HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ギルソナイトピッチの炭化初期過程に関する研究 ： 反射率とX線回折から得られる構造指数との関係について
Author(s)	根本, 謙一; 真田, 雄三
Citation	北海道大學工學部研究報告, 91, 171-180
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41528
Type	departmental bulletin paper
File Information	91_171-180.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)

ギルソナイトピッチの炭化初期過程に関する研究

——反射率とX線回折から得られる構造指数との関係について——

根本謙一　真田雄三

（昭和53年7月8日受理）

Study of Gilsonite Pitch in the Early Stage of Carbonization

—Structural Parameters obtained from Reflectance and X-ray Diffraction Methods—

K. NEMOTO　Y. SANADA

(Received July 8, 1978)

ABSTRACT

The layer stacking and the optically anisotripic texture of a mesophase were clarified by using X-ray diffractometric, reflectance and microscopic methods. For the mesophase obtained from Gilsonite pitch, a kind of natural pitches, by heat-treatment for various residence times at 430℃, refractive and absorptive indices were obtained from reflectance. Stacking index (SI) and average number of stacked layer ($\bar{N}$) were calculated by Patterson function derived from X-ray diffractometric method. In optically anisotropic mesophase, the maximum reflectivities occur when the line of polarization of light is in parallel with the lamellae, and is at a minimum when perpendicular to the lamellae. The anisotropy index was defined from maximum and minimum absorptive indices. The anisotropy index was related to SI, and $\bar{N}$. By combining the results from reflectance with those from X-ray diffractometric method, the degree of stacking layers was obtained.

1. 緒　　言

石炭，重質油の炭化は工業的なコークス製造に関連して，数多くの研究がなされてきている。さらに最近は石炭乾留液化，重質油の改質に関して基礎的知見を提供することから注目されるようになった。石炭，重質油の炭化初期過程における構造ならびに物性の変化を知ることは有意義なことである。石炭，石油系重質油，タールピッチなどは，多環縮合芳香族核を構造単位とする複雑な化合物群であり，化学的，物理的構造はほとんど判っていない現状である。このため石炭，重質油のクリーンエネルギー化，原材料化などの有効利用にあたっての障壁となっている[1]。

一般に粘結炭，重質油ならびにピッチを加熱処理すると軟化溶融状態を経て，再固化するとともに光学的異方性の特徴のある種々の組織構造(mesophase texture)を与えることが知られている。[2,3,4,5]mesophase textureは偏光顕微鏡を用いて詳細に観察することが可能である。炭化水素を加熱すると，熱分解，解重合，芳香族環化，重縮合反応が起り，炭化初期段階（350℃～500℃）での主生成物は熱力学的により安定な縮合芳香族化合物になる。この縮合芳香族化合物は平面状

の分子であって，系が液状の場合には，移動，再配列が可能である。このため平面状分子はお互いに平行に積み重なった，すなわち規則的構造を有する液晶を形成する[6]。この液晶，carbonaceuos mesophase は通常の液晶と異なり，等方性液体との間で完全に可逆的変化をするのではないと考えられている[7]。この carbonaceuos mesophase の生成過程から，石炭，重質油系の炭化過程をよりよく理解することが出来る。[8,9,10,11]mesophase の組織構造は，出発物質の化学構造，熱分解，重縮合過程の履歴に関連するが，上述のように mesophase は有機物から無機物へ変る中間状態にあるので，従来から知られている研究手法が有用でない場合が多い。本報では mesophase の顕微鏡観察に加えて，反射率を測定し，そこから屈折率，光学異方性指数の導入を試み，X 線回折法により得られる情報との相関関係について考察を加えた。これらの情報が mesophase の組織構造をよくキャラクタライズするものであること論ずる。

2. 実 験 方 法

2. 1 試　　料

天然ピッチの一種であるギルソナイトピッチを試料に用いた。その分析値を表 1 に示す。

Table. 1 Elemental analysis of Gilsonite pitch

C	H	N	S	O	H/C	d_4^{25}	Softening point
85.35	10.23	2.42	0.28	1.72	1.438	1.0508	159℃

