は 7 mm ϕ×15 mm の円筒状で，200 mg 程度の試料を用いた。DSC の白金試料容器は 5 mm ϕ×2 mm の皿状で，25～40 mg の試料が入る。

2-2 TG 装置

(1) 石英スプリング式熱天秤 石英製反応管（直径 40 mm）の中に，試料容器（10 mm ϕ×10 mm）を石英スプリングで吊してある。感度は 3.25×10^{-3} g/mm である。

(2) カーン電気天秤 カーン電気天秤 RG 型を用いた。石英製の反応管（直径 35 mm）の中に石英製の皿(10 mm ϕ×10 mm)をつるし，150 mmHg の減圧雰囲気で測定した。試料は 30 mg 程度，4.5℃/min の昇温速度を用いた。

2-3 昇温 X 線回折装置

理学電機㈱製 2311 型試料高温装置および 5181 型温度制御装置を用いた。

2-4 等温反応実験

ガスフロー DTA，高温ガスフロー DTA，スプリング式熱天秤，カーン電気天秤，横型電気炉（磁性ボート使用）などの装置を用いて等温実験を行ない，反応速度論的考察を行なった。

2-5 反応ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフ（日立 K 23 型）を用いパルス法により，粉体金属酸化物およびそれらの混合物の反応性を研究した。

3. 固体の反応性

3-1 単一固相反応

(1) $CuSO_4\cdot5H_2O$ の脱水反応[13] 試作したガスフロー DTA の性能試験および固体の熱分解に対する雰囲気流速の影響を詳細に検討する目的で $CuSO_4\cdot5H_2O$ の脱水反応をガスフロー DTA により研究した。基準物質に α-Al_2O_3 1 g，試料に $CuSO_4\cdot5H_2O$ 0.14 g と α-Al_2O_3 0.86 g の混合物（0.8 ml）を用いた。雰囲気は乾燥空気で流量を 0 ml/min（静的雰囲気）から 250 ml/min(流動層)まで変化させた。それぞれ 2 H_2O の脱水に対応する 2 つの吸熱ピークが 100℃付近に，つづいて残りの H_2Oの脱水に対応する吸熱ピークが 200～300℃において現われた。これらの

ピーク温度は雰囲気流速により大きく影響され，流速の増大に伴って低温側に移行した。この原因は，脱水反応過程において粒子表面から蒸発する H_2O の拡散抵抗が空気流速を増大するにつれて減少し，その結果総括脱水速度が促進されたためと考えられる。100℃付近に現われる脱水の吸熱ピークが流動層において50℃近くも低下することは，脱水反応速度に対して表面拡散抵抗がいかに大きいかを示している。一方，ピーク面積は実験範囲内では流速にほとんど影響されないことがわかった。拡散抵抗が無視できる流動層におけるピークからKissingerの方法により算出した活性化エネルギーは，第1，第2段の脱水反応に対しそれぞれ45.0，47.7 kcal/molであった。

(2) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ の熱分解[14] ガスフロー DTA により種々の雰囲気における熱分解過程を研究した。雰囲気は空気，N_2，Cl_2，HCl，水蒸気の5種を用い，流速を0～240 ml/minで変化させた。DTA 吸熱ピークおよび各温度での試料の X 線回折から，空気雰囲気では次に示すような6段階に分れて MgO にまで分解することがわかった。

$$MgCl_2\cdot 6H_2O \xrightarrow[(92^\circ C)]{199^\circ C} MgCl_2\cdot 4H_2O \xrightarrow[(140^\circ C)]{217^\circ C} MgCl_2\cdot 2H_2O \xrightarrow[(174^\circ C)]{252^\circ C} \begin{cases} MgOHCl \xrightarrow[(459^\circ C)]{548^\circ C} MgO \\ MgCl_2\cdot H_2O \xrightarrow[(234^\circ C)]{307^\circ C} \end{cases}$$

$$\begin{cases} MgOHCl \xrightarrow[(459^\circ C)]{548^\circ C} MgO \\ MgCl_2 \xrightarrow{550^\circ C\sim} MgO \end{cases} \qquad (1)$$

