

# 北海道工業技術研究所報告

REPORTS  
OF  
THE HOKKAIDO NATIONAL INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

第65号  
1996年1月

工業技術院  
北海道工業技術研究所

# 北海道工業技術研究所報告第65号

## 目 次

和文要旨 .....	1
英文要旨 .....	4
— 報 文 —	
石炭液化反応に及ぼす鉄系触媒添加量と反応温度の影響 .....	9
小谷川 毅, 横山 慎一, 永石 博志, 山本 光義, 前河 涌典	
気泡流動層石炭燃焼装置からの $N_2O$ と $NO_x$ の発生特性および循環流動層燃焼との比較 .....	14
細田 英雄, 平間 利昌	
ベンチスケール石炭直接液化反応器におけるガスホールドアップ .....	21
井戸川 清, 永石 博志, 成田 英夫, 福田 隆至, 小谷川 毅 吉田 諒一, 吉田 忠, 横山 慎一, 山本 光義, 佐々木皇美 佐々木正秀, 平間 利昌, 前河 涌典, 上田 成, 千葉 忠俊	
窒素を注入した種々の金属の表面層の検討 .....	28
矢部 勝昌, 西村 興男, 藤花 隆宣, 岩木 正哉	
窒素イオンを注入した304ステンレス鋼の表面構造 .....	33
西村 興男, 矢部 勝昌, 斉藤一男, 山科 俊郎, 岩木 正哉	
IV族ハロゲン化合物を用いた芳香族類の炭素化 (III) .....	38
— $ZrCl_4$ によるキノリンの重縮合と重縮合物の高温熱処理 — 高橋 富樹, 広沢 邦男, 日野 雅夫, 森田 幹雄, 蒲生 真一 武田 新一, 竹野 昇	
— ノート —	
IV族ハロゲン化合物を用いた芳香族類の炭素化 (IV) .....	46
— ゲルマニウム・炭素複合体の潤滑性 — 高橋 富樹, 広沢 邦男, 森田 幹雄, 梅田 一徳	

**REPORTS OF THE HOKKAIDO NATIONAL INDUSTRIAL  
RESEARCH INSTITUTE, No.65**

**Contents**

Abstracts (Japanese) .....	1
Abstracts (English) .....	4
 <b>— Research Papers —</b>	
Effects of the Amount of Iron Based Catalysts and Reaction Temperature .....	9
on Coal Liquefaction Takeshi KOTANIGAWA, Shinichi YOKOYAMA, Hiroshi NAGAISHI, Mitsuyoshi YAMAMOTO and Yosuke MAEKAWA	
Emission Characteristics of Nitrous and Nitrogen Oxides from a Bubbling .....	14
Fluidized-Bed Coal Combustion and Comparison with the Results from a Circulating Fluidized-Bed Combustion Hideo HOSODA and Toshimasa HIRAMA	
Gas Holdup in a Bench-Scale Direct Coal Liquefaction Reactor .....	21
Kiyoshi IDOGAWA, Hiroshi NAGAISHI, Hideo NARITA, Takashi FUKUDA, Takeshi KOTANIGAWA, Ryoichi YOSHIDA, Tadashi YOSHIDA, Shinichi YOKOYAMA, Mitsuyoshi YAMAMOTO, Akiyoshi SASAKI, Masahide SASAKI, Toshimasa HIRAMA Yosuke MAEKAWA, Shigeru UEDA and Tadatoshi CHIBA	
Characterization of the Surface Layer of Various Metals Implanted with Nitrogen .....	28
Katsumasa YABE, Okio NISHIMURA, Takanobu FUJIHANA and Masaya IWAKI	
Surface Structure of Nitrogen Ion-Implanted 304 Stainless Steel .....	33
Okio NISHIMURA, Katsumasa YABE, Kazuo SAITO, Toshiro YAMASHINA and Masaya IWAKI	
Carbonization of Aromatics with IV-Group Halides ( III ) .....	38
—Carbonization of Quinoline with $ZrCl_4$ and High Temperature Treatment of Carbonized Products— Tomiki TAKAHASHI, Kunio HIROSAWA, Masao HINO, Mikio MORITA, Shiniti GAMO Shiniti TAKEDA and Noboru TAKENO	
 <b>— Note —</b>	
Carbonization of Aromatics with IV-Group Halides ( IV ) .....	46
—Lubricative Properties of Ge/C Composites— Tomiki TAKAHASHI, Kunio HIROSAWA, Kazunori UMEDA and Mikio MORITA	

## <要 旨>

### 石炭液化反応に及ぼす鉄系触媒添加量と反応温度の影響

小谷川 毅, 横山 慎一, 永石 博志, 山本 光義, 前河 涌典

太平洋炭の液化反応に及ぼす鉄系触媒添加量および反応温度の影響を反応生成物への水素移行に着目して検討した。FeS<sub>2</sub>と硫酸型酸化鉄触媒を、石炭に対し0.4%から19%添加し、反応温度を648Kから723Kの範囲で変えた。転化率は触媒種により大きく変わらず、両触媒とも698Kが最適温度であった。これより低温では脂肪族性、高温では芳香族性の高い生成物が各々得られた。

液化反応効率を向上するためにはFeS<sub>2</sub>の場合8wt%以上必要だが、硫酸型酸化鉄触媒の場合には約2%であることがわかった。

キーワード：石炭液化・鉄触媒・触媒量の影響、反応温度の影響

### 気泡流動層石炭燃焼装置からのN<sub>2</sub>OとNO<sub>x</sub>の発生特性 および循環流動層燃焼との比較

細田 英雄, 平間 利昌

ベンチスケールの気泡流動層燃焼実験装置を使って、N<sub>2</sub>OとNO<sub>x</sub>の発生量に及ぼす各種操作条件と炭種の影響、ならびに2段燃焼と石灰石添加の効果を系統的に検討した。N<sub>2</sub>O発生量は温度の低下及び残余酸素濃度とガス速度の増加と共に多くなった。2段燃焼法と石灰石の添加は、いずれもN<sub>2</sub>O発生量の抑制に効果的であった。8種類の石炭による単段燃焼条件下でのN<sub>2</sub>O発生量は20~140ppmの範囲で、窒素含有率とともに増加する傾向が認められた。一方、NO<sub>x</sub>発生量は240~340ppmの範囲で炭種の依存性は小さかった。

これらの結果を既報の循環流動層燃焼による結果と比較すると、気泡流動層の方がN<sub>2</sub>O発生量が少ない一方でNO<sub>x</sub>発生量は多いが、両者の総発生量にはほとんど差が認められなかった。このように燃焼方式によって窒素酸化物発生特性が異なる原因に関して、粒子とガスの接触状態、及びそれにとまうN<sub>2</sub>OとNO<sub>x</sub>の気相での生成・分解反応に対する粒子の接触効果の違いを考慮して考察した。

キーワード：石炭燃焼、気泡流動層、循環流動層、N<sub>2</sub>O、NO<sub>x</sub>

### ベンチスケール石炭直接液化反応器におけるガスホールドアップ

井戸川 清, 永石 博志, 成田 英夫, 福田 隆至, 小谷川 毅  
吉田 諒一, 吉田 忠, 横山 慎一, 山本 光義, 佐々木皇美  
佐々木正秀, 平間 利昌, 前河 涌典, 上田 成, 千葉 忠俊

0.1ton/dayベンチスケール石炭直接液化反応器におけるガスホールドアップを気液系（水素/脱晶アントラセン油、水素/クレオソート油系）およびガス/スラリー系（水素/太平洋炭/脱晶アントラセン油系）で測定した。測定は温度が293Kから723K、圧力が30MPaで行い、気液系の場合は差圧法、ガス/スラリー系はガス遮断法で行った。

両系のガスホールドアップは反応器下部に取りつけたノズル直上にガスのフローパターンにより相関された。

本ガスホールドアップデータは文献とよく一致したが、反応器と予熱器におけるガスホールドアップに及ぼすガス流速の影響は、両者で異なった。

キーワード：ガスホールドアップ、石炭液化、高圧、高温、スラリー反応器、ガス密度、液密度

## 窒素を注入した種々の金属の表面層の検討

矢部 勝昌, 西村 興男, 藤花 隆宣, 岩木 正哉

ラザフォード後方散乱法 (RBS) と X 線回折法 (XRD) によって, 注入量  $3 \times 10^{17}$  と  $1 \times 10^{18} \text{N/cm}^2$  でイオンを注入した 13 種の金属ターゲット (Al, Ti, V, Fe, Ni, Co, Cu, Zr, Nb, Mo, Sn, Ta, W) の表面層が分析された。低い注入量 ( $3 \times 10^{17} \text{N/cm}^2$ ) に関して注入層内の金属は部分的に窒素化された。幾つかのターゲット (Ti, V, Zr, Ta) では固溶体が形成された。立方晶金属 (V, Ta) に関しては格子は等方性の拡大を伴い, 六方晶金属 (Ti, Zr) に関しては異方性の c 軸方向の拡大を伴う。ターゲットの注入領域を飽和するまでに充分足りる量の窒素が注入されたときに最も安定な窒化物が生成され, そして保持した窒素の量は窒化物の生成熱の減少に伴って増えた。その結果は, ターゲット中の窒素の保持率が窒素に対する金属の反応性に強く影響されることを示した。

キーワード: 窒素イオン注入, 金属, 表面分析法, 表面層, キャラクタリゼーション

## 窒素イオンを注入した 304 ステンレス鋼の表面構造

西村 興男, 矢部 勝昌, 齊藤 一男, 山科 俊郎, 岩木 正哉

アルゴンスパッタエッチングを併用した X 線光電子分光法 (XPS) によって, 未注入および注入量  $1 \sim 5 \times 10^{17} \text{N/cm}^2$ , 加速エネルギー 90kV で窒素イオンを注入した 304 ステンレス鋼の表面層における窒化物の形成との構造の変化を検討した。未注入の 304 ステンレス鋼の表面層は, クロム富化酸化層と内側に隣接したニッケル富化層から成る二重構造である。イオン注入後も二重層の表面構造が保たれる。しかし, 注入量の増加とともにクロム富化度が増しクロム富化酸化層の厚さは増加した。この変化は, 表面への金属原子の増速拡散と表面近傍の酸化によって定性的に説明し得る。注入層の窒素分布の主領域での  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  の生成と表面近傍のクロム富化層での  $\text{CrN}$  の生成が観察された。

キーワード: 窒素イオン注入, ステンレス鋼, X 線光電子分光法, 表面構造

## Ⅳ 族ハロゲン化合物を用いた芳香族類の炭素化 (Ⅲ)

—  $\text{ZrCl}_4$  によるキノリンの重縮合と重縮合物の高温熱処理 —

高橋 富樹, 広沢 邦男, 日野 雅夫, 森田 幹雄  
蒲生 真一, 武田 新一, 竹野 昇

$\text{ZrCl}_4$  を重縮合促進剤としてキノリンを重縮合し, 重縮合成分の分析結果から反応の進行過程を推測するとともに, 重縮合段階で Zr 化合物を残留させた重縮合物を調整し, これを高温熱処理した炭素複合体中の残留 Zr の形態変化と母材炭素のグラファイト化性や, 生成 Zr 化合物・炭素複合体 (粉体) の酸化反応性を検討した。

$\text{ZrCl}_4$  の間で形成する錯塩を反応中間体としてキノリンは付加的に重縮合し, 一部分子内あるいは分子間水素移動と生成脂環部の異性化や解裂を伴いつつ高分子化して行く反応であること, 添加した  $\text{ZrCl}_4$  は酸化物として重縮合物中に残留し, 熱処理温度を増すとともに結晶系の発達した  $\text{ZrO}_2$  となり  $\text{ZrC}$  に変化すること, キノリンはグラファイト構造の発達した炭素を与え,  $2,000^\circ\text{C}$  以上でせいせいする  $\text{ZrC} \cdot \text{C}$  複合体はこれらの物理的な複合体と類似な酸化反応性を示し, 熱処理温度の上昇によるグラファイト構造の発達とともに母材炭素の酸化反応性は低下すること,  $1,500^\circ\text{C}$  以下で生成する  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{C}$  複合体の母材炭素の酸化反応性は,  $2,000^\circ\text{C}$  以上で生成する複合体よりも高いが熱処理温度の増加とともに低下し, 複合体の寄与が考えられること, が明らかになった。

キーワード: キノリン,  $\text{ZrCl}_4$ , 重縮合, 炭素複合体, 酸化反応性

## N族ハロゲン化合物を用いた芳香族類の炭素化 (IV)

— ゲルマニウム・炭素複合体の潤滑性 —

高橋 富樹, 広沢 邦男, 森田 幹雄, 梅田 一徳

GeI<sub>4</sub>を炭素化促進剤としたアントラセン重縮合体を高熱処理してGe・炭素複合体を調製し、潤滑性を検討した。1,500℃まではGe・炭素複合体を形成するが、それ以上の温度ではGeが揮発性であるために炭素単身体となる。

熱処理温度の上昇による母材炭素の層構造の発達とともに炭素体の潤滑性は増した。しかし、1,200～1,500℃で調整されたGe・炭素複合体は層構造があまり発達していないにも拘らずグラファイトに匹敵する潤滑性を持つことが確認され、Geとの複合化の効果が考えられた。

キーワード：アントラセン，四ヨウ化ゲルマニウム，重縮合，炭素複合体，潤滑性

## < Abstracts >

### **Effects of the Amount of Iron Based Catalysts and Reaction Temperature on Coal Liquefaction**

Takeshi KOTANIGAWA, Shinichi YOKOYAMA, Hiroshi NAGAISHI, Mitsuyoshi YAMAMOTO  
and Yosuke MAEKAWA

Effects of the amount of iron based catalysts and reaction temperatures on the liquefaction of Taiheiyo coal was investigated with respect to hydrogen transfer to the products. The catalysts used were  $\text{FeS}_2$  and a sulfate-promoted iron oxide (Fe-sulfate). Amounts of the catalysts were varied in the range of 0.4% to 19% to coal and reaction temperatures were changed between 648K and 723K. Conversions of coal was independent upon kinds of catalyst. Furthermore, the reaction temperature of around 698K was found to be better for both catalysts. On the basis of the hydrogen transfer to the products, it was found that the reaction products obtained at a lower or a higher temperature contained higher aliphatic fraction and higher aromatic fractions, respectively. Another findings were observed in the results on effect of amounts of catalysts. The  $\text{FeS}_2$  catalyst required more than 8 wt% to coal in order to promote the liquefaction reaction effectively, but the amount of Fe-sulfate catalyst was much smaller. Optimum amount of the Fe-sulfate catalyst was found to be about 2% to coal with respect to effective liquefaction reaction of coal.

**Key Words :** Coal liquefaction, Iron catalyst, Effects of catalyst concentration, Effect of temperature

### **Emission Characteristics of Nitrous and Nitrogen Oxides from a Bubbling Fluidized-Bed Coal Combustion and Comparison with the results from a Circulating Fluidized-Bed Combustion**

Hideo HOSODA and Toshimasa HIRAMA

The effects of operating conditions, air staging, limestone feed and coal types on  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_x$  emissions were examined using an experimental bubbling fluidized-bed combustor.  $\text{N}_2\text{O}$  emission level increased with decreasing in bed temperature and increasing in residual oxygen concentration and superficial gas velocity. Both of air staging and limestone feed into the bed were effective for reduction of  $\text{N}_2\text{O}$  emission. In general,  $\text{N}_2\text{O}$  emission increased with nitrogen content in coal, though no reasonable correlation has been found between  $\text{NO}_x$  emissions and the nitrogen content.

The emission levels of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_x$  from the bubbling combustion were compared with those from circulating combustion, which was reported previously. Although total emissions of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_x$  from both types of combustion were almost same level,  $\text{N}_2\text{O}$  emission from the bubbling combustion showed lower level than that from the circulating combustion. The reason for the difference in the emission levels of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_x$  from both types of combustion was qualitatively discussed to take into account both differences in flow dynamics of bubbling and circulating beds and in chemical reactions under heterogeneous and homogeneous systems.