2. 2 熱処理方法

硅砂（28−48 mesh）を流動層とする電気炉を用いて，窒素気流下で熱処理を行なった。本法は温度分布がきわめて小さいので，再現性よく熱処理を行なうことができた。昇温速度は 3℃/min で所定温度（430℃）まで昇温し，その後保持時間を変え試料とした。保持時間は mesophase の生成，生長，合体に合わせて最適条件を選定した。

2. 3 組 織 観 察

熱処理した試料はエポキシ樹脂で成型後，自動研磨装置，バイブロメットを用い 5 段階研磨し，ニコンアポフォト型光学反射偏光顕微鏡を用いて組織観察を行なった。併せて油浸中で写真撮影を行なった。

2. 4 X 線回折（002）測定とその解析法

X 線回折装置は理学電機製 X 線回折装置ガイガーフレックス 2027 型を使用した。（002）band を求めるにさいして，幾何学的条件による影響をさけるために，低角側は対称透過法で，高角側

Table. 2 Experimental conditions for X-ray diffraction method.

Radiation	Cuk_α
Filter	Ni
Acc volt	35kV
Tube current	30mA
Devergence slit	1/6°
Scatter slit	1/6°
Scanning speed	1°/min
Chart speed	1cm/min
Thickness of sample	0.05cm for reflection 0.145cm for transmission
Transmission	$0° < 2\theta < 15°$
Reflection	$10° < 2\theta < 35°$
Receiving slit	0.3mm

は反射法でX線回折を行なった。実験条件を表2に示す。一般に，（00ℓ）bandの強度は

$$I_{00l}(S) = f^2\int P(u)exp(2\pi ius)du = 2f^2\int P(u)\cos 2\pi sudu \cdots\cdots(1)$$

で示される。ここでfは原子散乱因子である。この式をFourier変換すれば，一次元のPatterson関数P（u）が求められる。

$$P(u) = 2\int_0^{\infty}\frac{I_{00l}}{f^2}\cos 2\pi suds \cdots\cdots (2)$$

$$= 2\sum_{S=0.01}^{\approx 0.35} I_{002}(s)\cos 2\pi su\cdot\Delta s \cdots\cdots(3)$$

用いた試料の(002) bandを解析することにより積層に関する知見が得られる[12,13]。観測して得た強度を補正したプロフィールの強度I_{002}を(3)式に代入し，Patterson関数を求めた。P(u)はある層面から垂直距離uにおいて確認された層面の数の集合を表わしている。またP(u)がバックグランド上に占めるピーク面積より，N層の層面を含む積層構造の割合を得ることができる。（002）bandのピーク強度の相対量として，Stacking Index（SI）を定義する。

$$SI=\frac{I_m-I_a}{I_m} \cdots\cdots(4)$$

I_mは補正後のバックグランドを含む強度，I_aはピークの高角側の最小強度である。このSIは石炭，重質油などの炭化初期過程をキャラクタライズする因子の一つである[13]。(002) bandの実測強度は(5)式で与えられる。

$$I=\frac{0.0606}{s^2}\sum Pi\frac{\sin^2\pi Nisd}{Nisin^2\pi sd}\cdots\cdots(5)$$

$$s=\frac{2\sin\theta}{\lambda} \cdots\cdots(6)$$

ここでλはX線の波長，θは角度，P_iはN層からできた積層構造中に存在する炭素重量の割合である。（002）bandにおける強度は次のように近似できる。

$$I_{sp}=\frac{0.0606}{s^2}\bar{N} \cdots\cdots(7)$$

$\bar{N}$は層面の積み重なりの数の平均値である。求められたI_{sp}を使用することにより，積層構造が試料中に占める重量割合P_sを求めることができる。

$$P_s=\frac{SI}{SI(1-I_{sp})+I_{sp}} \cdots\cdots(8)$$

P_sもまた重要なcharacterization factorとして用いられる。

2. 5 反射率の測定とその解析法

反射率測定は，ライツ社オルトルック反射偏光顕微鏡を用いて行なった。測定は空気中と油浸下で行ない，用いた単色光の波長は530 nmである。対物レンズには空気中，油浸中とも20倍のレンズを用い，測定視野の内径は7.8 μである。反射率既知の標準試料を用いて検量線を求め，内挿法により反射率を求めた。各試料につき測定点は，20～50点の範囲であり，その算術平均値を取った。反射率は次式によって与えられる[14]。