温度は空気静的雰囲気のピーク温度であり，（　　）の温度は空気流動層（240 ml/min）におけるピーク温度で，雰囲気の流速に著しく影響されることを示している。また，ピークは雰囲気の種類によっても大きく変化した。例えば，HCl 雰囲気では HCl の生成を抑制するために MgOHCl は生成せず，水蒸気を含む N_2 雰囲気では，乾燥 N_2 の場合に比較してピークは全体的に高温側に移行した。Kissinger の方法により空気流動層における $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ の脱水，および MgOHCl →MgO＋HCl の反応に対する活性化エネルギーを求めると，それぞれ12.6，57.8 kcal/molであった。

(3) シュウ酸塩の熱分解と $KClO_3$ の添加効果[15,16,17] シュウ酸塩 $M_2C_2O_4$（M＝Na，K），MC_2O_4（M＝Mg，Ca）およびこれらに $KClO_3$ を10～30 mol %添加した系の熱分解挙動をガスフロー DTA により，窒素，酸素，空気の静的および流通雰囲気で測定した。CaC_2O_4 の場合，N_2 静的雰囲気では $CaC_2O_4 \cdot H_2O \rightarrow CaC_2O_4$ に対応する脱水の吸熱ピークが240℃付近に，$CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3$ に対応する分解の吸熱ピークが480℃付近に現われた。前者の脱水のピークはガスの流速の増大にともない大きく低温側にずれたが，$KClO_3$ の添加や，雰囲気ガスの種類によっては影響されなかった。後者の分解のピークはガスの流速にはほとんど影響されないが，ガスの種類により大きく影響された。$KClO_3$ を添加すると，350℃付近に異常にはげしい発熱ピーク P_M が現われた。これは，350℃付近で $KClO_3$ の融解が起り，同時に共存する CaC_2O_4 により分解が促され KCl と活性酸素 O* が生成する。つづいて CaC_2O_4 と O* との発熱を伴う（P_M）結合により生じた中間物 M を経て $CaCO_3$ に分解すると考察した。P_M の面積は $KClO_3$ の添加量が10 mol %程度までは直線的に増加するが，さらに添加量を増加させても一定値に収斂した。M の挙動を昇温 X 線回折装置により $2\theta = 27.8^\circ$ の回折強度の変化を連続的に追跡できた。M は不安定であり，実験条件により著しく挙動が変化し，さらに M と CaC_2O_4 は可逆的な関係にあることが推論できた。

CaC_2O_4以外のシュウ酸塩についてもほぼ同一の結果が得られた。$KClO_3$ を添加すると330～360℃に P_M が現われたが，中間化合物 M の挙動は CaC_2O_4 の場合のように追跡できていな

い。

(4) NH_4VO_3 の熱分解[18] V_2O_5 の調製法として NH_4VO_3 の熱分解法が広く用いられているが，分解雰囲気などの実験条件が異なるため得られた中間化合物も異なり，分解過程は必ずしも一致していない。そこでガスフロー DTA により，空気（0，100，500，700 ml/min），窒素および湿潤空気（100 ml/min），減圧下（0.1～1.0 mmHg）の種々の雰囲気条件における DTA 曲線と各温度で取り出した試料の X 線回折により分解過程を検討した。

この結果，すでに報告されている 3 種の中間化合物 M 1，M 2，M 3 の他に新たに 2 種の中間化合物 M 4，M 5 の存在を認めた。M 1，M 2，M 3 は褐色であるが，M 4，M 5 は青色であり V^{4+} を含むことが推定された。M 4，M 5 の IR スペクトルはいずれも 1,400 cm^{-1} に NH_4^+ に対応する吸収が，800～1,000 cm^{-1} に V_6O_{13} と類似した吸収が見られた。分解過程において雰囲気の NH_3 と H_2O の分圧が低いとき（減圧下および空気 700 ml/min）M 1，M 2 が生成し，それらの分圧が中程度のとき（空気 500，100 ml/min）M 1，M 2，M 3，M 4 が生成し，それらの分圧が高いとき（空気静止系）M 2，M 3，M 4，M 5 が生成し，さらに H_2O 分圧が高いとき（湿潤空気）M 2，M 3，M 4 が生成した。M 1，M 2，M 3 は NH_4VO_3 から直接生成したが，M 4，M 5 は M 2 または M 3 を経て生成することがわかった。雰囲気の酸素分圧は生成する中間化合物の種類には影響しないが，最終生成物の種類には影響し，酸素分圧の低いとき V_3O_7，V_6O_{13}，V_2O_4 のような低級酸化物が得られた。