**Key Words :** Coal combustion, Bubbling fluidized-bed, Circulating fluidized-bed,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$

## Gas Holdup in a Bench-Scale Direct Coal Liquefaction Reactor

Kiyoshi IDOGAWA, Hiroshi NAGAISHI, Hideo NARITA, Takashi FUKUDA  
Takeshi KOTANIGAWA, Ryoichi YOSHIDA, Tadashi YOSHIDA, Shinichi YOKOYAMA  
Mituyoshi YAMAMOTO, Akiyoshi SASAKI, Masahide SASAKI, Toshimasa HIRAMA  
Yosuke MAEKAWA, Shigeru UEDA and Tadatoshi CHIBA

Gas holdup was measured for gas-liquid (hydrogen gas/decrySTALLIZED anthracene oil/creosote oil) system and gas-slurry (hydrogen gas/Taiheityo coal particles/decrySTALLIZED anthracene oil) systems in a 0.1 ton/day continuous direct coal liquefaction reactor. The measurements were carried out at temperatures ranging from 289K to 723K and a pressure of 30 MPa by two methods, a differential pressure method for the gas-liquid systems and a gas-quenching method for the gas-slurry system.

The gas holdups for both systems were correlated with the gas flow pattern just above the reactor entrance. Though the present gas holdup data were in reasonable agreement with those published by other investigators, a difference was found between the dependencies of gas holdup on superficial gas velocity in the preheater and in the reactor.

**Key Words :** Gas holdup, Coal liquefaction, High pressure, High temperature, Slurry reactor, Gas density, Liquid Density

## Characterization of the Surface Layer of Various Metals Implanted with Nitrogen

Kastumasa YABE, Okio NISHIMURA, Takanobu FUJIHANA  
and Masaya IWAKI

The surface layers of various metals (Al, Ti, V, Fe, Ni, Co, Cu, Zr, Nb, Mo, Sn, Ta and W) which were implanted with nitrogen at doses of  $3 \times 10^{17}$  and  $1 \times 10^{18} \text{ N cm}^{-2}$  were analysed by means of Rutherford backscattering spectrometry and X-ray diffraction. For the lower dose, metal in the implanted layer was partially nitrified. In some targets (V, Ti, Zr and Ta) a solid solution was created, accompanying an isotropic enlargement of the lattice for the cubic metal (V, Ta) and an anisotropic c-direction enlargement for the hexagonal metal (Ti, Zr). When an amount of nitrogen large enough to saturate the implanted region of the targets was implanted, the most stable nitride was created in this region, and the amount of retained nitrogen increases with a decrease of the heat of formation of the nitride. This result shows that retention of nitrogen in the target is affected strongly by the reactivity of the metal to nitrogen.

**Key Words :** Nitrogen ion-implantation, Metal, Surface analysis, Surface layer, Characterization



## Surface Structure of Nitrogen Ion-Implanted 304 Stainless Steel

Okio NISHIMURA, Kastumasa YABE, Kazuo SAITO, Toshiro YAMASHINA  
and Masaya IWAKI

Modification of the structure and the creation of nitrides in the surface layer of 304 stainless steel due to nitrogen ion implantation with doses of  $1 \times 10^{17}$ ,  $3 \times 10^{17}$  and  $5 \times 10^{17}$  N cm<sup>-2</sup> at an accelerating potential of 90kV were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy combined with argon ion sputter etching. In a thin surface layer of unimplanted steel there is a structure which consists of a chromium enriched oxide layer and an adjacent inner layer enriched by nickel. After the ion implantation, the double-layer surface structure remained, but chromium enrichment was enhanced and the thickness of the chromium-rich oxide layer increased with an increase in the implantation dose. This modification can be explained qualitatively by radiation-enhanced migration of metal atoms to the surface and their oxidation in a sub-surface reaction zone. The creation of Cr<sub>2</sub>N and Fe<sub>4</sub>N in the main area of nitrogen distribution and CrN in the chromium enriched layer near the surface was observed.

**Key Words :** Nitrogen ion-implantation, Stainless steel, X-ray Photo-electron spectroscopy, Surface structure.

## Carbonization of Aromatics with IV-Group Halides ( III ) — Carbonization of Quinoline with ZrCl<sub>4</sub> and High Temperature Treatment of Carbonized Products —

Tomiki TAKAHASHI, Kunio HIROSAWA, Masao HINO, and Mikio MORITA  
Shiniti GAMO, Shiniti TAKEDA and Noboru TAKENO

Quinoline could be carbonized at 300-450°C using of ZrCl<sub>4</sub> as the carbonization promoter. The carbonization reaction path of quinoline, changes of Zr left in carbonized products by high temperature treatments up to 2500°C and the oxidation of carbonized and graphitized products (powder) in air have been studied.

The formation of a complex between quinoline and ZrCl<sub>4</sub> and the analyses of Tetrahydrofuran-solubles in carbonized products led to the conclusion that the carbonization reaction of quinoline is a kind of additional polycondensation of the quinoline molecules, in which complexes formed between ZrCl<sub>4</sub> and quinoline act as reaction intermediates and the hydrogen atoms unbound move to other parts of molecules to produce hydroaromatic rings, followed by partial rupturing and isomerization of the hydroaromatic rings formed.

ZrCl<sub>4</sub> added as a carbonization promoter, was left mainly as loose ZrO<sub>2</sub> crystals in carbonized products, which developed into rigid crystals by treatments up to 1500°C and changed to ZrC crystals at higher temperature treatments of 2000-2500°C : ZrO<sub>2</sub>/C composites were formed at up to 1500°C and ZrC/C composites at 2000-2500°C.

The carbonized products from quinoline were graphitized by as the heat treatment temperatures rised.

The reactivity in air of ZrC/C composites formed at higher than 2000°C was almost the same as that of a mixture of ZrC and C, and that of the parent carbon material decreased with the growth of the graphite structure by an increase in the heat treatment temperatures. Similarly, the parent carbon in ZrO<sub>2</sub>/C composites showed a gradual decrease in reactivity for oxidation with an increase in the heat treatment temperatures, though more reactive than ZrC/C composites.

**Key Words :** Quinoline, ZrCl<sub>4</sub>, Polycondensation, Carbon composites, Oxidation

## Carbonization of Aromatics with **IV**-Group Halides (**IV**) —Lubricative Properties of Ge/C Composites—

Tomiki TAKAHASHI, Kunio HIROSAWA, Kazunori UMEDA and Mikio MORITA

Ge/C composites could be prepared by the polycondensation of anthracene with GeI<sub>4</sub> at 400°C, followed by the high temperature treatments of polycondensed products from 750 to 3000°C. The lubricative properties of Ge/C composites formed were studied by measurement of friction factor, based on finding of their soft nature at time of pulverization. The friction of carbonized and graphitized Ge/C composites was found to decrease with the development of lamellar structure of the parent carbon materials. Nevertheless, Ge/C composites, prepared at even a lower temperature range from 1200 to 1500°C, showed small friction factors which were similar to those of graphite materials. This was considered to be due to the formation of composites with Ge.

**Key Words :** Anthracene, GeI<sub>4</sub>, Polycondensation, Carbon composites, Lubrication

# 石炭液化反応に及ぼす鉄系触媒添加量と 反応温度の影響\*1

(キーワード: 石炭液化, 鉄触媒, 触媒量の影響, 反応温度の影響)

小谷川 毅\*2, 横山 慎一\*2, 永石 博志\*2, 山本 光義\*2, 前河 涌典\*2

## 1. 緒 言

石炭液化反応において、鉄-硫黄系触媒は価格や供給量などの観点から最も実用的な触媒系であるとされている。そのため、赤泥<sup>1)</sup>や硫化鉄<sup>2)</sup>の活性化を目的とした研究など、鉄触媒を用いた石炭液化反応に関する研究は、今日でも数多くみられる。

一般に、鉄触媒は比較的高い水素の吸着熱を示すことから予測されるように、水添反応活性はあまり高くない<sup>4)</sup>。加えて、石炭液化反応の反応温度は非常に高いため、触媒は失活し易い環境に置かれている。そのため、通常の化学反応に比して触媒添加量は石炭比 2~5% 程度にもなり、かなり多い。

石炭液化プロセスの実用化を考慮した時、触媒活性やその作用機構に関する検討に加えて、触媒添加量の低減策が重要な研究課題となる。これまでの具体的な試みとして、触媒粒子の微粒化<sup>5)6)</sup>による高分散化と油性<sup>7)</sup>、水溶性<sup>8)</sup>、コロイド触媒<sup>9)</sup>等による均一分散化等の方法、さらに、近年超強酸触媒によるマイルドな条件での液化<sup>10)</sup>等がある。

本研究は、著者らがこれまで進めてきた硫酸型微粒子鉄系触媒<sup>11)</sup>と硫化鉄触媒を用いて、単に石炭添加率に対する影響だけではなく、反応生成物への水素移行という立場に立った触媒添加量や反応温度の影響について考察した。

## 2. 実 験

### 2.1 石 炭

石炭は太平洋炭 (C;76.0, H;6.2, N;1.2, S;0.1, Odiff;15.9wt%.d. a. f. basis, ash;10.5wt.%, moisture;6.1wt.%) で、100メッシュ以下に粉碎して使用した。

### 2.2 触 媒

触媒は 2 種類で、硫化物触媒として試薬の FeS<sub>2</sub> と、硫酸第 2 鉄の水溶液を尿素の分解で生成するアンモニアで中和して得た硫酸型微粒子鉄触媒<sup>11)</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> (Fe-

Sulfate) を用いた。この触媒の硫酸根は硫酸鉄の硫酸根とは異なり酸化鉄内に固定化され、元素分析によるその硫酸根の固定化量は、硫黄(S) に換算して 1.1wt.% である。

### 2.3 石炭液化反応

石炭液化反応は、内容積 70ml の電磁かくはん式オートクレーブに石炭 3g, テラトリン 10g に、所定量の触媒を加え、これに初圧 10MPa の H<sub>2</sub> を充填し、昇温速度を 2.5K/min. に定めて所定の反応温度まで昇温して行った。オートクレーブが反応温度に到達したら直ちに加熱を停止し、扇風機でオートクレーブを急冷して反応を停止させた。反応温度の影響をみる場合は触媒添加量を 0.5g に固定し、反応温度を 648K~723K の間で変化させた。触媒添加量の影響をみる場合は、反応温度を 723K に固定し、触媒量を 0.01g~0.5g の範囲で変化させた。

### 2.4 反応生成物の分析

反応生成物のうち、無機ガスと C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 炭化水素までの気体生成物は 80℃ のオープンに Porapak-Q (3m) と N (1m) および MS-5A (2m) のカラムを、50℃ のオープンに Shimalite-Q (1m) と Sebaconitrile (9m) のカラムを結合した 2 オープンシステムのプロセスガスクロにて分析した。

液化生成物の分析は次の方法によった。反応終了後オートクレーブの内容物にベンゼンを加えて溶解させ、内容物をソックスレー抽出に供し、抽出液中のベンゼンと媒体油として用いたテトラリンをエバポレータに留去し、得られたベンゼン可溶分を反応生成物とした。反応生成物中の残留テトラリン量はキュメンを内部標準としたキャピラリーガスクロマトグラフィー (0.5%-Phenyl methyl silicon, 0.25mmx50m) にて求め、その量が 0.5% 以下であることを確認した後、元素分析と <sup>1</sup>H-核磁気共鳴分析の試料に供した。元素分析のうち、炭素、水素および窒素の分析には Yanaco 製 MT-3 型 CHN コーダを、酸素の分析には同社の MOX-10 型酸素分析計を用いた。核磁気共鳴分析には Jeol 製 GX-270 型核磁気共鳴分析計を用いた。石炭転化率はベンゼン不溶分中の灰分量を求め、その灰分を基準として求めた。また、媒体

\*1 日本エネルギー学会誌, Vol.73, No.1(1994) pp.55~60 より転載(日本エネルギー学会より転載許可)

\*2 資源エネルギー基礎工学部

油として用いたテトラリンの転化率は先述した残留テトラリン分析と同じカラムを用いて反応生成物を分析し、得られたクロマトグラムから次式によって計算した。

テトラリン転化率 (mol%) =  $100 (1 - (f_t / f_o))$  (1)  
ただし、

- $f_t$ ; 未反応テトラリンのピーク強度 (mol感度)
- $f_o$ ; クロマトグラムの全ピーク強度 (mol感度)

### 2.5 水素消費率

反応生成物に及ぼす触媒活性の検討を行う際、水素移行を考慮した考察を行うには液体生成物だけに移行した水素の消費率の計算値が必要である。そのため、硫化水素並びにC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>炭化水素ガスに消費された水素量(後者の場合はC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>炭化水素に含まれた水素量)を計算から除外した。計算式は以下の通りである。

水素消費率 (wt.%)

$$= \frac{\text{供給水素量 (g)} - \text{残留水素量 (g)}}{\text{石炭量 (g, d. a. f. basis)}} \quad (2)$$

ただし、

$$\begin{aligned} \text{供給水素量 (g)} &= \text{供給水素ガス (g)} \\ &\quad + \text{転化テトラリンからの水素 (g)} \\ \text{残留水素量 (g)} &= \text{未反応水素ガス (g)} + \text{生成ガス} \\ &\quad (\text{H}_2\text{S} + \text{C}_1\text{-C}_5) \text{ 中の水素 (g)} \end{aligned}$$

## 3. 結果および考察

### 3.1 反応温度の影響

石炭添加率に及ぼす反応温度の影響をみるために、液化反応を一次不可逆反応と仮定して非低温解析法による速度論的解析を行った。Fig.1に液化反応の反応温度の影響を示した。この結果から、FeS<sub>2</sub>触媒を用いた場合、反応開始温度は588Kで、Fe-sulfate触媒を用いた場合は623K近傍であることがわかる。

Fig.1から速度定数を求め、その温度依存性をFig.2に示し、そこで得られた見かけの活性化エネルギーと頻度因子をTable 1にまとめた。この結果は、溶剤可溶分量に基づいて計算された反応速度に基づいて解析した結果であるので、非常に複雑な反応系で進行している実際の液化反応を解析することからはほど遠い。しかし、そのような複合系反応で進行する反応であっても、水素消費を伴って進行しているのであるから、水素消費の反応生成物への移行という立場に立った考察が重要である。とりわけ、触媒活性を評価しようとする場合、消費された水素がどのように有効に転化率を高め、かつ、どのように効果的に生成物の水素含有率を高めるかを知ることは本質的なことである。

反応温度を変化させた時に得られた反応結果をTable 2にまとめた。これらの結果の中から、水素消費率の反応温度依存性に関する結果をFig.3にプロットしたとこ

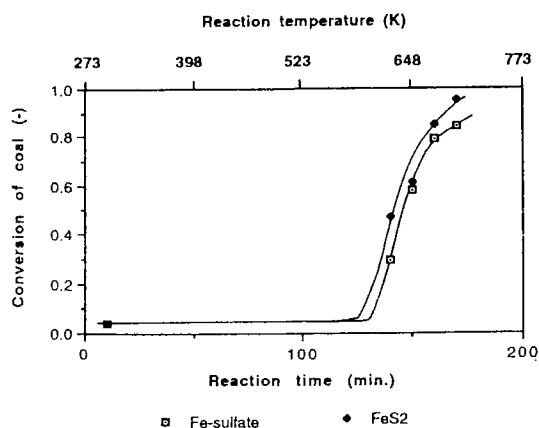


Fig. 1 Conversion of coal with reaction time

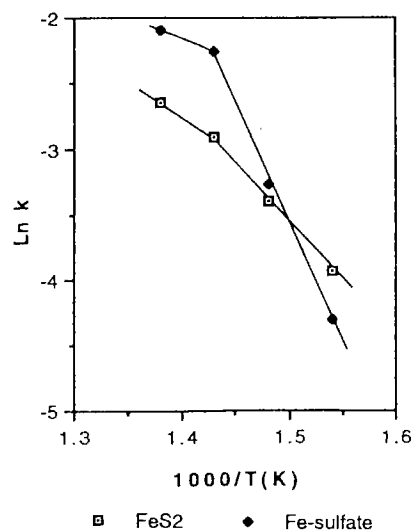


Fig. 2 Arrhenius plot

ろ、反応温度の上昇につれて水素消費率も上昇する結果が得られた。この水素消費率は液体生成物の生成のための消費量として求めた値であるから、当然、反応生成物中の水素含有率も水素消費率の上昇と共に上昇しなければならない。しかし、Fig.4に示した反応生成物の水素含有率に関連する元素分析値(H/C)と<sup>1</sup>H-NMRより求めた芳香族プロトンの割合(Ha)は、反応温度が698Kを超えると急激に変化し、H/C値は減少し、芳香族プロトンの割合は上昇した。この変化は、高温域では芳香族性に富んだ生成物を生成し易くなることを示している。この結果は高温域でも水素消費が進行することを示したFig.3の結果に反する。そこで、Table 2の結果を用いてH/Cのような相対値ではなく、次式によって反応生成物中の全水素含有量と反応生成物のために消費された全水素消費量とを計算し、結果をFig.5に示した。

$$\begin{aligned} &\text{BS成分中の全水素含有量 (g)} \\ &= \text{使用石炭量 (g)} \times \text{反応率 (wt\% / 100)} \\ &\quad \times \text{水素の元素分析値} \\ &\text{BS成分のための全水素消費量 (g)} \end{aligned}$$