$$r=\frac{(n_2-n_1)^2+n_2^2K^2}{(n_2+n_1)^2+n_2^2K^2}\cdots\cdots(9)$$

ただし，n_1：媒体の屈折率(空気＝1.00，油＝1.515 at 25℃)，n_2：試料の屈折率，K＝吸光指数，である。したがって空気中，油浸中での反射率を測定することによって試料の屈折率と吸光指数をもとめることができる。反射率の測定にさいして試料の研磨，光源の安定性などが充分でないため，測定値から算出される反射率に信憑性があるかチェックしなければならない。(9)式を変形すると(10)式が得られる。

$$Y=(1.515)\frac{1+r_1}{1-r_1}-\frac{1+r_2}{1-r_2}=0.648\left(\frac{1}{n_2}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(10)$$

ここでr_1：空気中での反射率，r_2：油浸中での反射率を示す。(10)式の左辺に対して，試料の屈折率の逆数をプロットしたものが図1であり，完全に直線関係が成り立つ。(脚注1)

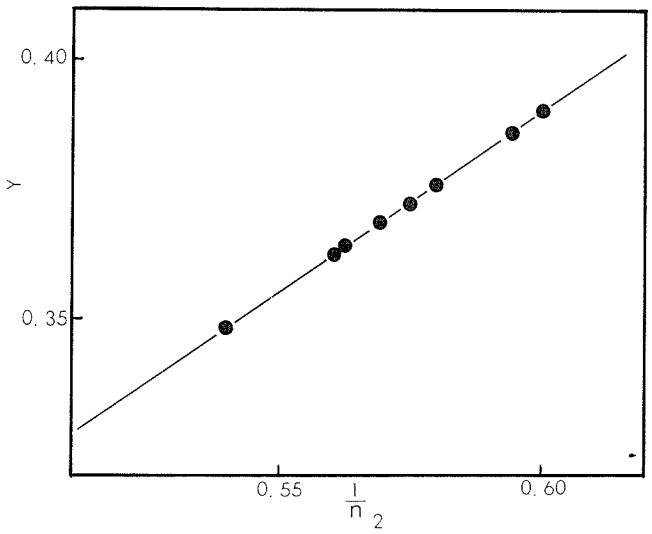


Fig. 1 Plot of Y versus $\frac{1}{n_2}$ based on equation (10)

$$Y=(1.515)\frac{1+r_1}{1-r_1}-\frac{1+r_2}{1-r_2}$$

また光学的異方性を示す試料では，反射率の最大値と最小値が測定されることより，屈折率，吸光指数についてもそれぞれ極大値，極小値が求まる。反射率の極大値は試料に当たる偏光がラメラの配向と平行になった時であり，極小値は垂直になったときである。顕微鏡ステージ上の試料を回転して測定することにより，極大値，極小値は容易に得られる。また試料の積層構造が完全な場合，偏光が積層方向と垂直に入射した時，吸収指数は0になる。一般にmesophaseなどの場合は完全な積層構造ではないので，次式によって異方性指数を定義する[15]。

$$\Phi=\frac{K_{max}-K_{min}}{K_{max}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(11)$$

Φ：異方性指数 (Anisotropy Index)

完全に積層構造が平向に配向していれば，$K_{min}=0$ なので $\Phi=1$ であり，等方性物質では，$K_{max}=K_{min}$ であり，$\Phi=0$ になる。また反射率の最大値 (r_{max}) と最小値 (r_{min}) の差，(Δr) もordering parameterとしての役割をもつ。積層構造が熱処理温度，保持時間の変化に伴なって発達していく場合，Δr も増加していくと考えられ，Δr もまたキャラクタリゼーション指数となると思われる。