(5) $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma$-$Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Fe_2O_3$[19] 湿式法で調製した含水マグネタイトの α-Fe_2O_3 への酸化および転移反応に対する添加金属イオンの効果を常圧，空気静的雰囲気での DSC，DTA により研究した。

添加金属イオンは Al^{3+}，Ti^{3+}，Cr^{3+}，Cu^{2+}，Li^+ であり，試料への添加は共沈法によった。TG により得られた試料中の含水量は添加物により若干異なるが 3～6% であり，この水分は大部分が結合水と考えられる。X 線回折による各マグネタイト試料の結晶性はかなり低かった。Fe_3O_4 の酸化に対する DSC ピークの温度 T_{mo} は 210～230℃の間で変化し，B＞無添加＝Al＞Li＞Ti＞Cu＞Cr の順であり，一方 γ-Fe_2O_3 の転移温度に対応する DSC ピークの温度 T_{mt} は 490～610℃の間にあり，Al＞Ti＞B＞Li＞無添加＞Cu＞Cr の順であり，T_{mo}，T_{mt} は試料中の含水量が多いほど低下する傾向を示し，また添加金属イオンの酸化物の生成熱が大きいほど上昇する関係が見出された。

転移の活性化エネルギーを DTA により Kissinger 法で求めると，添加物により 46～63 kcal/mol で変化しその順序は Ti＞Al＞Cu＞Cr＞Li＞無添加＝B となり，Al の場合を除いて Fe^{3+} より大きいイオン半径の金属イオンを添加すると E の値は増加する関係が見出された。$\gamma \rightarrow \alpha$ 転移の速度過程が既に報告されているように核生成律速であれば，この過程は反応核を作るためのイオンの移動の容易さに関係があり，上述の関係の一つの説明となる。

(6) η-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$[20] 2 種のアルミニウム塩，$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$，$Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ の熱分解によりそれぞれ生成した η-Al_2O_3（S），η-Al_2O_3（N）の反応性の差異を α-Al_2O_3 への転移反応に基き測定し，調製履歴との関係において検討した。850℃，2 hr の分解条件で得られた η-Al_2O_3（S），η-Al_2O_3（N）試料を市販 DTA 装置により測定した結果，ともに $\eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ 転移を示し，α-転移に対するピーク温度はそれぞれ 1,250℃，1,100℃であった。η-Al_2O_3（S）が高い転移温度を示し，1,230℃まで η-Al_2O_3 が安定に存在するのは試料中に残存する微量の SO_4^{2-} のためであると考えられるが，転移温度と化学分析により定量した残存 SO_4^{2-} の濃度との間には明らか

な関係が得られなかった。これら試料を温水洗滌した場合の転移ピークは，η-Al_2O_3（N）は濃度，大さともほとんど変化が見られないのに対し，η-Al_2O_3（S）はピーク温度には影響がないが，発熱ピークは鋭い立ち上りとピーク高さの増大を示した。この興味ある現象はη-Al_2O_3（S）の表面に残存するSO_4^{2-}が洗い流されたためと考えられる。

3-2 固体－気体反応

(1) UO_2の酸化[13] ガスフローDTAによりUO_2の空気酸化反応に対する空気流速の影響を考察した。試料UO_2は市販品を200メッシュ以上に篩分したものを減圧乾燥して用いた。空気流速は0～250 ml/minで変化させた。

DTA結果は，$UO_2 \rightarrow U_3O_7$（ピーク1）と$U_3O_7 \rightarrow U_3O_8$（ピーク2）に対する発熱ピークがそれぞれ200および370℃付近に現われた。これら2つのピーク頂点温度は空気流速によりほとんど変化を示さなかったが，ピーク2の形状が大きく影響され，空気流速が増大すると発熱ピークの鋭い立ち上りとピーク高さの増大を示した。従来の研究結果が示すように第1段反応（$UO_2 \rightarrow U_3O_7$）が酸素の格子内拡散が律速であるとすると空気流速の影響はないことになり，第2段反応が核の発生と成長が律速であり，この反応が比較的狭い温度領域において急激に起るものとすると，粒子表面への雰囲気の酸素の拡散，したがって空気流速が総括酸化反応速度に影響し，この影響はピーク温度の低下よりむしろピーク強度の増大として示されると考えられる。Kissinger法により求められた活性化エネルギーは，ピーク1に対して23.1 kcal/mol，ピーク2に対して38.7 kcal/molであり従来の結果と比較的よく一致したが，これらの値に対する流速の影響が現われなかったことは今後の検討を必要とする。