Table 1 Activation energies and frequency factors

Catalyst					
FeS <sub>2</sub>			Fe-sulfate		
E <sub>1</sub> * <sup>1</sup>	A <sub>1</sub>	E <sub>2</sub> * <sup>2</sup>	A <sub>2</sub>	E <sub>1</sub> * <sup>1</sup>	A <sub>1</sub>
18.5	3.6×10 <sup>7</sup>	10.3	9.4×10 <sup>1</sup>	36.6	3.3×10 <sup>13</sup>
				8.8	5.7×10 <sup>4</sup>

\*1 kcal/mol (648K~698K), \*2 kcal/mol (698K~723K)

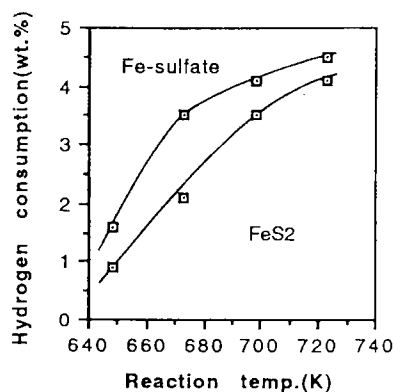


Fig. 3 Effect of reaction temperature of hydrogen consumption

$$= \text{使用石炭量 (g)} \times \text{水素消費率 (wt\% / 100)}$$

この関係において、特に、低温反応域で顕著な触媒種依存性が見られた。すなわち、FeS<sub>2</sub>触媒存在下で得られた生成物中の全水素含有量はその生成物を得るために消費された全水素消費量の数倍にもなった。それはFeS<sub>2</sub>触媒のほうが低温域で高い石炭転化率をもたらしたため (Table 2), 反応生成物が選択的に水素化されたためではない<sup>12)</sup>というのが理由の一つにあると考えているが、このような結果をもたらす主な理由は触媒の脱アルキル活性によって石炭中の架橋構造開裂等が起こって水素含有率の高い低分子量成分がより多く生成したためと考えている。これに対して、Fe-sulfate触媒による同様の関係には反応温度依存性は見られなかった。この結果から、Fe-sulfate触媒の石炭に対する作用機構は温度に依存せず、どの温度域でも類似した組成の生成物をもたらしたと考えている。これに対して、高温域になるにつれて両触媒とも類似の挙動を示し、反応生成物中の水素含有量は上昇しているにもかかわらず (Fig.5), 生成物のH/C値は低かった (Fig.4)。このことを考察するには、Fig.4に示したHa値の上昇を考慮に入れなければならない。すなわち、高温域でも生成物への水素移行はあるが、低温域よりH/C値の小さい成分、具体的には、より芳香族性の高い成分をもたらしたためFigs.4と5に示したような結果が得られたのであろうと考えている。

### 3.2 触媒添加量の影響

触媒添加量を変化させて反応を行った時の結果を

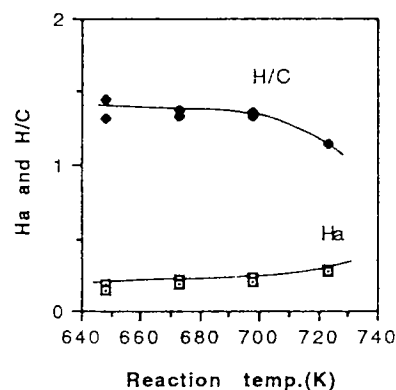


Fig. 4 Dependence on reaction temperature of Ha and H/C values of BS fraction

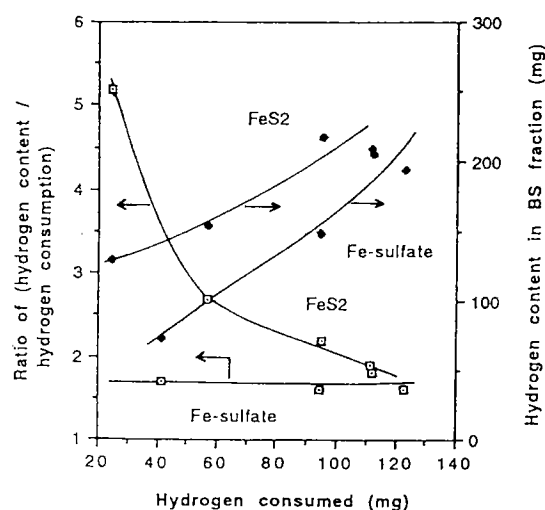
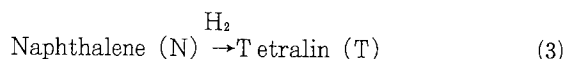


Fig. 5 Effect of hydrogen consumed on hydrogen content of BS fraction

Table 3に示した。触媒添加量を変えることによる石炭転化率並びにテトラリン転化率の変化の様子は、両触媒とも、触媒添加量の増加につれて石炭転化率は増加した。その結果はFeS<sub>2</sub>触媒においてより顕著であった。他方、テトラリン転化率は触媒量の増加につれて、逆に減少した。このテトラリン転化率の減少は、触媒添加量の増加によって反応式(3)に示した核水素化反応が促進されたことに起因することは明白である<sup>12)</sup>。



しかし、これに対する触媒種依存性はほとんどみられなかった。このことは、石炭共存下で両触媒のナフタレンの核水素化 (N→T) 活性にはほとんど差がないことを示している。

石炭転化反応は (N→T) 反応のような単純な核水素化反応のみで進行するのではなく、非常に複雑な反応を伴って進行している。3-1項と同じ様に、反応生成物へ

**Table 2 Effect of reaction temperature on coal conversion with tetralin under 10MPa of H<sub>2</sub> in the presence of FeS<sub>2</sub> or Fe-sulfate catalyst**

Catalyst *1	Reaction Temp. (K)	Coal (g) d. a. f.	Conv. of Coal (wt%)	H-consumed (wt%) *2	BS fraction		
					C	H	O <sub>air</sub>
FeS <sub>2</sub>	648	2.75	47.2	0.9	83.1	10.0	6.8
	673	2.73	61.1	2.1	82.6	9.2	8.2
	698	2.70	84.8	3.5	84.0	9.5	6.5
	723	2.77	95.4	4.1	84.0	8.0	8.0
Fe-sulfate	648	2.68	29.5	1.6	83.7	9.2	7.1
	673	2.70	57.6	3.5	83.9	9.6	6.5
	698	2.77	78.9	4.1	85.0	9.4	5.6
	723	2.73	88.0	4.5	84.3	8.0	7.7

\*1 0.5 g of each catalyst \*2 Hydrogen consumed (g)/coal (g) d. a. f.

**Table 3 Effect of amounts of catalyst on coal conversion with tetralin under 10MPa of H<sub>2</sub> at 723K**

Catalyst *1	(wt%) *1	Conv. of		H-consumed (wt%) *2	H/C *3	Ha
		Coal (wt%)	Tetralin (mol%)			
none	0	79.2	17.3	2.62	1.07	0.27
FeS <sub>2</sub>	0.55	80.8	19.8	3.50	0.94	0.34
	1.89	84.1	15.8	3.36	1.01	0.37
	8.00	87.2	9.9	3.17	1.05	0.25
	19.30	95.4	4.2	4.11	1.14	0.27
Fe-sulfate	0.42	84.6	15.3	3.98	1.02	0.26
	2.00	83.0	13.9	2.65	1.06	0.27
	8.10	85.0	9.4	3.48	1.03	0.32
	19.30	88.0	5.0	4.54	1.14	0.29

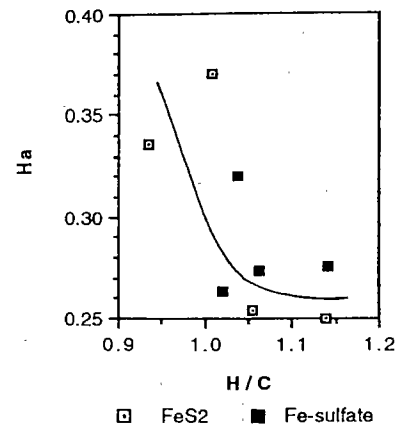
\*1 Catalyst (g)/coal (g) d. a. f. \*2 Hydrogen consumed (g)/coal (g) d. a. f.

\*3 Values of BS fraction

の水素移行という観点で考察を進めた。

Table 3 に触媒量を変化させた時の反応生成物のHa値とH/C値を示した。H/C値は生成物の平均値を表しているが、Ha値は生成物中の芳香族水素含有率を示す値である。Fig.6 に両者の値をプロットしたところこの関係は触媒量を変えたことによる生成物中の芳香族水素と全水素含有率の相関を表している。両触媒の場合とも触媒添加量が低いと生成物のH/C値は低く、Ha値は高くなった。この傾向は芳香族性が高く、水素含有率の低い生成物に由来するものである。次いで、触媒添加率を増加させると、生成物のH/C値は高く、Ha値は低くなった。さらに触媒添加率を増し、ある値を超えると、生成物のH/C値は高くなるが、Ha値はほぼ一定値をとるようになった。この境界領域に対応する触媒添加率はFeS<sub>2</sub>触媒の場合、8wt%で、Fe-sulfate触媒の場合、2wt%である。

Table 2 に示したように石炭転化率は触媒添加率にほとんど依存していない。しかし、水素消費率は触媒添加率の上昇につれて上昇しているため、生成物のH/C値が上昇したことは良く対応しているが、Ha値が一定値となるのは、先述したように両触媒とも(N→T)反応を促進するような核水素化活性が低いため積極的にHa値を減少させる核水素化があまり進行しなかったか



**Fig. 6 Arinatic hydrogen of BS fraction**

らである。従って、この結果は、触媒添加率によって得られる生成物の組成が異なることを示している。換言すれば、触媒添加率が低いと、主に脱アルキル反応が優先した生成物が得られるようになるが、触媒添加率を増すにつれて側鎖など脂肪族部分を多く持つ生成物量が増加するようになる。これらの結果に基づいて触媒活性を考察するならば、触媒添加率の低い場合、反応は主に熱分解的な脱アルキル反応が進行して芳香族性に富んだ生成物がもたらされたのに対して、触媒量を増すと、水素消

費率の上昇を招いて生成物のH/C値は高くなるにもかかわらず、Ha値はほぼ一定である生成物が得られるようになる。これは核水素化の進行ではなく、水素化分解が進行したことによると考えている。

#### 4. まとめ

石炭液化反応において触媒量の低減は非常に重要な課題である。そこで、硫化鉄および硫酸型微粒子鉄の2種類の触媒活性を比較しながら、反応温度と触媒添加量の効果を調べ、その影響をまとめた。

- 1) 石炭転化率の触媒種並びに触媒添加率の依存性は顕著にはみられなかった。
- 2) 触媒添加率の低い場合か、反応温度の高い場合に芳香族性の高い生成物が得られた。これに対して、触媒添加率の高い場合か、反応温度が低い場合に脂肪族性の高い生成物が得られた。
- 3) 触媒添加の意義は、熱分解を避け、水素化並びに水素化分解を促進させることにある。そのために最低限必要な触媒添加率は、Fe-sulfate触媒の場合約2%程度であるが、FeS<sub>2</sub>触媒の場合約8%程度が望ましいことがわかった。
- 4) 水素の有効利用の観点から、両触媒とも、反応温度は698K近傍で用いられることが望ましい。

#### 文 献

- 1) Pratt, K. C. and Christoverson, V., *Fuel*, **61**, 460 (1982)
- 2) Eamsiri, A., Jackson, W. R., Pratt, K. C., Christovand, V. and Marshall, M., *Fuel*, **71** 449 (1992)
- 3) Montano, P. A., Bommannavar, A. S. and Shah, V., *Fuel*, **60**, 703 (1981)
- 4) 触媒学会編, 触媒便覧, 触媒工学講座第10巻, 430頁 (地人書館) (1972)
- 5) Vergnon, P. G. and Landoulsi, H. B., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 147
- 6) Bacaud, R., *Fuel Proc. Tech.*, **28**, 203 (1991)
- 7) Watanabe, Y., Yamada, O., Fujita, K. and Suzuki, T., *Fuel*, **63**, 752 (1984)
- 8) Garg, D. and Givens, E. N., *Fuel Proc. Tech.*, **7**, 59 (1983)
- 9) Nakao, Y., Yakoyama, S., Maekawa, Y. and Kaeriyama, K., *Fuel*, **63**, 721 (1984)
- 10) Fraenkel, D., Predhan, V. R., Tierney, J. W. and Wender, I., *Fuel*, **70**, 64 (1991)
- 11) 小谷川 毅, 燃協誌, 70, 431(1991)
- 12) Cochran, J. S., Hatswell, M., Jackson, W. R. and Larkins, F. P., *Fuel*, **61**, 831 (1982)

# 気泡流動層石炭燃焼装置からの $N_2O$ と $NO_x$ の発生特性および循環流動層燃焼との比較\*1

(キーワード: 石炭燃焼, 気泡流動層, 循環流動層,  $N_2O$ ,  $NO_x$ )

細田 英雄\*2, 平間 利昌\*2

## 1. 緒 言

近年, 実用化が急速に進んでいる気泡流動層燃焼装置は, 窒素酸化物 ( $NO_x: NO+NO_2$ ) と硫黄酸化物 ( $SO_2$ ) の発生量を比較的簡単に制御できることが最大の特長の一つであった。しかし, 新たな地球環境汚染源として亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) がオゾン層の破壊と地球温暖化の原因物質の一つとして注目されている。

$N_2O$ 発生源の解明はまだ不十分であるが, 施肥によるものに加えて化石燃料の燃焼による発生も無視できないと考えられている。特に, 燃焼温度が低い流動層燃焼の場合は $NO$ 発生量が多いといわれている。

したがって, 地球環境汚染を防止するには,  $NO_x$ と $SO_2$ 発生量の低減に加えて,  $N_2O$ 発生量も同時に抑制することが必要である。それ故, 最近, 流動層石炭燃焼装置からの $N_2O$ 発生に関する研究が盛んに行われている<sup>1)~6)</sup>。しかし, 気泡流動層で操作条件の影響や低減法を系統的に検討した研究所はほとんどない。

そこで本研究では, 石炭処理量が約 4 kg/h のベンチスケール気泡流動層燃焼実験装置を使って,  $N_2O$ と $NO_x$ の発生量に影響を及ぼす層温度, ガス流速, 残余酸素濃度などの操作条件, および炭種の影響について系統的に検討した。また,  $N_2O$ の発生量低減策としての2段燃焼と石灰石供給による効果についても検討した。さらに, 筆者ら<sup>7)</sup>が既に報告した循環流動層燃焼からの発生量と比較するとともに発生特性が異なる理由について定性的に考察した。

## 2. 実 験

### 2.1 実験装置と方法

実験装置の概略をFig.1に示す。流動層燃焼炉は, 直径が0.158m, 空気分散板からの高さが3.0mで材質はSU S316である。図では省略しているが, 炉外壁にはスタートアップ用の電熱ヒーターを巻き, 炉外壁全体を厚さ50mmのセラミックス繊維製の保温材で覆った。空気分散板には外径が2mmで開孔比が約1%の多孔板を用い, 流動化粒子の落下を防止するために, 多孔板の上に100mesh

のSUS製の金網を敷いた。側壁には高さ方向12ヶ所に圧力と温度検知端, フリーボード部に二次空気導入口を設置した。燃焼排ガスは, サイクロンで飛散ダストを分離・捕集したあと系外に排出した。

石炭は2段のホッパーとスクリーフィーダーから傾斜管を通して, 分散板から0.1mの高さの層内に供給した。層内への石炭搬送用にフィーダー出口と流動層をつなぐ傾斜管の上端から一定量の空気を供給した。2段燃焼実験における二次空気は分散板から1.1mの高さから供給した。

流動層内の温度制御は水冷伝熱管への給水量を層温度の変動に応じて調節する方式による。水冷伝熱管は内径10mmのSUS管をコイル状に巻き, 分散板下部を通して層内に埋設した。この管への通水量を空気圧式の流量制御弁を使って自動的に制御した。

実験ではまず, 流動層内に所定量(約6kg)の流動化粒子を充填して, 電気ヒーターで450℃程度に加熱した後に, 石炭と流動化空気を供給して着火した。着火後

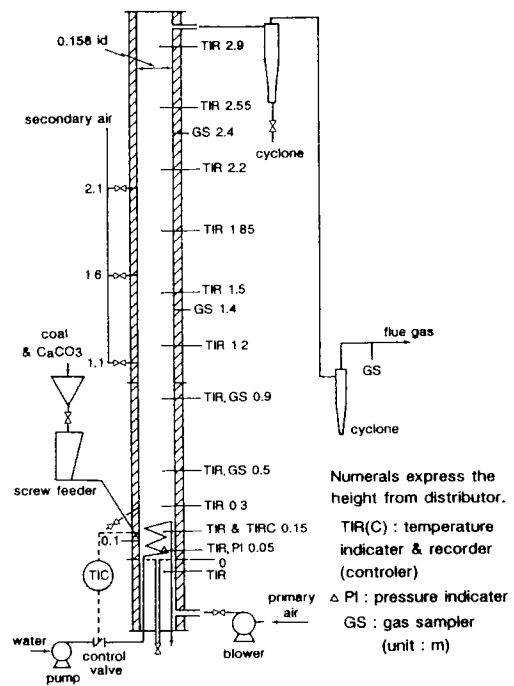


Fig. 1 Schematic diagram of experimental fluidized bed combustor with 0.16m i. d.