脚注1 (10)式を用いて図1のプロットから大きくはずれる試料がある場合はすべてオミットした。

3. 結 果, 考 察

図2に，熱処理したギルソナイトピッチの光学異方性組織写真を示した。430℃0.5時間の熱処理試料において，mesophase小球体が出現する。同試料中には一部合体を開始しているところも観測された。以下保持時間の変化とともに，小球体は成長，合体し，図2(B)(C)にみられるように合体が完了したものはcoarse mosaic状組織を呈す。(D)の組織においては，やや流れ構造が発達してきているのが観察された。図3は上記と同じ試料についてのX線回折図形である。ギルソナイトピッチ自身は(002) bandが認められずに，高角側に緩慢に下ってくるだけであるが，430℃で保持時間0の熱処理試料では，$2\theta=25^{\circ}$付近にピークが現われ始める。保持時間の増加に従い，(002) bandは強く鋭くなり，対称性もよくなる。ピークの位置は，保持時間が長くなるにつれて，高角側にシフトしてくるが，2時間以上の試料では$2\theta=25.8^{\circ}$付近にあり，ほぼ一定であった。(3)式よりI_{002}のFourier変換，P(u)と積層構造の重量分布のヒストグラムF(n)を図4に示す。保持時間とともに順次P(u)のピーク数とその振幅が増大する。保持時間の増大とともに積層構造が発達していることが理解できる。熱処理が0.5時間では炭素層面が2層として占める割合は約70%である。これと比較して，5時間の試料では2層の割合が減少し，3層4層の割合が明らかに増大していくのがわかる。図5は(4), (8)式を用いて求められたSI, P_sを保持時間に対してプロットしたものである。SIは保持時間が0.5時間にて0.8に達するが，さらに長く熱処理しても変化しない。P_sについてもSIと同様の変化を示している。以上のことから積層構造を形成する炭素の重量割合は変化せず，配向性の問題であることを示していると思われる。図6に430℃における熱処理時間と$\bar{N}$(平均層枚数)の変化をプロットした。1.5時間までに急激に層枚数が増大するが，その後は若干増加するにすぎない。

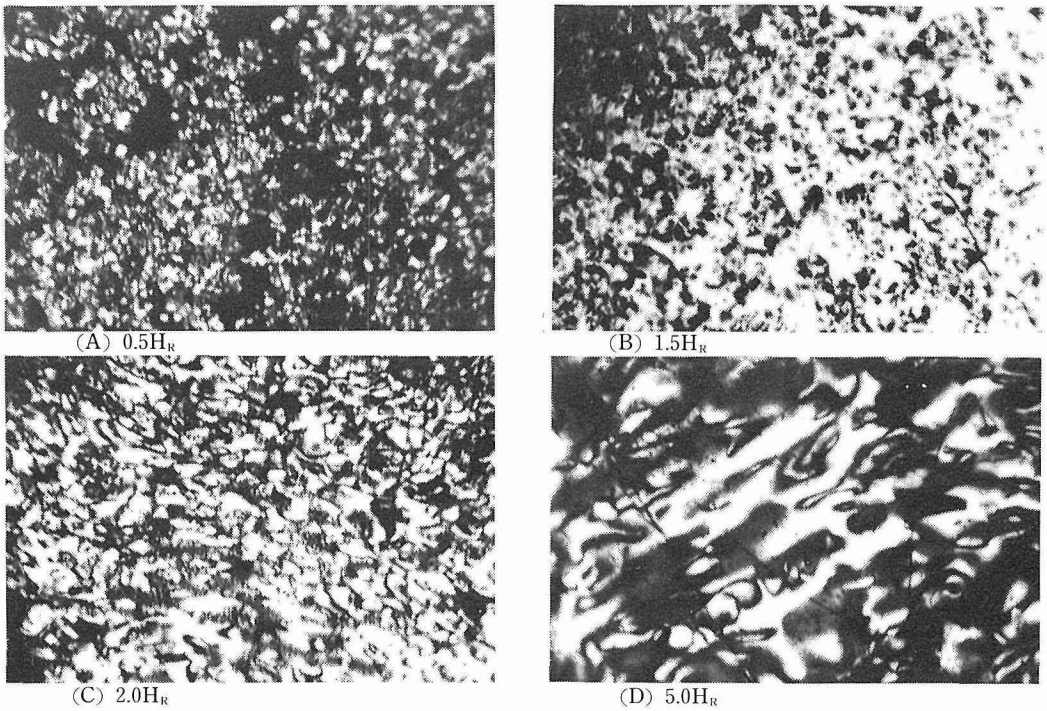


Fig. 2 Anisotropic mesophase from Gilsonite pitch heat treated at 430℃ (polarized light)