(2) 調製履歴の異なるUO_2の酸化[21] UO_2の酸化挙動に対する調製履歴の影響を調べる目的で，市販の硝酸ウラニル，酢酸ウラニルを空気中で種々の温度，時間で焼成し，生成したUO_3を水素還元して調製したUO_2試料の酸化過程を，カーンTGおよびDSCにより追跡した。上述の各種条件で得たUO_3はα-UO_3，γ-UO_3，$UO_3 nH_2O$などであったが，これを還元して生成したUO_2にはX線回折ピーク強度の差はあるが，回折ピーク位置に差はなかった。UO_3から調製したUO_2は，市販のUO_{2+x}を還元して得たUO_2の酸化挙動とは大きく異なることが見出されたが，還元酸化反応を繰り返すと，その酸化挙動が次第に市販UO_{2+x}からえたUO_2の酸化挙動に近づく現象が見られた。これらの結果を示すTG曲線とDSC曲線はよく対応した。

(3) Mg－含有鉱物およびMgOの塩素化[22,23] ガスフローDTAによりMgを含有する鉱物，オリビン（Mg_2SiO_4），プロトエンスタタイト（$MgSiO_3$），タルク（$Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$）およびこれら鉱物の主成分であるMgOの塩素化反応をグラファイトの存在下で研究した。試料のタルク，グラファイトは－300メッシュ，それ以外は－150メッシュであり，塩素流量は30～50 ml/minで行なった。

まず予備実験として鉱物の成分であるMgO，FeO，Fe_2O_3，SiO_2などの塩素中におけるDTA実験を行なった。SiO_2のみは950℃までCl_2に対して不活性であったが，他はそれぞれ450，150，450℃に発熱ピークが現われた。ただしMgOの場合はグラファイトが共存しないとピークは現われなかった。鉱物はグラファイトが共存する場合Mgの塩素化に対応するピークが現われた。Mg_2SiO_4は880，950℃に発熱ピークが現われ，オリビン中のMgは塩素化に対して反応性の異なる二種が存在することをしめしている。$MgSiO_3$，$Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$はそれぞれ950，750℃にピークが発生した。反応過程における試料のX線回折，化学分析により，オリビンとプロトエンスタ

タイトの発熱ピークは次の反応に対応する。

$$Mg_2SiO_4+C+Cl_2 \rightleftarrows MgSiO_3+MgCl_2+CO \quad (2)$$

$$MgSiO_3+0.25\,C+0.25\,Cl_2 \rightleftarrows 0.75\,MgSiO_3+0.25\,MgCl_2+0.25\,SiO_2+0.25\,CO \quad (3)$$

タルクの場合は次式の分解反応と，生成する $MgSiO_3$ の塩素化反応が同時に起り，750℃付近に大きな発熱ピークとなって現われた。

$$Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2 \rightleftarrows 3\,MgSiO_3+SiO_2+H_2O \quad (4)$$

ただし，タルクの空気中における DTA では(4)の分解反応は 900℃付近で急速にはじまることを示した。したがって Cl_2 雰囲気ではこの分解も，また分解によって生成した活性な $MgSiO_3$ の塩素化も共に 750℃の低温にずれることがわかった。

つづいて MgO の塩素化反応機構を考察するために，400～600℃の範囲での等温実験により塩素化の反応速度論的研究を実施した。装置はガスフロー DTA の試料容器をそのまま反応器として用いた。この反応は，反応開始と同時に著しい発熱が発生するため，特に反応初期において等温条件を満足させることが困難であった。そこで，反応開始時における等温よりのずれを DTA で測定し，これから近似的に等温補正を行ない，補正した各温度に対するデータを拡散律速の Jander の式で整理できた。しかしながら反応率が 50%付近になると速度は急激に低下した。これは生成物の $MgCl_2$ が粒子表面を一様に被覆し，反応物質の拡散に対する障壁膜を形成することに原因するように思われる。また塩素化反応に先だって炭素による MgO の還元は起らないことが 1,000℃までの実験で確められたので，反応に対する炭素の作用を次式のような機構で考えた。