\*1 日本エネルギー学会誌, Vol.73, No.2(1994) pp.128~135より転載(日本エネルギー学会より転載許可)

\*2 資源エネルギー基礎工学部



は層温度が急速に上昇するので、ヒーター電源を切り750℃程度に達したところで水冷伝熱管への通水と温度制御を始めた。給炭を始めてから炉内の温度が定常状態に達するまでの所要時間は約2時間であった。

排ガス中の $O_2$ 、 $NO_x$ および $SO_2$ の分析には連続式のモニターを使用した。 $O_2$ は磁気式、 $N_2O$ 、 $NO_x$ 、 $SO_2$ は赤外線吸収方式である。さらに、ガスクロマトグラフで $CO$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ 、 $H_2$ および $CH_4$ を分析した。

## 2.2 実験試料

試料には、太平洋 (T)、スプリングクリーク (SC)、ピナクル (P)、中国瀝青炭 (CX)、大同 (D)、ブレアソール (BA)、ジェリンパーイースト (JE) の7炭種と太平洋のチャー (TC) の8種類を用いた。これらの工業分析と元素分析値をTable 1に示す。太平洋のチャーは本流動層装置を用いて、ガス流速約0.7m/s、層温度900℃で部分酸化乾留を行ったものである。これらの試料中の窒素含有率は、0.9~2.1%、燃料比FRは0.67~5.05と範囲が広い。

石炭試料などの粒径分布をFig.2に示す。BA、SCおよびPは4mm以下、他の5種類は2mm以下に粉碎して用いた。流動化粒子には、標準試料として粒径が0.2~0.7

mmの珪砂 (JIS5号:SS-5)を使い、さらに $N_2O$ の生成と分解への影響を調べるために石灰石を用いた。この石灰石は津久見産で粒径は1~3mmの範囲である。なお、石灰石の添加の効果を確かめる実験では、脱硫条件下で長時間連続運転を行った別の実験で得られた層内粒子を2mm以下にふるい分け、これをあらかじめ層内に充填した。そして、石灰石をCa/Sモル比が4になるように石炭と混合して連続供給した。

## 2.3 実験条件

実験条件の範囲をまとめてTable 2に示す。層温度とガス空塔速度などの操作条件を調べる実験では珪砂を使用した。炭種の影響を調べる実験では層温度850℃、ガス空塔速度約1.6m/sを基準の実験条件とした。ガス空塔速度は一次と二次を含めた全空気量と層温度を基準にして計算した値である。なお、石炭供給の際の搬送用空気は一次空気に算入した。この搬送用空気の流量は総空気流量の約1/25である。残余酸素濃度の調整は、ガス空塔速度を一定にして石炭供給量の増減によって行った。流動層高は、高さ方向の圧力分布を測定し、圧力損失が零になる高さを外挿によって求める方法で推定した。本実験において層温度850℃、ガス空塔速度1.6m/sのと

Table 1 Properties of coals used in this work

	Proximate (wt. %)				Ultimate (d. a. f., wt. %)					FR(-)**
	Mois.	Ash	V. M.	F. C.	C	H	N	S	O	
T.	4.8	15.5	47.6	32.1	77.2	6.6	1.0	0.3	14.9	0.67
SP	12.5	5.8	37.1	44.6	74.8	3.9	1.1	0.2	20.0	1.20
P	4.4	8.5	39.5	47.6	80.4	4.8	1.4	0.4	13.0	1.21
CX	7.3	6.2	34.0	52.5	81.5	4.9	1.2	0.2	12.2	1.54
D	5.4	9.6	28.7	56.3	84.3	4.8	0.9	0.7	9.3	1.96
BA	8.8	7.0	26.8	57.4	84.8	4.4	1.9	0.3	8.6	2.14
TC*	0.7	46.6	11.2	41.5	90.9	1.4	1.4	6.2 (O+S)		3.71
JE	1.1	9.4	14.8	74.7	90.0	4.4	2.1	0.7	2.7	5.05

\* devolatilized at 900℃ under partially oxidized condition in a bubbling fluidized bed

\*\* fuel ratio ; ratio of fixed carbon to volatile matter

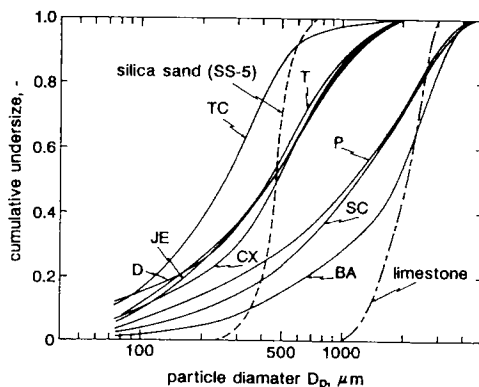


Fig. 2 Particle size distributions of coals, char, sand and limestone

Table 2 Experimental conditions

Bed temperature, $t_b$	750~900℃
Superficial gas velocity, $u_g$	1.2~1.9m/s
$O_2$ concentration in flue gas, $CO_2$	2.0~5.0%
Coal feed rate	3.5~4.2kg/h
Fluidized bed height*, $L_f$	ca. 0.3m

\* at 850℃ and 1.6m/s

きの層高は $0.3 \pm 0.03$ mであった。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 気泡流動層による実験結果

##### 3. 1. 1 燃焼炉内の温度分布

単段燃焼実験条件下でガス空塔速度が約 $1.6$ m/s, 残余酸素濃度が約 $3.5\%$ の場合の炉内温度分布の一例をFig. 3に示す。実験上の制御温度は高さ $0.15$ mの層温度( $t_b$ )である。各制御温度に対して $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内での温度制御が可能であった。どの層温度の場合も層直上のスプラッシング領域の温度が層温度よりも僅かに( $10\sim 20^\circ\text{C}$ 程度)高く、フリーボード上部では、炉の外壁面からの放熱によって温度が低下した。この様な傾向は実験条件や炭種が変わっても同様であった。 $\text{N}_2\text{O}$ は高温域で分解される<sup>2)</sup>ので、データ解析にとっては炉内最高温度が重要な因子になるが、スプラッシング領域の温度制御は実験的に困難なため、本実験では基準温度として上述の層温度を用いている。

##### 3. 1. 2 層温度と残余酸素濃度の影響

ガス速度が $1.6$ m/s, 残余酸素濃度が $3.5\%$ における温度と $\text{N}_2\text{O}$ および $\text{NO}_x$ 発生量の関係をFig. 4に示す。先にも述べたように、 $\text{N}_2\text{O}$ は高温になるほど分解反応が進むので発生量が低下する。本図における $\text{N}_2\text{O}$ の曲線を外挿すると、層温度が $1000^\circ\text{C}$ 以上では $\text{N}_2\text{O}$ が完全に分解・消失すると考えられる。一方、 $\text{NO}_x$ 発生量は、層温度の上昇とともに増加している。

残余酸素濃度の影響をFig. 5に示す。残余酸素濃度が高くなると $\text{N}_2\text{O}$ と $\text{NO}_x$ 濃度はともに増加し、炉内酸化雰囲気両者の生成を助長している。この傾向は層温度の違いによらず認められる。これらの結果は既往の結果<sup>1)~6)</sup>と一致している。

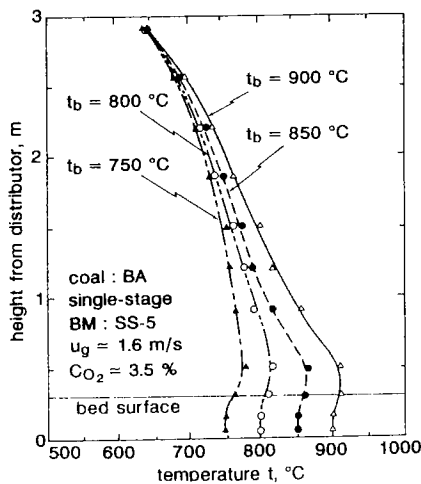


Fig. 3 An example of temperature profiles in the combustor

##### 3. 1. 3 ガス流速の影響

ガス流速が高くなると流動化が激しくなり、気泡相を通して吹き抜けるガスの比率が高くなることが想定される。そこで本実験では層内粒子の滞在量と層温度を一定に保ち、所定のガス流速に相当する空気流量をまず設定した。次いで、石炭の供給速度を調節して残余酸素濃度を調節しガス流速の影響を調べた。その結果をFig. 6に示す。ガス流速を高くすると $\text{N}_2\text{O}$ 発生量は増加するが、一方、 $\text{NO}_x$ 発生量は減少する傾向が認められる。同様の結果はFujiwaraら<sup>5)</sup>も報告している。この原因については次節(3.2)で考察する。

##### 3. 1. 4 2段燃焼の効果

流動層燃焼では2段燃焼法が $\text{NO}_x$ 発生量の低減に効果的であることが既に知られている。本実験では、2段燃焼による $\text{N}_2\text{O}$ の低減効果を調べた。珪砂を流動化粒子とした場合のT炭による結果をFig. 7に、BA炭による結果をFig. 8(丸印)に示す。ここで、 $\lambda_1$ は一次空気比、 $\lambda_t$ は総空気比で、本実験では $1.2$ (理論値ではなく実効値)の一定値とした。したがって、 $\lambda_1/\lambda_t=1$ は単段燃焼を意味する。T炭の場合もBA炭の場合も一次空気量を減

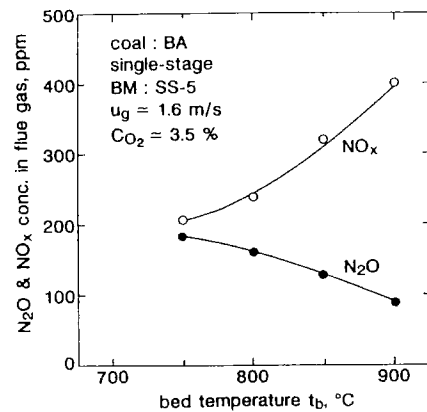


Fig. 4 Effect of bed temperature on  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_x$  emissions

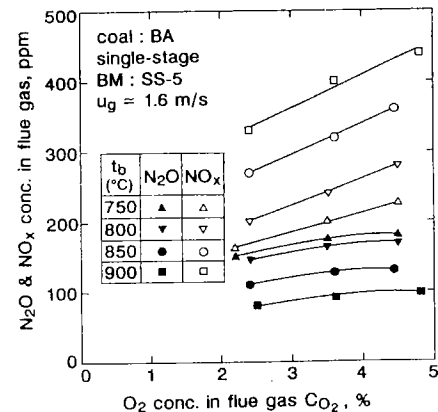


Fig. 5 Relation between  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_x$  emissions with residual oxygen concentration

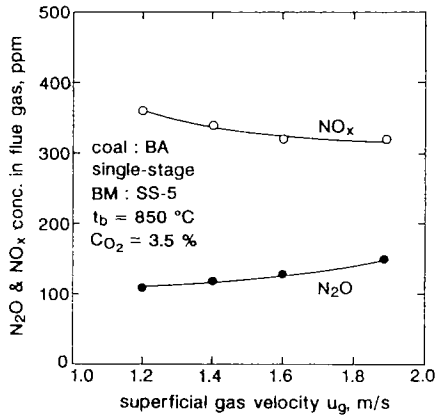


Fig. 6 Effect of superficial gas velocity on  $N_2O$  and  $NO_x$  emissions

少すると、単段燃焼に比べて明らかに $N_2O$ の発生量は減少する。Fig.8から明らかなように $\lambda_1/\lambda_t < 0.8$ では $NO_x$ が増加傾向にあるので、 $N_2O$ と $NO_x$ の発生量を最少化する空気の分配比は $\lambda_1/\lambda_t$ が約0.8であり、この場合、単段燃焼に比べて $N_2O$ 発生量が約20%低減されている。このように、珪砂を流動化粒子として使用した場合の2段燃焼の効果に関しては、清水<sup>1)</sup>らも同様の結果を報告しており $NO_x$ に比べて低減効果が小さい。これは後述するように生成経路が $NO_x$ とは異なることに起因しているが、2段燃焼時の $N_2O$ 生成と分解のメカニズムについては、より詳細な検討が必要である。

### 3. 1. 5 石灰石供給の効果

Moritomi<sup>9)</sup>およびAmand<sup>10)</sup>は石灰石が $N_2O$ 分解に作用することを示した。一方、Shimizu<sup>11)</sup>は2段燃焼の通常の脱硫条件下では、石灰石による $N_2O$ の分解効果はないと述べている。本実験におけるBA炭での効果をFig.8中に3角印で示す。珪砂による効果と比較すると、単段燃焼の場合も2段燃焼の場合も石灰石の供給によって $N_2O$ 発生量は明らかに減少した。一方、従来から知られているように、 $NO_x$ 発生量は増加した。なお、これらの実験における脱硫率は、層高が低くてガス滞留時間が短いために、約70%と低い値であった。図示はしていないが、T炭の場合にも単段燃焼、2段燃焼を含めて、石灰石による $N_2O$ の低減効果はBA炭と同様に認められている。

### 3. 1. 6 炭種の影響および循環流動層との比較

単段燃焼条件での $N_2O$ と $NO_x$ の発生量と窒素含有率(d.a.f.基準)および燃料比の関係をFig.9 & 10に示す。○印は気泡流動層、●印は循環流動層の結果を示す。気泡流動層の場合の $N_2O$ 発生量は炭種による違いが比較的大きく、本実験範囲では、約20~140ppmの範囲である。燃料比よりも窒素含有率との相関が強く、D炭を除いては窒素含有率とともに $N_2O$ 発生量が増加する傾向に

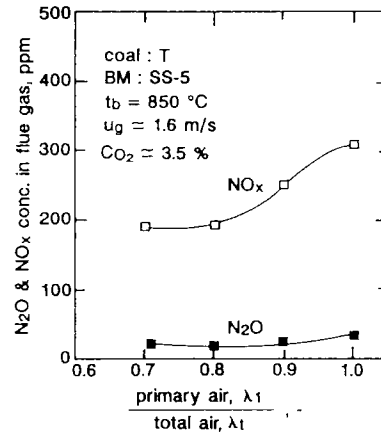


Fig. 7 Effect of air staging on  $N_2O$  and  $NO_x$  emissions for T coal

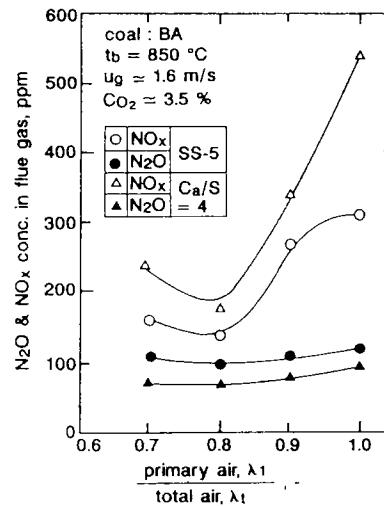


Fig. 8 Effects of air staging and limestone feed on  $N_2O$  and  $NO_x$  emissions