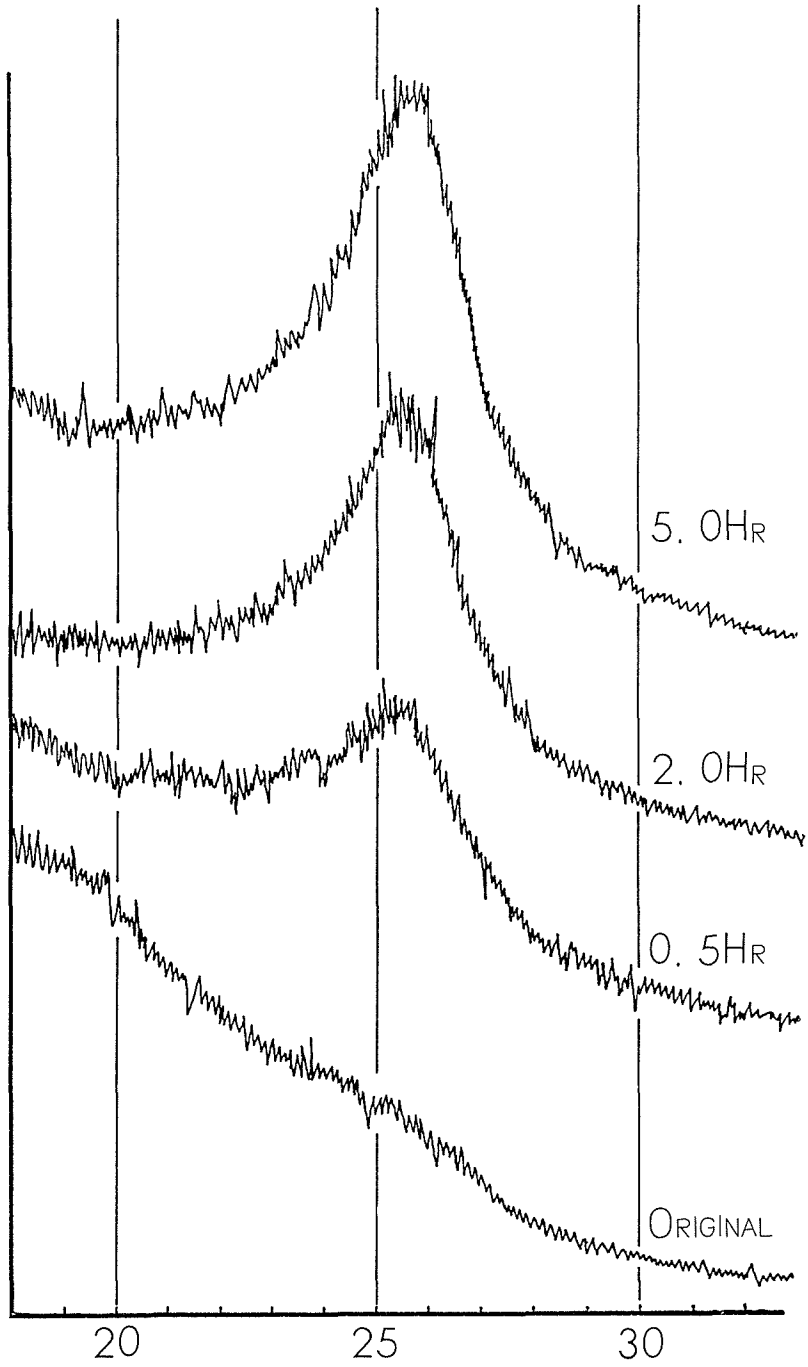