$$MgO+C+Cl_2 \rightarrow [MgCl_2 \cdot O^*]+C \rightarrow MgCl_2+CO \quad (5)$$

(4) ボーキサイトおよびアルミナの塩素化[24] ガスフロー DTA によりボーキサイトの塩素化反応過程を研究した。ボーキサイトの主成分は Al_2O_3：54.0%，Fe_2O_3：8.2%，SiO_2：4.5%，TiO_2：1.0%，Ig. loss：30.3%であり，Al_2O_3 はジブサイトよりなっていた。ボーキサイトは 200 メッシュ以下に粉砕され，活性炭を添加し，Cl_2 30 ml/min の流通雰囲気で DTA 実験を行なった。この塩素化過程をさらに詳細に検討する目的で，ジブサイト，バイアライト，Fe_2O_3 およびこれらの混合物などの Cl_2，N_2 流通雰囲気で DTA 実験を行った。

Cl_2 雰囲気におけるボーキサイト—活性炭系の DTA 曲線には 270，490℃に発熱ピークが現われた。前者は後者に比して大きく，これはボーキサイト中のジブサイトの脱水に伴う水の存在下における Fe の塩素化によるものと考えられる。ボーキサイトを N_2 中で加熱して予め脱水した試料ではこのピークは著しく小さくなった。また，活性炭を添加しないボーキサイトのみの Cl_2 中での DTA 曲線は，N_2 中での曲線と類似していた。490℃のピークは Al の塩素化反応に対応する。このピークの終了温度 550℃における反応率はほぼ 100%であり，$MgCl_2$ におけるような障壁膜は，$AlCl_3$ の昇華点が低いため形成しない。

さらに，各種アルミナ水和物（バイアライト，ジブサイト，ベーマイト，ベーマイトゲル）および遷移アルミナ（η，θ，γ，δ-Al_2O_3）の塩素化を行ない，その反応性，反応過程について検討した[25]。

(5) アルミン酸塩と SO_2 の反応[26,27,28,29] Lowell らは金属酸化物と SO_3 の可逆反応，$MO+SO_3 \rightleftarrows MSO_4$ (a)，を利用して SO_3 を吸収，再生する目的で多くの金属酸化物に対する熱力学的計算を行なった。この結果，酸化物の再生が問題であるが（式 (a) の逆方向の反応），この場合 Al_2O_3 のような他の酸化物が共存すると，$MAl_2O_4+SO_3 \rightleftarrows MSO_4+Al_2O_3$ (b)，熱力学的な平衡定数の計算からは反応が有利になるという興味ある結果を示した。しかしながら(b)式のような反応の研

究はこれまで報告がない。そこで(b)式の反応においてM＝Na, Mg, Caの三種のアルミン酸塩について，熱分析および等温反応によりその反応過程を追求した。

(5-a) アルミン酸ナトリウム： 試料の固体のアルミン酸ナトリウムは，NaOH溶液へ金属Alを溶解して得たNa_2O/Al_2O_3モル比が0.5～3.0のアルミン酸ナトリウム溶液を蒸発乾固して調製した。この試料とSO_2の反応を330, 130℃で等温条件下で行い反応挙動と反応機構を考察した。過剰のNa分を含む試料とSO_2の反応では，初期の反応速度は速く，試料中のNaOHとSO_2の反応である。一方後期の反応速度は遅く，この反応は試料中の$Na_2Al_2O_4$とSO_2の反応である。反応前後の試料のX線回折，IR分析から

$$Na_2Al_2O_4 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + Al_2O_3 \qquad (6)$$

が進行していることを確めた。雰囲気にO_2を含む場合はNa_2SO_4が生成した。

(6)式で得られたAl_2O_3の性質を検討する目的で，$Na_2Al_2O_4$を空気＋SO_2(1：1)雰囲気で，反応温度：100～500℃，反応時間：2 hr，処理し生成したAl_2O_3を水で分離し600℃，1 hrの加熱処理を行なった。得られたアルミナは反応温度200℃以下ではη-Al_2O_3，300℃以上ではη-Al_2O_3の外にι-Al_2O_3が生成し，ι-Al_2O_3は反応温度の上昇と共に増加した。このようにして調製したアルミナの反応性を検討する意味で，Claus反応($2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S$)に対する触媒活性をパルス反応器を用い，100～600℃の範囲で測定した。反応は，アルミナ上に吸着したSO_2と気相のH_2Sとの間で進行し，触媒活性はアルミナの種類に関係なく，比表面積が大きい程増大し，SO_2の吸着能と密接に関係しているものと思われる。調製したアルミナの比表面積は100～250 m^2/g $-Al_2O_3$の範囲にあり調製時のSO_2との反応温度が低い程，比表面積が大きくなる傾向があった。