ある。また、T炭とそのチャー(TC)の $N_2O$ 発生量を比較すると、気泡流動層ではチャー燃焼による $N_2O$ 発生量の方が明らかに多くなった。さらに、気泡流動層と循環流動層を比較すると、 $N_2O$ 発生量はいずれの炭種の場合も気泡流動層の方が少ないことがわかる。

一方、気泡流動層からの $NO_x$ の発生量は、約240~340ppmの範囲で燃料比が低いほど多くなる傾向がある。しかし、窒素含有率との相関関係は $N_2O$ の場合よりも弱く、ばらつきが大きい。また、気泡流動層からの $NO_x$ 発生量は $N_2O$ の場合とは反対に、循環流動層よりも明らかに多くなっている。

Fig.11には $N_2O$ と $NO_x$ の総発生量と窒素含有率の関係を示す。図中の実線は、本実験で使用した石炭試料の平均的な組成に基づいて計算した。理論空気比が1.2で完全燃焼した場合の燃料中窒素の転換率と排ガス中濃度( $2N_2O+NO_x$ )の関係を示す(空气中窒素からの生成は無視した)。この結果から、D炭を除いては炭種による

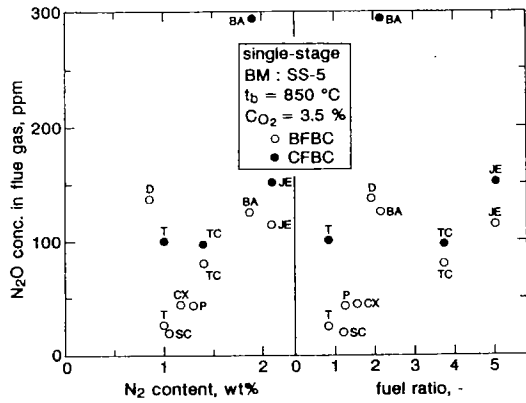


Fig. 9 Effects of coal and combustor types on  $N_2O$  emission

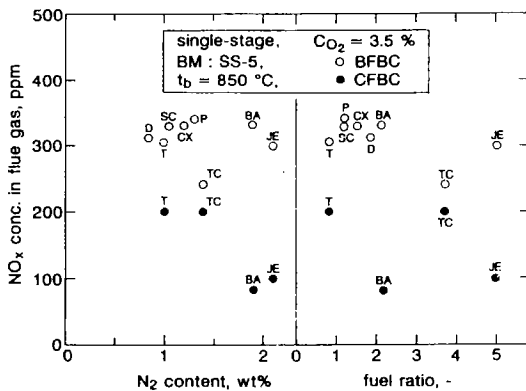


Fig. 10 Effects of coal and combustor types on  $NO_x$  emission

燃料中空素の総転換率の差は小さく、約15~20%の範囲にあることがわかる。また、気泡流動層と循環流動層の間では、 $N_2O$ と $NO_x$ の総発生量の差が極めて小さく、したがって両燃焼方式の窒素酸化物生成特性の違いは、結果として $N_2O$ と $NO_x$ の生成反応の選択率の違いであるといえる。

### 3. 2 気泡流動層と循環流動層からの窒素酸化物の発生特性の違いに関する考察

以下では本実験で得られた気泡流動層からの $N_2O$ と $NO_x$ の発生特性と、筆者らが先に報告した循環流動層からの発生特性<sup>7)</sup>の違い、特に $N_2O$ の発生特性の違いについて定性的に考察する。まず、これまでに明らかにされている $N_2O$ の生成と分解反応に関する知見を要約すると以下のようにまとめられる。

窒素源としては揮発分中とチャー中のそれがあり、揮発分中の窒素は流動層内での温度上昇（急速熱分解）によって、主にHCNと $NH_3$ として放出される。神原ら<sup>12)</sup>によれば、炭種によって異なるが流動層燃焼の温度域では石炭中の窒素の最大で約40%がHCN、同じく最大で約15%が $NH_3$ として放出される。このうちHCNは次の反応

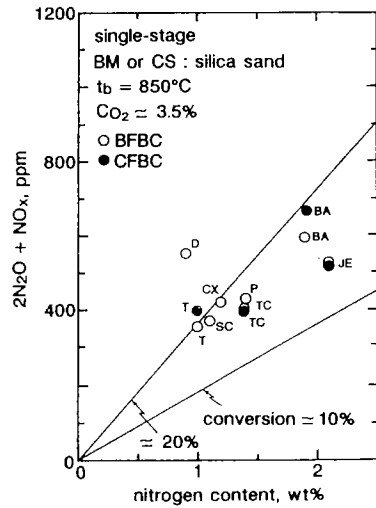
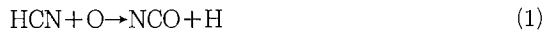


Fig. 11 Effects of coal and combustor types on total emissions of  $N_2O$  and  $NO_x$

を経て気相で $N_2O$ に転換する（均一気相反応）<sup>13)14)</sup>。



$NH_3$ から $NH$ を経ての $N_2O$ 生成 ( $NH + NO$ ) は、 $O$ や $OH$ ラジカルとの反応による $NO$ 生成との競合でほとんど無視できる<sup>13)14)</sup>。他方、次の気相反応で $N_2O$ が分解される<sup>13)14)</sup>。



チャー中のNからの $N_2O$ 生成（気固反応）の関しては、 $NO$ とチャーNの反応による $N_2O$ 生成反応<sup>15)~17)</sup>が有力視されているが、チャーNと酸素との直接反応による生成も考えられる<sup>15)</sup>。また、部分乾留されたチャーから高温下で放出される“slow volatile”からの $N_2O$ 生成の重要性も指摘されている<sup>16)</sup>。気固反応による $N_2O$ 分解にはチャーと $N_2O$ の反応がある<sup>18)</sup>。しかしながらこれらの気固反応の詳細なメカニズムや寄与の度合いは気相反応に比べて解明が遅れている。

そこで以下では気相反応を通しての $N_2O$ の生成と分解反応に着目して気泡流動層と循環流動層の違いについて考察する。この場合、均一気相反応に加えて流動化粒子（石炭灰、チャー、石灰石、珪砂など）との接触による効果（不均一気相反応）を考える必要がある。すなわち気泡流動層では粒子が濃厚で酸素不足状態の相（エマルジョン相）と酸素濃度が高く粒子がほとんど存在しない気泡相が共存する。気泡相内ではガス・ガスの均一気相系反応が主体になるが、層内粒子のほとんどが存在するエマルジョン相では、粒子との接触、すなわち不均一気相反応系の下で反応が行われる。特に脱揮発の大部分はまず、エマルジョン層内で起こるものと考えられる。

一方、循環流動層では一般に、気泡流動層よりもガス速度が高くして粒子濃度が低く流れの乱れが激しいので、

気泡流動層のように明確な相分離は起こっていないものと考えられるが、均一気相系と不均一気相系での反応が並列して起こっていることは明かである。現状では気泡流動層も寄与の度合いを定量的に分離・評価することはできないが、反応に対する粒子の接触効果を考慮することは必要不可欠と考えられる。

HCNと $NH_3$ に関連する気相反応への石灰石の接触効果については、最近、清水<sup>19)</sup>らによって検討された。それによれば、HCNから $N_2O$ への反応の選択率は均一気相系での20%以上<sup>20)</sup>に対して、不均一気相反応系では3~10%に低下するが、 $N_2O$ への選択率は均一気相系での値(約10%)<sup>20)</sup>よりもはるかに高く50%以上にもなる。一方、 $NH_3$ からの $N_2O$ 生成の選択率は不均一気相反応系でも低く最大でも3%以下であるが、 $NO$ への選択率が65~80%に達する<sup>21)22)</sup>。このような不均一気相反応系での $N_2O$ 生成反応の選択率の低下は、たとえばSuzuki et al<sup>18)</sup>が示したようなCaOや珪砂による $N_2O$ の接触分解効果とも関連していると考えられる。さらに清水らは、750℃以下では酸素存在下でもHCNからNCOを通しての $NH_3$ への転化反応<sup>14)</sup>が起こることを示した。酸素が欠乏し石灰石との接触状態でのこの $NH_3$ 生成反応の存在は、流動層燃焼温度域での笠岡らの研究<sup>23)</sup>によっても既に確かめられている。

これらの知見を総合すると、気泡流動層が循環流動層よりも $N_2O$ 発生量が少なく、 $NO$ 発生量が多くなった理由は、以下のように定性的に説明できる。

第一に、HCNと $NH_3$ を含む揮発分の多くが放出される気泡流動層のエマルジョン相では、HCNと $NH_3$ から $N_2O$ と $NO$ への転化反応が主に不均一気相反応系で起こるので、均一気相反応系よりも $N_2O$ への選択率は下がり $NO$ への選択率は上がる。これに対して循環流動層では、特に著者らの既報の実験<sup>7)</sup>の場合、粒子濃度が低く気流の乱れが激しいので、HCNと $NH_3$ からの $N_2O$ 生成反応が均一気相系で進む割合が高くなるので $N_2O$ への選択率が高い。

第二に、気泡流動層のエマルジョン相は気泡相や循環流動層内と比較して酸素不足状態にあるので、Hラジカルなどが生成しやすく、したがって、上記の式(3)、(4)などを通した $N_2O$ 分解反応が進みやすい。さらに、エマルジョン相内では不均一気相反応系でのHCNから $NH_3$ への転換も進む。これは結果として、 $NO$ の増加と $N_2O$ の減少につながる。

これらの推論に基づけば、エマルジョン相内での反応の比率が高くなるほど $N_2O$ が少なく $NO$ は多くなるはずである。気泡流動層でガス速度を変化させた本実験効果(Fig.6)とFujiwaraら<sup>5)</sup>の結果はこの推論の妥当性を支持している。

また、太平洋の原炭燃焼とチャー燃焼の結果において、気泡流動層では $N_2O$ 発生量に大きな差が現れ、循環流動

層での結果と異なった理由は次のように考えられる。気泡流動層内で放出された揮発分中からの $N_2O$ 生成が、上記第一で述べたような粒子群の接触効果によって少なくなる一方で、揮発分が多いほど第二の理由(H, OHなど)による $N_2O$ の分解が進む。よって揮発分が多い原炭と少ないチャーの間では、窒素含有率の違いでは到底説明できないほどの $N_2O$ 発生量の差が現れたものと考えられる。Fig.9に示した結果は、気泡流動層では揮発分による $N_2O$ の分解効果が大きいことを示唆している。一方、循環流動層では揮発分中のHCNなどが均一気相系の反応を通して $N_2O$ に転換する比率が高いので、結果としてチャー燃焼の場合とほぼ等しくなったと考えられる。

これらの推論によって筆者らの両実験効果を定性的には矛盾なく説明できるが、先に述べたように気固反応系の影響は全く考慮されておらず、定量的な評価を含めたより詳細な検討が必要とされている。今後さらに気固反応を通して $N_2O$ と $NO$ の生成・分解メカニズムのより詳細な解明を始め、気泡相とエマルジョン相のガス濃度分布の把握などが必要である。しかしながら、気泡流動層と循環流動層の炉内流動化特性の違いが $N_2O$ と $NO$ の生成・分解反応に大きな影響を与えていることは実験事実から明かであり、このことは、流動化状態の制御によって $N_2O$ と $NO$ 発生量を制御できる可能性を示唆している。

#### 4. 結 論

ベンチスケールの実験装置を用いて気泡流動層燃焼装置からの $N_2O$ と $NO_x$ 発生量に対する層温度、ガス流速などの操作条件と炭種の影響ならびに2段燃焼と石灰石供給の効果について検討した。さらに既報の循環流動層燃焼による発生特性との比較を行った。その結果は次のように要約される。

- 1)  $N_2O$ の発生量は層温度が低く、ガス流速および残余酸素濃度が高いほど多くなった。
- 2)  $N_2O$ 発生量は炭種による差が大きく、おおむね窒素含有率が高い石炭ほど多くなった。一方、 $NO_x$ 発生量の炭種による差は相対的に小さかった。
- 3) 2段燃焼法は $N_2O$ と $NO_x$ 発生量の同時制御に対して効果的であり、さらに、石灰石は単段および2段燃焼のいずれの場合も $N_2O$ 発生量を低減した。
- 4) 気泡流動層と循環流動層を比較すると、単段燃焼条件下では気泡流動層の方が $N_2O$ 発生量が少なく、 $NO_x$ 発生量が多かった。しかしながら、 $N_2O$ と $NO_x$ の総和は燃焼方式によらずほぼ等しかった。また、原炭燃焼とチャー燃焼による $N_2O$ 発生量を比較すると、気泡流動層では大きな差が現れ、循環流動層とは異なる結果が得られた。
- 5) このように燃焼方式によって $N_2O$ と $NO_x$ の発生特性が異なる理由に関して、気泡流動層と循環流動層ではガスと粒子の接触状態が大きく異なり、特に気泡流動層

のエマルジョン層内では酸素が不足する不均一気相反応系のもとで生成と分解の反応が進むことを考慮することにより定性的に説明できた。この考察は今後の定量的な解析のための第一段階として有用であると考えられる。

(謝 辞)

本研究にあたり貴重なコメントを頂いた新潟大学工学部の清水忠明先生に対し心からの謝意を表します。

## 文 献

- 1) 清水忠明, 立山 豊, 黒田 歩, 稲垣 眞, 日エネ誌, **71**, 50 (1992)
- 2) Amand, L-E. and Andersson, S., Proc. 10th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion, San Francisco, USA, 1989, p.49
- 3) Oude Lohuis J. A., Tromp P. J. and Moulijn, J. A., *Fuel*, **71**, 9 (1992)
- 4) Naruse, I., Imanari, M., Koizukim, K. and Ohtake, K., Proc. of the 5th intn. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, 1992, 8-2
- 5) Fujiwara, N., Yamamoto, M. and Nishiyama, A., Proc. of the 5th Intn. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, 1992, 8-4
- 6) 鈴木善三, 守富 寛, 燃協誌, **69**, 1146 (1990)
- 7) 平間利昌, 細田英雄, 守富 寛, 鈴木善三, 原田道昭, 清水忠明, 成瀬一郎, 日エネ誌, **72**, 252 (1993)
- 8) 細田英雄, 平間利昌, 生野 宏, 松崎善文, 三島敦夫, 松田強志, 日エネ誌, **72**, 804 (1993)
- 9) Moritomi, H., Suzuki, Y., Kido, N. and Ogisu, Y., "Circulating Fluidized Bed Technology III" (ed. by P. Basu et al.), 1991, p.399
- 10) Amand, L-E., Leckner, B. and Andersson, S., European Workshop on N<sub>2</sub>O Emissions LNETI/EPA/IFP (Lisbon, Portugal), 1990, p.171
- 11) Shimizu, T., Tachiyama Y., Kuroda, A. and Inagaki, M., *Fuel*, **71**, 841 (1992)
- 12) 神原信志, 宝田恭之, 中川紳好, 加藤邦夫, 化学工学論文集, **18**, 920 (1992)
- 13) Kramlich, J. C., Cole, J. A., Macarthy, J. M. and Lanier, W. S., *Combustion and Flame*, **77**, 375 (1989)
- 14) Kilpinen, P. and Hupa, M., *ibid*, **85**, 94 (1991)
- 15) De Soete, G. G., EPA/IFP European Workshop on the Emission of Nitrous Oxides from Fossil Fuel Combustion, France, 1989
- 16) Amond, L-E., Leckner, B. and Andersson, S., *Combustion & Flame*, **5**, 815 (1991)
- 17) 堀尾正毅, 塚田まゆみ, 小池淳一, 岩崎亜希子, 望月 瑞, 化学工学会第24回秋季大会研究発表講演要旨集, 名古屋, 1990, p.600
- 18) Suzuki, Y., Moritomi, H., Kido, M., Suzuki, K. and Torikai, K., Proc. of the 5th Intn. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba, 1992, 5-4
- 19) 清水忠明, 石須一也, 小林 定, 鹿田 仁, 稲垣 眞, 日エネ誌, **72**, 189 (1993)
- 20) Hølgegaard, L., "Nitrous Oxide From Combustion", ph. D. Thesis, Technical University of Denmark, 1991, p.103
- 21) 平間利昌, 河内山康司, 千葉忠俊, 小林晴夫, 燃協誌, **61**, 238 (1982)
- 22) Furusawa, T., Tsujimura, M., Yasunaga, K. and Kojima, T., Proc. of 8th Intn. Conf. on Fluidized Bed Combustion, 1985, p.1208
- 23) 笠岡成光, 笠岡英司, 尾崎篤志, 燃協誌, **61**, 1086 (1982)

# Gas Holdup in a Bench-Scale Direct Coal Liquefaction Reactor\*<sup>1</sup>

(Key Words : Gas holdup , Coal liquefaction, High pressure, Slurry reactor, Gas density, Liquid density)

Kiyoshi IDOGAWA\*<sup>2</sup>, Hiroshi NAGAISHI\*<sup>2</sup>, Hideo NARITA\*<sup>2</sup>, Takashi FUKUDA\*<sup>2</sup>  
Takeshi KOTANIGAWA\*<sup>2</sup>, Ryoichi YOSHIDA\*<sup>2</sup>, Tadashi YOSHIDA\*<sup>2</sup>, Shinichi YOKOYAMA\*<sup>2</sup>  
Mituyoshi YAMAMOTO\*<sup>2</sup>, Akiyoshi SASAKI\*<sup>2</sup>, Masahide SASAKI\*<sup>2</sup>, Toshimasa HIRAMA\*<sup>2</sup>  
Yosuke MAEKAWA\*<sup>2</sup>, Shigeru UEDA\*<sup>3</sup> and Tadatoshi CHIBA\*<sup>4</sup>

## 1. Introduction

For proper design of a chemical reactor and its operation it is vital to have sufficient knowledge about hydrodynamic behavior in the reactor as well as the reaction mechanism and rate. In particular, for two-phase and three-phase fluidized-bed reactors, gas holdup is one of the fundamental characteristics which governs the bulk flow pattern and the residence time distribution. The direct coal liquefaction system is a typical example of such reaction systems, consisting of hydrogen as the gas phase and coal and vehicle oil as the slurry phase. Normally, the system is operated at a temperature and pressure as high as about 720 K and 15 to 20 MPa respectively. The hydrogen gas holdup primarily affects the residence time distribution, which results in variations in coal conversion, product yield distribution and physical properties of the slurry phase. Therefore, it is very difficult to predict the flow behavior in the reactor directly from cold-model experiments. In addition, the variations in turn affect not only the design of operating variables to avoid residual solid accumulation in the reactor and to introduce quenching hydrogen gas into the reactor, but also the subsequent separation processes for gas-slurry and solid-product oils.