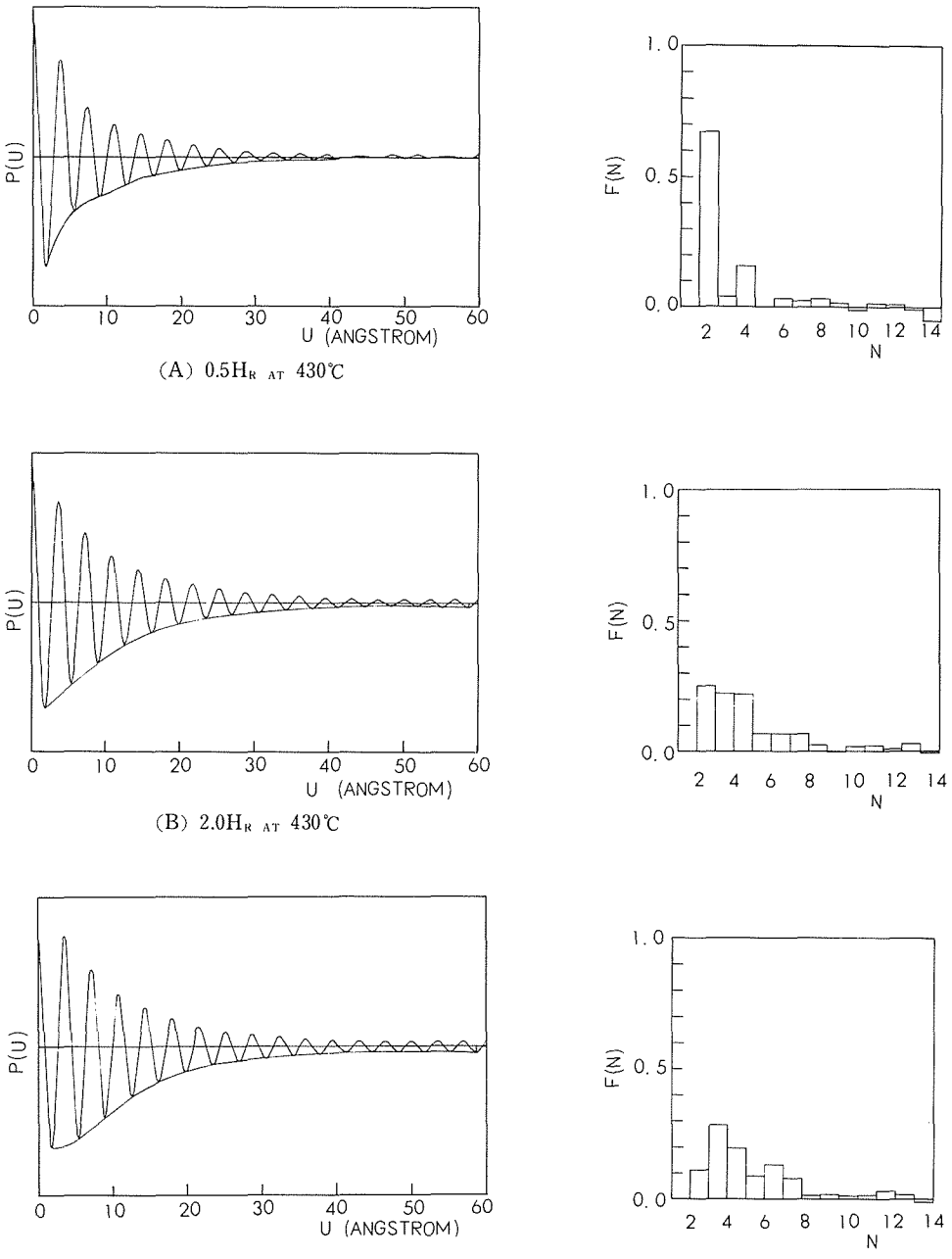