(5-b) アルミン酸マグネシウム： $MgAl_2O_4$試料は$MgSO_4-Al_2O_3$(α, η)混合物(モル比1：1)を1,000℃および1,300℃，1 hr窒素中で加熱して調製した。試料の組成の一例はη-Al_2O_3系の場合，1,300℃，1 hr処理したものは$MgAl_2O_4$：81.5%，MgO：18.5%であった。これらの試料のSO_2に対する反応性を，高温ガスフロー DTAおよび等温実験により検討した。反応雰囲気はSO_2＋空気(1：1, 100 ml/min)を用いた。さらに比較のため，$MgSO_4$単独の熱分解，MgOとSO_2の反応についても行なった。

$MgSO_4-\eta$-Al_2O_3系を1,300℃処理して調製した試料のSO_2＋空気雰囲気でのDTA結果を示すと，700℃と1,000℃付近に発熱ピークが現われ，それぞれ$MgAl_2O_4 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MgSO_4 + Al_2O_3$および$MgO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MgSO_4$に対応するものと考えられる。生成した$MgSO_4$は1,100℃付近で分解し吸熱ピークとして現われ，さらにこの温度付近で再び$MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$の生成反応が起る。$\eta$-$Al_2O_3$系から生成した$MgAl_2O_4$は$\alpha$-$Al_2O_3$系よりのものより反応性は高く，反応により発熱の開始する温度はそれぞれ500℃，600℃であり，また市販のMgOは750℃であった。また1,000℃で調製した$MgAl_2O_4$は1,300℃の場合と比較して高活性であった。

(5-c) アルミン酸カルシウム： 試料のアルミン酸カルシウムは$CaSO_4-Al_2O_3$(α, η)混合物を1,300℃，1 hr窒素中で加熱した。試料の組成は反応物質の活性の相異および反応状態下での系の組成に依存し，$CaO \cdot Al_2O_3$，$12CaO \cdot 7Al_2O_3$，$3CaO \cdot 5Al_2O_3$，$3CaO \cdot Al_2O_3$，$CaO \cdot 6Al_2O_3$，$xCaO \cdot yAl_2O_3$などが生成した。この試料のSO_2に対する反応性の研究を，SO_2＋空気(1：1)雰囲気における高温ガスフロー DTAで行なった。結果の一例として，η-Al_2O_3から得られた$mCaO \cdot nAl_2O_3$はSO_2と反応し，665と900℃に発熱ピークが現われ，$CaSO_4$とη-Al_2O_3が生成し

た。

$$mCaO \cdot nAl_2O_3 + mSO_3(mSO_2 + 0.5\,mO_2) \rightleftarrows mCaSO_4 + nAl_2O_3 \qquad (7)$$

一般にm/n>1のものは活性であり，またη-Al_2O_3系より調製した試料はα-Al_2O_3系のものより活性であった。さらに昇温を続けると1,290℃に吸熱ピークが現われた。これは生成した$CaSO_4$の再分解と，(7)式の逆反応による$mCaO \cdot nAl_2O_3$の生成反応の重なったものに対応した。

(6) α-Fe_2O_3の水素還元[30] 種々の調製履歴をもつα-Fe_2O_3試料の水素還元反応に対する反応性をTGにより測定した。α-Fe_2O_3は7種の異なる鉄塩を出発物質に用い，酸素，窒素，空気雰囲気で500～1,200℃の種々の温度で1 hr焼成して得た。またこの中の3種の試料にはCu^{2+}，Ni^{2+}のような13種の金属イオンを1 mol%添加し添加金属イオンの影響を観察した。TGはカーンの電気天秤を用いH_2（50 mmHg）とN_2（100 mmHg）の混合雰囲気で還元のTG曲線を測定し，還元による重量減少がはじまる温度T_iをもって反応性の尺度とした。