Mainly because of the difficulty in the operating experimental system and measurements under high-pressure and high-temperature conditions mentioned above, a very limited number of papers<sup>2, 5, 11, 12, 14, 16-20</sup> have so far been published on the flow behavior in liquefaction reactors. Values of gas holdup have been often reported to be several times higher than those in air-water systems at room temperature and atmospheric pressure, even at the same volumetric gas velocity. This suggests that the flow in reactors tends

to be a homogeneous bubbly flow<sup>18, 20, 21</sup>, which would inevitably prevent rapid slurry mixing.

Once mixing becomes insufficient, and undesirable operating situation would occur, preventing the reactors from stable operation by forming dead space, a locally heated zone and a slurry lump or plug.

The present paper reports gas holdup data obtained by two methods, i.e., a differential-pressure method and a gas-quenching method, in a 0.1 ton/day continuous direct coal liquefaction reactor which has been operated in Hokkaido National Industrial Research Institute as a part of the Sunshine Project.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

Particles used in the present experiments were Taiheiyo coal particles pulverized to under 100 mesh and dried at about 380 K until a constant weight was attained in an air stream under atmospheric pressure. Results of the proximate and the ultimate analysis of the coal are listed in Table 1. The coal particles were slurried with vehicle oil and fed to the reactor with catalyst particles and hydrogen gas. Gas holdups were measured in two kinds of systems; (1) non-reactive hydrogen gas-vehicle oil (gas-liquid) systems and (2) a reactive hydrogen gas-coal slurry (gas-slurry) system. In the former system, decrystallized anthracene oil (DAO) or creosote oil (CRO) was used as the liquid phase. Distillation curves of CRO and DAO are shown in Fig. 1. In the latter system, only DAO was em-

Table 1. Analysis of Taiheiyo Coal

Proximate Analysis [Wt%, wet base]				
Moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon	
5.90	12.55	44.64	36.91	
Ultimate Analysis [Wt%, d.a.f. base]				
C	H	N	S	O
73.24	6.63	1.59	0.31	18.23

\* 1 This paper was reproduced from Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.27, No.1(1994) pp.95-101 by the permission of the Society of Chemical Engineers, Japan.

\* 2 Resources and Energy Division.

\* 3 New Energy and Ind. Tech. Dev. Organization.

\* 4 Dept. of Metallurgical Eng., Hokkaido Univ.

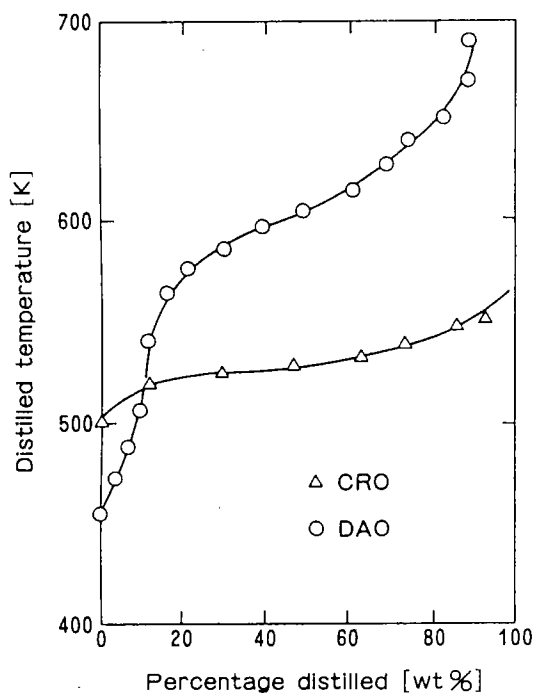


Fig. 1 Distillation curves for creosote oil and decrystallized anthracene oil

ployed as the vehicle oil and was mixed with coal particles at a weight ratio of 6 to 4 to form the slurry. Red mud crushed to under 100-mesh size together with elemental sulfur were added to the slurry as a catalyst and a sub-catalyst. Their weight ratios to the raw coal particles were 0.05 and 0.005 respectively. The resultant density of the coal slurry was about 1240kg/m<sup>3</sup> under the present experimental conditions.

### 2.2 Apparatus

A schematic diagram of the 0.1 ton/day continuous direct coal liquefaction process is shown in Fig.2. Coal slurry was fed into a preheater (4; R-101) by a slurry pump (3) from a slurry tank (1). The preheater had an inner diameter,  $D_i$ , of 4.0cm and a height,  $H$ , of 100cm. The slurry passed through the preheater then entered a reactor (5; R-102) with  $D_i$  of 8.0cm and  $H$  of 100cm. Hydrogen and recycle gases were supplied into the preheater through a gas heater (17) by a hydrogen compressor (19; C-101) and a recycle gas compressor (15; C-102), respectively. Recycle gas contained not only hydrogen gas but also those produced by coal liquefaction. A representative composition is shown in Table 2. The gases and the slurry were mixed before their entrance into R-101. The mixture was then fed to the reactor after being heated to a desired temperature in the preheater. The inner diameters of the injection nozzles of both R-101 and R-102 were 0.60cm and their bottom shapes were of an inverse-conical type to

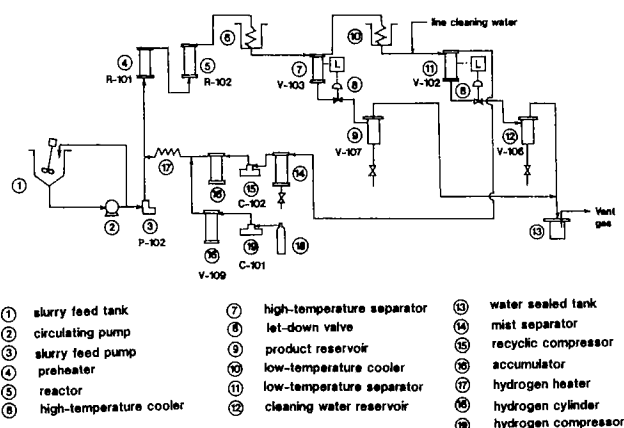


Fig. 2 Schematic flow diagram of 0.1 ton/day direct coal liquefaction process

Table 2. Composition of the recycle gas

[wt%]							
H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> S
99.42	0.051	0.416	0.016	0.038	0.034	0.008	0.02

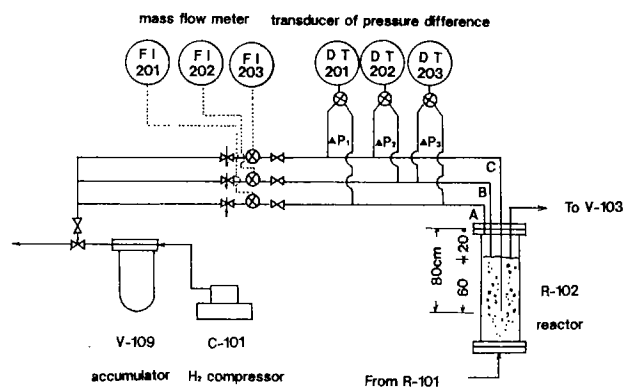


Fig. 3 Schematic diagram of system for differential-pressure measurement

promote dispersion of gas and liquid or slurry. The effluents from R-102 were separated into gas and liquid or slurry in the high-temperature separator (7; V-103), recycling the former as described above and storing the latter in a reservoir (9).

### 2.3 Methods of gas-holdup measurement

#### a) Differential pressure method

A differential-pressure method was employed for measurement of gas holdup in the reactor, with which a pressure-line system was connected as shown in Fig.3. Three 4mm i.d. tubes, A, B and C, were installed at the wall to detect the static pressure at three depths of 0, 20, and 80 cm from the bottom surface of the upper flange of the reactor. To prevent coke-blocking near the tips of the tubes, a steady hydrogen gas supply was maintained through each tube at a flow



rate of about 280 Ncm<sup>2</sup>/s. This worked well for the gas-liquid systems. However, the gas supply was not effective for the gas-slurry system. The tips and the inside wall surfaces of the tubes were frequently blocked by fine solid particles of coal and catalyst and heavy coal-derived liquids, resulting in significant errors at the observed pressure.

The tip of the outlet tube was located at the same depth as tube *B*, i.e. 20cm from the bottom surface of the upper flange, above which a stagnant gas phase was formed. Hence, in this method, the differential pressure measured between tubes *A* and *B* gives the gas density,  $\rho_g$ , while that between *B* and *C* gives the mean density,  $\rho$ , of mixture of the gas and the liquid phase. The density  $\rho_l$  of the liquid phase can further be determined by extrapolating the superficial gas velocity,  $u_g$ , to 0cm/s. Once the densities,  $\rho$ ,  $\rho_g$  and  $\rho_l$  are known, the gas holdup,  $\epsilon_g$ , is calculated by the following equation:

$$\epsilon_g = (\rho_l - \rho) / (\rho_l - \rho_g) \quad (1)$$

#### b) Gas quenching method

For the gas-slurry system, gas holdups in the preheater (R-101) and in the reactor (R-102) were evaluated by a gas quenching method. Here, the reactor system was first settled at a steady state for a given temperature, pressure, gas and slurry flow rates. Then, the gas feeds from both the recycle and the hydrogen gas compressors (C-102 and C-101 respectively) into R-101 were shut off as quickly as possible while keeping the slurry supply at an unchanged rate. After the gas was quenched, all the gas bubbles in R-101 and R-102 disappeared within a measured time, leaving a slurry-free space which was gradually filled with the slurry fed successively.

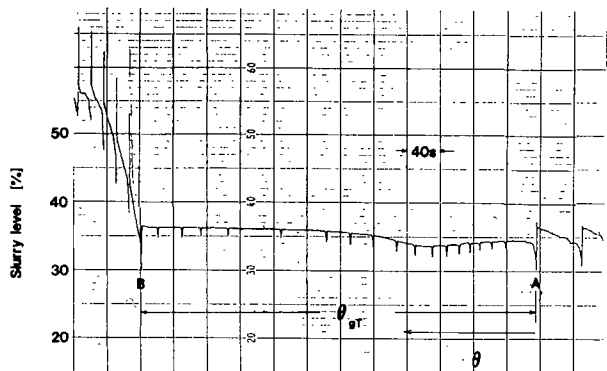


Fig. 4 Typical observed change of slurry level in V-103 with time after quenching gas:

$$Q_g = 5500 \text{ Ncm}^2/\text{s}$$

$$T_1 = 673\text{K}, T_2 = 723\text{K}$$

When the gas space was filled up, the slurry overflowed into the high-temperature gas-slurry separator, V-103 in Fig. 2. Responding to this, the slurry level in V-103 varied with time after the gas quench. The level first dropped quickly due to the effect of sudden gas quenching. Then, it remained constant for a while before the slurry overflowed from R-102. The level variation in V-103 was measured by a d.p. cell level meter.

Figure 4 demonstrates a typical variation of the slurry level with time. It is clearly shown that the slurry level remains almost constant for the period  $\theta_{gT}$ , from *A* to *B* required for the slurry to replace the gas volume,  $V_T \epsilon_{gT}$ , left in R-101 and R-102 by the gas quenching. In this example, gas supply into R-101 was quenched at point *A* and the slurry overflow into V-103 commenced at point *B*. Though the variation is seen to be disturbed by irregular noise due to actuation of the pressure-regulated valve, it is not affected. From  $\theta_{gT}$  for the constant level, the overall gas holdup,  $\epsilon_{gT}$ , in R-101 and R-102 can be calculated by the following equation:

$$V_T \epsilon_{gT} = (W_{sl} / \rho_{sl}) \theta_{gT} \quad (2)$$

where  $W_{sl}$  and  $\rho_{sl}$  respectively represent the mass flow rate of slurry and slurry density. The gas holdup,  $\epsilon_{g1}$ , in R-101 can be obtained by the same procedure as above by by-passing the effluents from R-101 to V-103 and consequently,  $\epsilon_{g2}$  in R-102 can be given from the difference between  $\epsilon_{gT}$  and  $\epsilon_{g1}$  as

$$V_2 \epsilon_{g2} = V_T \epsilon_{gT} - V_1 \epsilon_{g1} \quad (3)$$

where  $V_1$  and  $V_2$  denote the volume of R-101 and that of R-102 respectively.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Gas-liquid systems

Figure 5 shows effects of the superficial gas velocity,  $u_g$ , on the gas density,  $\rho_g$ , at various temperatures and a pressure of 30 MPa. For both vehicle oils, CRO and DAO,  $\rho_g$  increased with temperature when  $u_g$  was smaller than 2 cm/s. When  $u_g$  exceeded 2cm/s, values of  $\rho_g$  for both vehicle oils at different temperatures seemed to approach a value for the CRO-H<sub>2</sub> system at 473 K. The increase in  $\rho_g$  with temperature suggests that the light-oil fraction vaporizes more rapidly at higher temperatures and that the effect of temperature on vaporization is much more predominant than that on the hydrogen gas density, which decreases with increasing temperature. On the other hand, the vaporization was suppressed as  $u_g$  increased

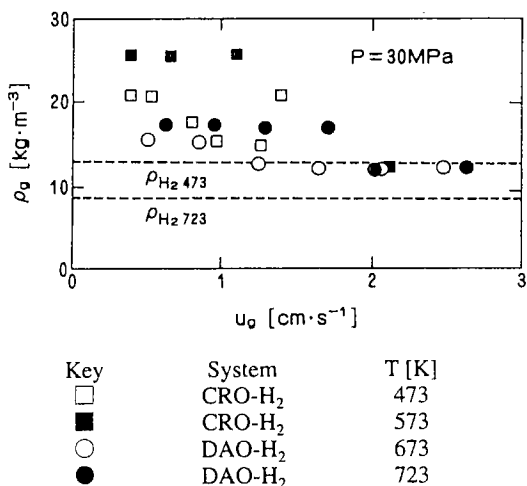


Fig. 5 Change of gas density with  $u_g$  for gas-liquid system

because the residence time of slurry decreased with the increase of  $u_g$ , and this result led to a decrease of  $\rho_g$  with increase of  $u_g$  at higher temperatures. The temperature dependency of liquid density,  $\rho_l$ , when  $u_g$  was  $\rho_l$  to 3cm/s and a pressure was 30 MPa, is shown in Fig. 6. Within the present operating conditions, no essential difference can be seen between the densities for CRO and DAO, and the present data agree well with those previously observed by the authors in a batch apparatus<sup>10)</sup>. In both the present and the batch<sup>10)</sup> cases,  $\rho_l$  decreased linearly with temperature.