Fig. 3 X-ray diffraction profile for Gilsonite pitch heat-treated at 430℃



(A) $0.5H_{R\ AT}$ 430℃

(B) $2.0H_{R\ AT}$ 430℃

(C) $5.0H_{R\ AT}$ 430℃

Fig. 4 Variation of Fourier transform P(u)in Gilsonite pitch with residence time at 430℃ and histogram comparing the number of layers $\bar{N}$ in stacks

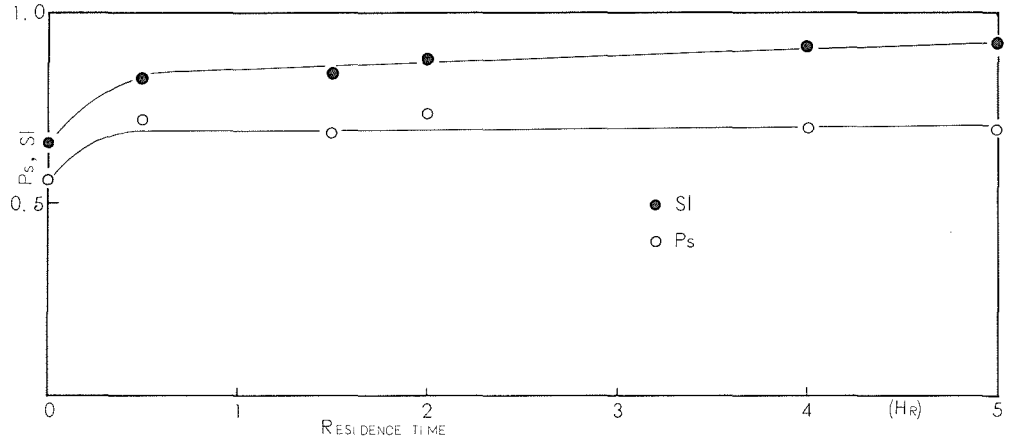


Fig. 5 Relation between stacking index(SI), fraction of carbon atoms contained in layer stack (Ps)and residence time at 430℃

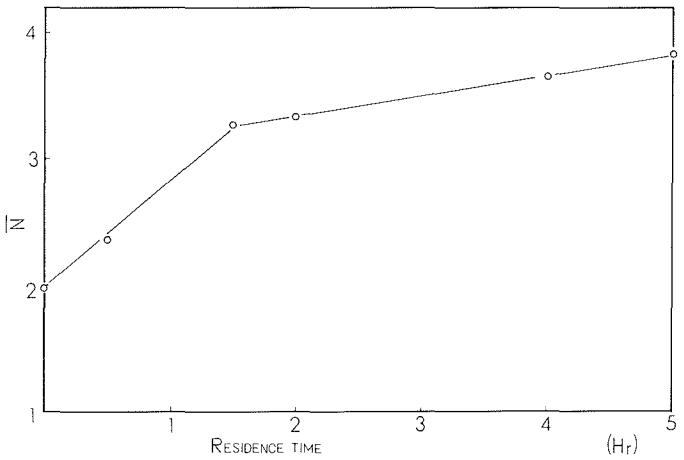


Fig. 6 Relation between $\bar{N}$ (the average number of stacked layers) and residence time at 430℃

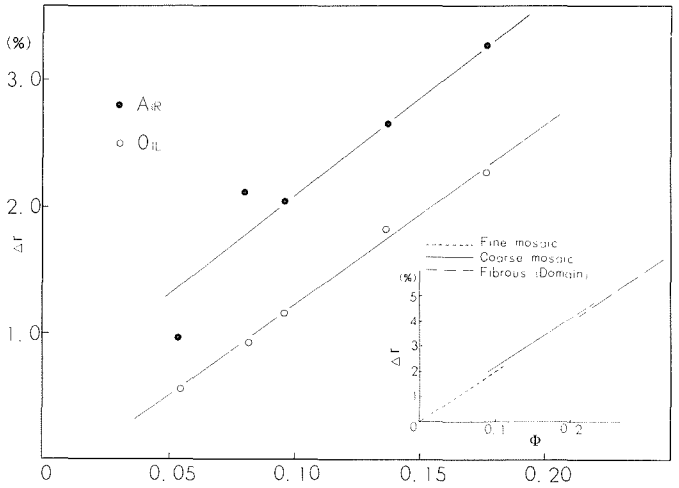


Fig. 7 Relation between Φ (anisotropy index) and $\triangle r$ ($r_{max}-r_{min}$)