その結果，低温で調製したα-Fe_2O_3はT_iが低く，還元反応は$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$のように段階的に進行した。調製温度が高くなるにともなってT_iは高くなり，$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$と$Fe_3O_4 \rightarrow Fe$が同一温度領域で進行する結果になり，調製温度が第1反応段階に大きく影響していることがわかった。低温調製試料が高い活性を示す理由は，格子不整が大きく，高い欠陥をもっているためと考えられる。また窒素中で調製した試料よりT_iが低く高活性であるのは，窒素中で調製すると欠陥の多い試料になるためと思われる。

金属イオンの添加はT_iを低下させる傾向を示し，その効果はCu^{2+}が最も大きかった。TGデータの速度論的解析の結果，α-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$の反応に対してはAvrami－Erofeevの式が成立し，$Fe_3O_4 \rightarrow Fe$に対してはMampelの式が成立した。

4. おわりに

当講座で実施してきた固体の反応性に関する研究の中，熱分解，転移反応などの単一固体の反応，および種々の固体－気体反応の2つの反応系についてとりまとめた。その他の反応系，固体－固体反応，固体触媒反応については続報にまとめてある。

参考文献

1) Hedvall, J. A.: Solid State Chemistry, (1966), Elsevier Pub. Co., 日本化学会編：固体の関与する無機反応（化学総説 No. 9), (1975), 東京大学出版会
2) 石井忠雄：分析機器，8 (1970), 4, P. 252
3) 石井忠雄：熱・温度測定と熱分析1972年版，(1972), P. 15, 科学技術社
4) 石井忠雄，古市隆三郎，島田志郎：旭硝子工業技術奨励会研究報告，**20** (1972), P. 53
5) Ishii, T.: Thermal Analysis, Comparative Studies on Materials, Edited by H. Kambe and P. D. Garn, (1974), P. 195, Kodansha, Tokyo
6) 石井忠雄：神戸博太郎編，熱分析 (1975), P. 310, 講談社
7) 古市隆三郎，石井忠雄：分析機器，**13** (1975), 11, P. 685
8) 古市隆三郎，下川部雅英，土田 猛，石井忠雄：旭硝子工業技術奨励会研究報告，**30**(1977), P. 73
9) 石井忠雄：日本化学会第36春季年会特別講演予稿集，(1977), P. 144
10) 石井忠雄：岡本剛教授退官記念事業会，岡本 剛教授退官記念論文集，(1969), P. 265.
11) Pope, M. I. and Judd, M. D.: Differential Thermal Analysis, (1977), P. 72, Heyden

12) 奥谷 猛, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化, (1975), 7, P. 1153
13) 石井忠雄, 古米武治, 武谷 愿：工化, **70**, (1967), 10, P. 1652
14) 島田志郎, 古市隆三郎, 石井忠雄：工化, **74** (1971), 10, P. 2006
15) 石井忠雄, 鎌田邦次, 古市隆三郎：工化, **74** (1971), 5, P. 854
16) 石井忠雄, 古市隆三郎, 川崎敏博, 鎌田邦次：北大工学部研究報告, (1973), 67, P. 137
17) 石井忠雄, 古市隆三郎, 大川千代一：北大工学部研究報告, (1974), 71, P. 163
18) 清水 晃, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化, (1975), 1, P. 39
19) 古市隆三郎, 石井忠雄, 佐藤文昭, 増川育弘：工化, **74**, (1971). 8, P. 1601
20) 土田 猛, 近藤雅昭, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化, (1974), 8, P. 1443
21) 中根俊章, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化会 32 春季年会講演, (1975)
22) Ishii, T., Furuichi, R., Kobayashi, Y.: Thermochimica Acta, **9**, (1974), P. 39
23) 石井忠雄, 古市隆三郎, 小林義幸, 島田志郎：北大工学部報告, (1974), 71, P. 151
24) Ishii. T., Furuichi, R., Kudo, K.: NETSUSOKUTEI, **4** (1977), 3, P. 100
25) 芳賀 浩, 土田 猛, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化会北海道支部 1978 年夏季研究発表会講演, (1978)
26) 奥谷 猛, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化, (1974), 12, P. 2303
27) 奥谷 猛, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化, (1975), 2, P. 275
28) 奥谷 猛, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化, (1975), 7, P. 1153
29) 奥谷 猛, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化, (1975), 9, P. 1485
30) Shimokawabe, M., Furuichi, R., Ishii, T.: Thermochimica Acta, (1978), in press