Based on the density change in  $\rho_g$  and  $\rho_l$  mentioned above, values of the gas holdup,  $\epsilon_g$ , in R-102 were calculated by Eq. (1). The result is shown in Fig.7. Although the calculated data scatter a little widely, the values of  $\epsilon_g$  seem to be almost independent of temperature and kind of vehicle oil, and increase with the increase of  $u_g$ . It should be noted that the values of  $\epsilon_g$  are

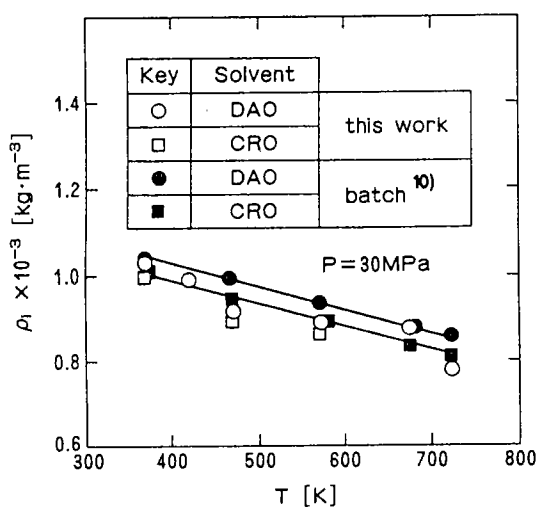


Fig. 6 Temperature dependency of liquid-phase density

higher than twice those observed by Akita and Yoshida<sup>1)</sup> for an air-water system at room temperature and atmospheric pressure. While they separately supplied gas and liquid at atmospheric pressure, pressurized gas and liquid were simultaneously supplied into the reactor in the present experiments. According to our previous photographic observations<sup>6-8)</sup>, high pressure in the former case causes size reduction of generated bubbles due to the increase in kinetic energy. In addition to size reduction, the simultaneous gas-liquid supply at high pressure also causes the formation of an active jet, at the nose and the circumference of the nozzle from which tiny bubbles are generated<sup>9)</sup>. The bubbles ascended through the liquid phase as a swarm with less frequent coalescence than in atmospheric air-water systems.

### 3.2 Gas-slurry system

Gas holdup in the gas-slurry system was measured at 30 MPa and temperatures in the preheater (R-101) and in the reactor (R-102) of 673 K and 723 K. Fig.8 shows the variation with superficial gas velocity,  $u_g$ , of the gas holdup,  $\epsilon_{g1}$ , in R-101 and  $\epsilon_{g2}$  in R-102. In the present experiments,  $u_g$  in R-101 was always higher than that in R-102 at a given flow rate. Hence, as shown in the figure,  $\epsilon_{g1}$  was always greater than  $\epsilon_{g2}$ . However, the values of  $\epsilon_{g1}$  seem to be unusually high compared with those in air-water systems at room temperature. As men-

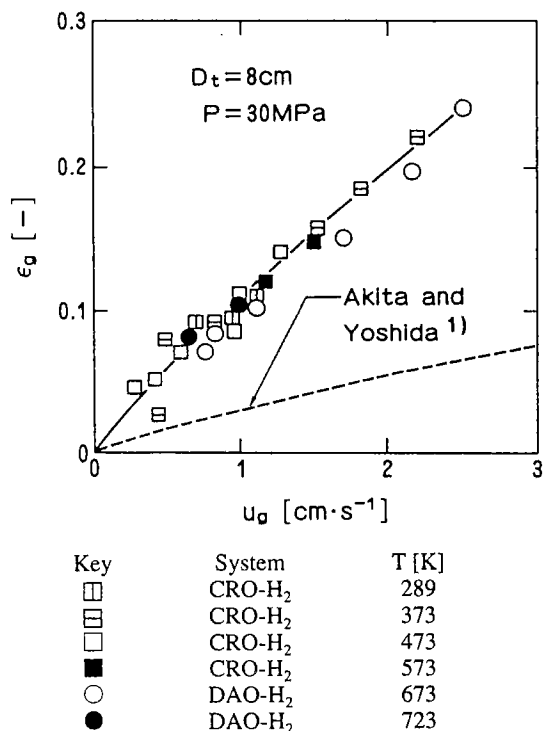


Fig. 7 Effects of superficial gas velocity and temperature on gas holdup in gas-liquid system

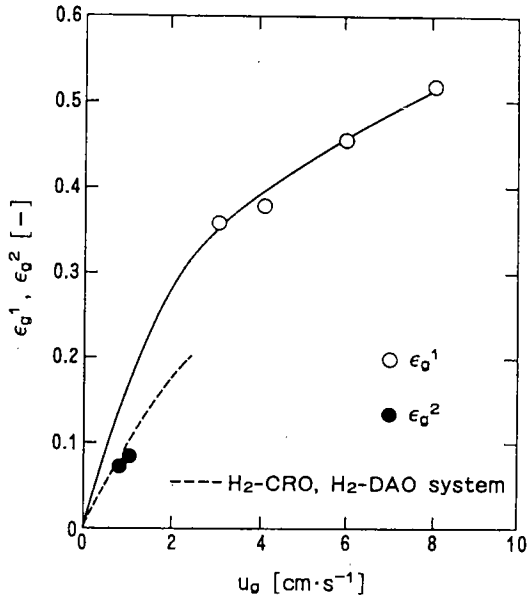


Fig. 8 Comparison of gas holdups in preheater (R-101) and reactor (R-102)

tioned above, it seems to produce smaller-size bubbles to simultaneously supply pressurized gas and liquid. In addition, the slurry viscosity in R-101 seems to increase with the progress of volumetric swelling of coal particles and the accumulation of heavy-oil products on the surface of coal particles, both of which make the mean slurry viscosity in R-101 much higher than the viscosity of water<sup>3)</sup> at room temperature. The high slurry viscosity in turn reduces the initial bubble size and the ascending velocity of bubbles, and all of these effects contribute to the unusually high values of  $\epsilon_{g1}$ . In contrast to  $\epsilon_{g1}$ , the observed gas holdup,  $\epsilon_{g2}$ , in R-102 is in good agreement with values for the gas-liquid systems shown by a broken line in the figure, since

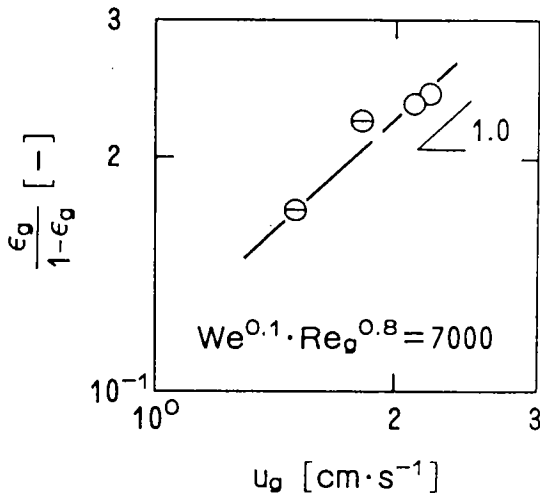


Fig. 9 Effect of  $u_g$  on  $\epsilon_g/(1-\epsilon_g)$  at  $We^{0.1} Re_g^{0.8} = 7000$ ; keys are listed in Table 3

the slurry viscosity in R-102 would be as low as that of the coal liquids, CRO and DAO, due to the progress of the liquefaction reaction.

According to our previous experimental work regarding gas holdup,  $\epsilon_g$ , in a high-pressure bubble column with a single orifice<sup>8)</sup>,  $\epsilon_g$  was found to be closely related to the pattern of bubble formation above the distributor which is characterized by a term of dimensionless numbers,  $We^{0.1} Re_g^{0.8}$ . Here, the term was applied to the analysis of the present gas holdup data. For a jet formation regime with  $We^{0.1} Re_g^{0.8} = 7000$ , the relationship between  $\epsilon_g/(1-\epsilon_g)$  and  $u_g$  is shown in Fig. 9, where the keys and experimental conditions are listed in Table 3 and the physical properties necessary for the calculation of  $We$  and  $Re_g$  numbers are in Table 4. It is clearly indicated in the figure that the holdup ratio increases in proportion to  $u_g$ . The values of  $\{\epsilon_g/(1-\epsilon_g)\} u_g^{-1}$  are plotted against  $We^{0.1} Re_g^{0.8}$  in Fig. 10, but they seem to be substantially independent of the dimensionless term regardless of the flow pattern, i.e. the bubbling or jetting regime, and they are correlated by the following equation:

$$\epsilon_g/(1-\epsilon_g) = 0.12u_g \quad (4)$$

The above correlation differs from that for an air-water system<sup>8)</sup> (the broken line in the figure) which is expressed as

$$\epsilon_g/(1-\epsilon_g) = 0.005u_g^{0.7} (We^{0.1} Re_g^{0.8})^{0.3} \quad (5)$$

A possible explanation for the difference is as follows. In the air-water system the bulk bubble flow and coalescence between bubbles were affected by the pattern of bubble formation above the gas distributor with a single orifice, and the bubbles grew in size by coalescence. In the pre-

Table 3. Experimental conditions and keys for Figs. 9 to 12

Key	$D_i$ [cm]	$d_N$ [mm]	$T$ [K]	$P$ [MPa]	$u_l$ [cm/s]	Liquid	Method	Authors
⊖	8	6	289-573	30	0.05	CRO	DP	present authors
○	8	6	673, 723	30	0.05	DAO	DP	
●	8	6	723	30	0.05	slurry	QM	
⊗	8	6	373-573	30	0.05	CRO	QM	
⊕	8	6	673	30	0.05	DAO	QM	
△	13	15	473-654	5-17.4	0.25	recycle solvent	QM	Hayakawa <sup>5)</sup>
≡	24	18.7	301-323	13-23.5	0.17	CRO	DP	Mochida <sup>4)</sup>
□	24	18.7	573	23.5	0.17	DAO	DP	
▽	6.6		700-722	13.6-17	0.55	slurry	RT	Tarmy, et al. <sup>18, 19)</sup>
▽	61		700-722	13.6-17	1.65	slurry	RT	
◇	120		753	31		slurry		Kürten <sup>11)</sup>

DP: differential pressure; QM: gas quenching; RT: radioactive tracer

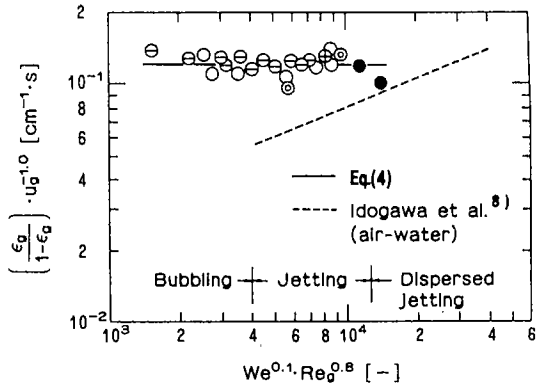


Fig. 10 Correlation of  $\epsilon_g / (1 - \epsilon_g) u_g^{-1}$  with  $We^{0.1} Re_g^{0.8}$ ; keys are listed in Table 3

sent systems, on the contrary, the initial bubble sizes were so small that they exhibited neither detectable dependency on bubble formation patterns as shown in the figure nor bubble growth comparable to that in the air-water system. In Fig. 11 the present data on  $\epsilon_g$  in the reactor are compared with those published by other investigators for different reactor diameters,  $D_t$ . As can be seen, the gas holdup does not depend on  $D_t$  at a given  $u_g$ , again suggesting that the flow in coal liquefaction reactors tends to be in a homogeneous bubbly flow regime.

All the data obtained from experiments listed in Table 3 are summarized in Fig. 12 on the basis of Eq. (4). It is noted that the gas holdups in the coal liquefaction reactors with  $D_t$  in a range of 6.5 to 120 cm can be correlated by the equation within an accuracy of  $\pm 50\%$  in spite of rather different experimental conditions and methods of measurement.

4. Conclusions

From measurements of gas holdup in a 0.1 ton/day direct coal liquefaction reactor the following points are concluded within the present experimental conditions.

- 1) The gas flow pattern in the reactor was

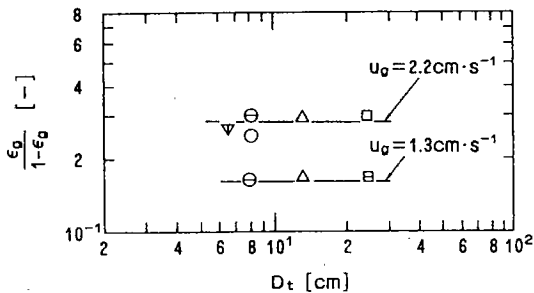


Fig. 11 Effect of reactor diameter on  $\epsilon_g / (1 - \epsilon_g)$ ; keys are listed in Table 3

Table 4. Physical properties of gas and liquids assumed for calculation of  $We^{0.1} Re_g^{0.8}$

Fluid	T [K]	P [MPa]	gas density $\rho_g^{(a)}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	gas viscosity $\mu_g \times 10^{(7b)}$ [Pa.s]	surface tension $\sigma \times 10^{(3c)}$ [N/m]	liquid density $\rho_l^{(d)}$ [kg/m <sup>3</sup> ]
CRO	289	30	11	90	36	1070
CRO	373	30	13	100	33	995
CRO	473	30	16	123	28	940
CRO	573	30	20	140	20	880
DAO	673	30	15	157	13	870
DAO	723	30	18	165	11	855
slurry	723	30	103	165	11	770

a) observed values for CRO and DAO and estimated value for slurry from Lin et al.<sup>(3)</sup>  
 b) estimated from Perry<sup>(15)</sup>  
 c) estimated from Gray and Holder<sup>(4)</sup>  
 d) observed values<sup>(10)</sup>

found to be a homogeneous bubbly flow.

- 2) The gas holdup in the reactor was almost independent of the pattern of bubble formation. This seems to be the result of the tiny initial size of bubbles formed by the simultaneous supply of pressurized gas and liquid from the injection nozzle of the reactor as well as the suppressed bubble growth.
- 3) The gas holdup was also found to be independent of reactor diameter from the same reason as above and was well correlated by Eq. (4) with the superficial gas velocity.

In a coal liquefaction reactor, steady operation could be realized by suppressing the accumulation of residual solid and promoting heat transfer and dispersion of quenching hydrogen gas introduced, which are secured by vigorous mixing of solid or slurry. It would therefore be necessary to produce a moderate turbulent flow

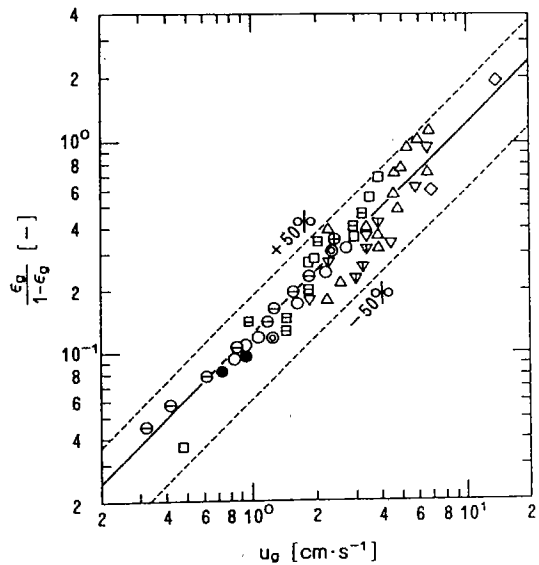


Fig. 12 Comparison of gas holdups from present experiments with those in literature; keys are listed in Table 3

in the reactor. However, the present experimental results clearly suggest that the flow tends to be reduced to undersired homogeneous bubbly flow. Further work is necessary to find proper operating conditions for transition of the flow regime.

### Acknowledgment

The authors are very grateful to Dr.S.L. Jimmy Yun (HNIRI) and Mr. K. Hayakawa (Sumitomo Metal Co., Ltd.) for their useful comments and discussions.