図7に反射率の最大値と最小値の差 Δr と(11)式で定義した異方性指数(Φ)関係を示した。Δr の増加にしたがいΦも増加していく傾向が顕著に認められる。空気中で測定した方が Δr は大きい値を示す。Φが増大することは，積層構造がより秩序正しく配向し，その割合が増加していくことを示している。Φの値を用いて，fine mosaic, coarse mosaic, fibrous (domain)とに大別することが可能と思われるが，さらに種々の出発原料について数多くの測定を積み重ねることが必要となろう。図8にはX線より求められた $\bar{N}$ とΦの関係を示した。両者にはよい相関が認められる。線が折れる所までは，顕微鏡観察からでは光学的等方性の母相が共存している状態で，それ以後の試料では視野全体が光学的異方性の bulk mesophase となっている。母相 matrix が共存している試料では，mesophase 内のラメラの配向性は未だ乱雑な状態にあると考えられる。母相 matrix と mesophase 間のラメラ相互の移動が活発に行なわれ，mesophase は膨潤状態にあると考えられる。この間の $\bar{N}$ はたかだか平均2～3層までの積層が形成されるのみで，Φによって定義される積層の秩序性は小さく，配向性が乏しいことと一致している。図5で示された SI, P_s は変化がほとんど見られないが，Φは顕著な変化を示している。このことは積層形成にかかわっている炭素割合は同じであるが，熱処理時間の変化にともなって積層枚数が増大しながら，配向の秩序もより大きくなってゆくからと思われる。X線回折より得られた，$\bar{N}$, SI, P_s と反射率測定より得られた Δr, Φの情報を加味すれば，炭化初期過程の挙動をより深く解明することとなるであろう。

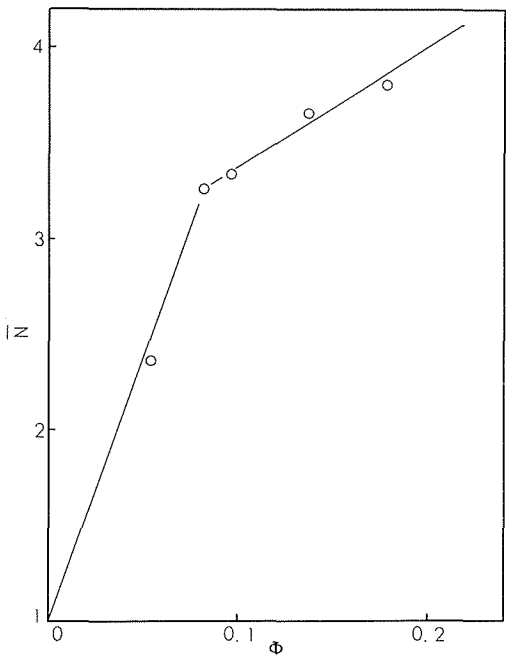


Fig. 8 Relation between average number of stacked layers ($\bar{N}$) and anisotropy index for Gilsonite pitch heat treated.

4. 謝　　辞

本研究のために，御指導，御鞭撻を受けた千葉助教授，反射率測定のさい，御便宜をとりはからって下さった応用地質講座佐藤助教授，またX線の解析にあたり御指導，助言をいただいた横野助手，宮沢邦夫氏に対してここに深く感謝の意を表する。

Literature cited

1)	真田雄三	燃協誌	57	117	(1978)
2)	J. D. Brooks, G. H. Taylor	Carbon	3	185	(1965)
3)	G. H. Taylor	Fuel	40	465	(1961)
4)	H. Marsh	Fuel	52	205	(1973)
5)	杉村秀彦，木村英雄ら	燃協誌	48	920	(1969)
6)	真田雄三	化学工業	27	49	(1976)
7)	J. D. Brooks, G. H. Taylor	Nature	May15	697	(1965)

8) 真田雄三, 古田毅ら 石油誌 15 936 (1972)
9) idem ibid 16 48 (1973)
10) idem ibid 16 53 (1973)
11) idem ibid 16 16 (1973)
12) P. B. Hirsh Proc, Roy, Soc (London) A226 143 (1954)
13) 白石 稔 公資研報告 6 (1975)
14) R. W. Pohl Einfübrung in der Optik p147 (1943)
15) H. Marsh "Research on the Chemistry of Coal" Meeting on Basic Coal Science, IEA Working Party on Coal Technology (1977)