### Nomenclature

$D_t$	= diameter of reactor	[m]
$d_N$	= diameter of nozzle	[m]
$H$	= height of reactor	[m]
$P$	= pressure	[Mpa]
$Q_g$	= volumetric gas flow rate at normal state	[Nm <sup>3</sup> /s]
$Re_g$	= gas-phase Reynolds number based on nozzle diameter ( $= d_N u_N \rho_g / \mu_g$ )	[-]
$T$	= temperature	[K]
$u_g$	= superficial gas velocity at experimental conditions	[m/s]
$u_l$	= superficial liquid velocity at experimental conditions	[m/s]
$u_N$	= gas velocity through nozzle at experimental conditions	[m/s]
$V$	= volume of reactor	[m <sup>3</sup> ]
$We$	= Weber number ( $\rho_l d_N u_N^2 / \sigma$ )	[-]
$W_{sl}$	= mass flow rate of slurry	[kg/s]
$\varepsilon$	= holdup	[-]
$\mu$	= viscosity	[Pa-s]
$\rho$	= density	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\theta$	= time	[s]
$\theta_g$	= time required to replace gas in reactor with slurry	[s]
$\sigma$	= surface tension of liquid	[N/m]
<Subscripts>		
1	= preheater	
2	= reactor	
$g$	= gas	
$l$	= liquid	
$sl$	= slurry	
$T$	= preheater + reactor	

### Literature cited

1) Akita, K. and F. Yoshida: *Ind. Eng. Chem.*

- Process Des. Dev.*, **12**, 76-80(1973)
- 2) Deckwer, W.D., Y. Loisi, A. Zaidi and M. Ralek: *ibid*, **19**, 699-708(1980)
- 3) Deng, C.-R., T.Nio, Y.Sanada and T. Chiba: *Fuel*, **68**, 1134-1139 (1989)
- 4) Gray, J.A. and G.D. Holder: DOE/ET/10104-44, April (1982)
- 5) Hayakawa, K: personal communication on the gas holdup in a 1-ton/day direct coal liquefaction reactor (Sumitomo Metal Co.), (1991)
- 6) Idogawa, K., K. Ikeda, T. Fukuda and S. Morooka: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **11**, 432-437 (1985)
- 7) idem: *ibid*, **12**, 107-109 (1986)
- 8) idem: *Chem Eng. Commn.*, **59**, 201-212(1987)
- 9) Idogawa, K., T. Fukuda, H. Nagaishi, Y. Maekawa, T. Chiba and S. Morooka: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 1210-1216 (1990)
- 10) Idogawa, K., T. Fukuda, A. Sasaki, H. Nagaishi, T. Kotanigawa and T. Chiba: Preprint of Muroran Meeting of the soc. of Chem. Engrs., Japan, No. B-105, Muroran (1992)
- 11) Kürten, H.: *Chem. Ing. Tech.*, **54**, 409-415 (1982)
- 12) Lee, K. K., R. W. Hawkins, H. Narita, Y. Maekawa and A. Hardin: Proc. of Int. Conference on Coal Science, Vol. II, p. 863 Tokyo (1989)
- 13) Lin, H.M., W.A. Leet, H. Kim and K.C. Chao: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 1225-1230 (1985)
- 14) Mochida, N.: "Direct Coal Liquefaction", Presented at Chemical Plant Engineering Conference, Tokyo (1985)
- 15) Perry, R.H.: "Chemical Engineersi Handbook", 3rd ed. (1950)
- 16) Rundel, D.N. and R.J. Schefer: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 613-617(1987)
- 17) Sangnimnuan, A., G.N.Prasad and J.Sgnew: *Chem. Eng. Commun.*, **25**, 193-212 (1984)
- 18) Tarmy, B., M. Chang, C. Coulaloglou and P. Ponzzi: *The Chem. Engr.*, **18**. (Oct.. 1984)
- 19) idem: *Chem. Eng. Symp. Series*, No.87, 303-317 (1984)
- 20) Yamaguchi, H., T. Ogawa and T. Yokoyama: *Nenriyo Kiyokaishi*, **70**, 1143-1150 (1991)

# Characterization of the Surface Layer of Various Metals Implanted with Nitrogen\*<sup>1</sup>

(Key Words : Nitrogen ion-implantation, Metal, Surface analysis, Surface layer, Characterization.)

Katsumasa YABE\*<sup>2</sup>, Okio NISHIMURA\*<sup>2</sup>, Takanobu FUJIHANA\*<sup>3</sup> and Masaya IWAKI\*<sup>4</sup>

## 1. Introduction

High fluence nitrogen implantation into a metal can modify the surface properties of the metal owing to the formation of new nitrogen-metal compounds in the implanted layer as a result of the interaction between the implants and host atoms. This technique has been applied to some metals and alloys for surface modification aimed at practical use. However, we have not yet reached a sufficient understanding of the phenomena which occur in the surface layer during implantation. Therefore it is interesting and important for us to study the surface layers of various implanted metals as a basic research.

Fujihana *et al.*[1] have reported on the characterization of an implanted layer of five kinds of metal implanted with nitrogen at a high fluence. The purpose of this research was to characterize the implanted layers of more varieties of metals implanted with nitrogen in detail and to try to find a rule for controlling the creation of compounds in the layer.

## 2. Experimental Details

Thirteen kinds of pure metal plates (Al, Ti, V, Fe, Ni, Co, Cu, Zr, Nb, Mo, Sn, Ta, W) with a purity of 99.9% and a size of  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  were used as the targets. After mechanical polishing to a mirror finish with  $0.3 \mu\text{m}$  alumina slurry, the platelets were rinsed in alcohol and acetone with an ultrasonic cleaner. Then they were implanted with 150 keV nitrogen molecular ions. The ion fluences were  $1.5 \times 10^{17}$  and  $5 \times 10^{17}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ . These conditions correspond to fluences of  $3 \times 10^{17}$  and  $1 \times 10^{18} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$  at an energy of 75 keV. The ion current density was  $2 \mu\text{A cm}^{-2}$ . The target temperature during the implantation was kept near room temperature.

\*1 This paper was reproduced from *Surface and Coatings Technology*, Vol.66, (1994) pp.250-254 by the permission of Elsevier Science S.A.

\*2 Materials Division.

\*3 Advanced Technology Inc.

\*4 Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)

The surface layer of the implanted metal targets was analysed by means of X-ray diffraction (XRD) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS). RBS measurements were performed using a 2 MeV He ion beam on a tandem-type accelerator. The beam was normally incident on the sample surface and scattered particles were detected with a backscattering geometry of  $170^\circ$ . XRD measurements were carried out with a Seeman-Bohlin configuration diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation at an incidence angle of  $1^\circ$  and with a monochromator.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. RBS data treatment

RBS is especially useful for finding out the location of the implanted nitrogen in the surface layer because it is a unique technique for non-destructive analysis. As an instance of the Rutherford backscattering spectra, the spectrum of the nitrogen-ion-implanted Al at a dose of  $1 \times 10^{18} \text{ N cm}^{-2}$  is shown in Fig. 1. In the figure, the spectrum of the implanted sample is shown by a full curve, and as a reference the spectrum of the unimplanted metal is indicated by a broken curve. The former spectrum is constructed with a metal spectrum and a nitrogen spectrum having a peak at about 0.55 MeV. The intensity of the metal spectrum is reduced at the surface layer region, from about 1.1 to 0.9 MeV. If we could treat the nitrogen spectra directly, it would be preferable. However, in most cases, other than in some light metals, it is difficult to observe the nitrogen spectrum, because RBS sensitivity is proportional to the square of the atomic number and therefore the nitrogen spectrum that is superimposed on the metal spectrum is easily buried in the latter.

The depression in the metal spectrum of the implanted sample is due to a change in the stopping cross-section because the stopping cross-section depends on the composition in the area concerning the backscattering. Therefore we can calculate the composition (nitrogen distri-

bution) by comparing the metal spectrum of the implanted sample with the spectrum of an unimplanted sample [2,3]. In the calculation, we assumed that the density of material was proportional to the N/metal atomic ratio and its stopping cross-section could be estimated by using Bragg's rule [2]. In this case, the stopping cross-section of nitrogen corrected for solid nitrid was used [4,5].

### 3.2. Results of RBS

Some examples of the nitrogen depth distribution obtained from Rutherford backscattering spectra of targets implanted with nitrogen at the doses of  $3 \times 10^{17}$  and  $1 \times 10^{18} \text{N cm}^{-2}$  are shown in Figs. 2(a)-2(d). Figure 2(a) is the distribution obtained from the implanted Al target. The shape of the distribution is gaussian and its peak position agrees approximately with the theoretical ion range. As the atomic weight of the target metal increases, the ion range decreases and the peak of the nitrogen distribution appears at a shallower depth such as in the case of the W target shown in Fig. 2(b). The distributions of the targets other than Fe, Ni, Co, Cu and Sn were of this type. In some samples, a near-surface region was oxidized. In this data treatment, we cannot distinguish between nitrogen and oxygen. The rise in density near the surface in the distribution curve of the W target at the higher dose may be a contribution from surface oxide. Figure 2(c) was obtained from the Fe target. This type has a characteristic low trapezoidal shape because only lower nitrides ( $0.33 > \text{N/metal atomic ratio}$ ) can be created in these targets. The case of the Ni and Co targets belongs to this type. In the case of the Cu target shown in Fig. 2(d), the nitrogen concentration is very low. On the Sn target, a similar distribution was observed. It seems that in these targets no

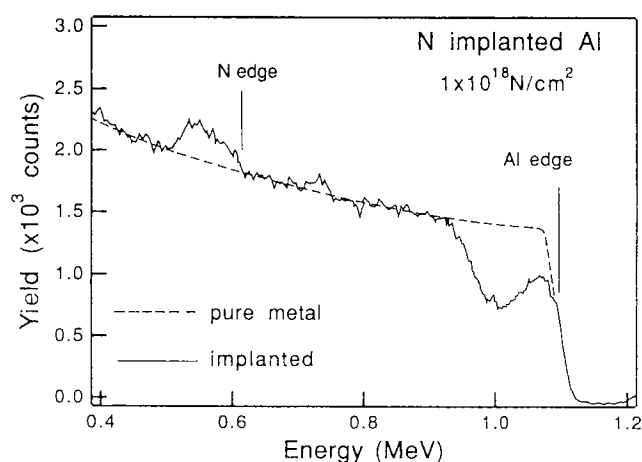


Fig. 1. Rutherford backscattering spectra of Al nitrogen implanted with a dose of  $1 \times 10^{18} \text{N cm}^{-2}$  (—) and unimplanted Al (---).

nitride can be created.

A part of the implanted nitrogen is retained in the target and the rest is released from it. It is expected that the retained nitrogen has a relationship to the reactivity of the target atom to nitrogen. The heat of formation of nitride is an indication of reactivity. Figure 3 shows the relationship between the heat of formation for the most stable nitride [6,7] and the amounts of retained nitrogen on various targets implanted at a dose of  $1 \times 10^{18} \text{N cm}^{-2}$  which were estimated from the distribution curve. The ordinate is indicated as the ratio of the amount of retained nitrogen to the total amount of implanted nitrogen. This dose was enough to saturate the implanted region, so blisters were observed on the surface of all the samples. From the figure, it can be clearly seen that the amount of retained nitrogen increases in a linear relationship with the decrease of the value of the heat of formation. This shows that the retention of nitrogen is affected strongly by the reactivity of the metal to nitride.

### 3.3. Results from XRD

Table 1 shows the results of XRD and RBS on the targets at the dose of  $3 \times 10^{17} \text{N cm}^{-2}$ . The crystal phases detected by XRD are listed in the second column and the atomic ratio of nitrogen to metal expected from the compounds in the second column is shown in the third column. Another atomic ratio obtained from the maximum nitrogen density by RBS is shown in the fourth column. In this case, the N/metal atomic ratios expected from XRD for many targets are larger than those obtained by RBS. This result means that the compounds observed by XRD were created only partially in the implanted layer of those targets. In the cases of Zr, Ti, Ta and V, an enlarged lattice was observed in the diffraction pattern, showing the creation of a solid solution. Figure 4, curve a, is the XRD pattern of the Zr target implanted with the dose of  $3 \times 10^{17} \text{N cm}^{-2}$ . In this pattern, several peaks marked with a filled circle are observed in addition to the metal peaks (indicated by the letter M and indices) and the peaks for ZrN (shown by a filled triangle). In the case of the dose of  $1 \times 10^{18} \text{N cm}^{-2}$  (Fig. 4, curve b), these added peaks disappeared and the intensity of the peaks for ZrN became stronger. The additional peaks in Fig. 4, curve a, are attributed to an elongated lattice due to the invasion of the nitrogen atoms into the interstitial sites of the metal lattice to make a solid solution. A peak at a  $2\theta$  of about  $30^\circ$  could not yet be assigned, but it is not concerned with the solid solution because it appears in both patterns. A *c*-direction anisotropic enlarg-

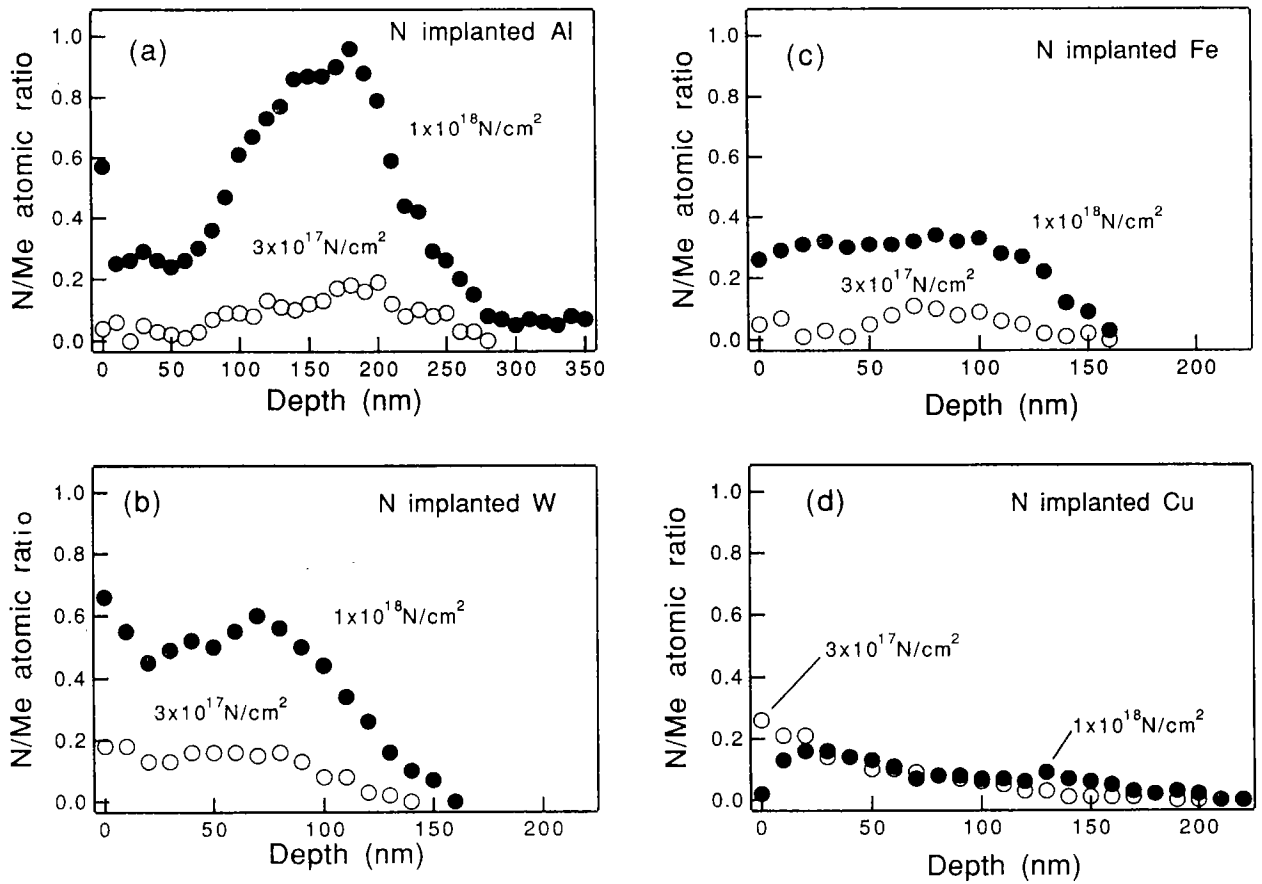


Fig. 2. Nitrogen distributions of various metals implanted with nitrogen at doses of  $3 \times 10^{17} \text{ N cm}^{-2}$  (○) and  $1 \times 10^{18} \text{ N cm}^{-2}$  (●): (a) Al; (b) W; (c) Fe; (d) Cu.

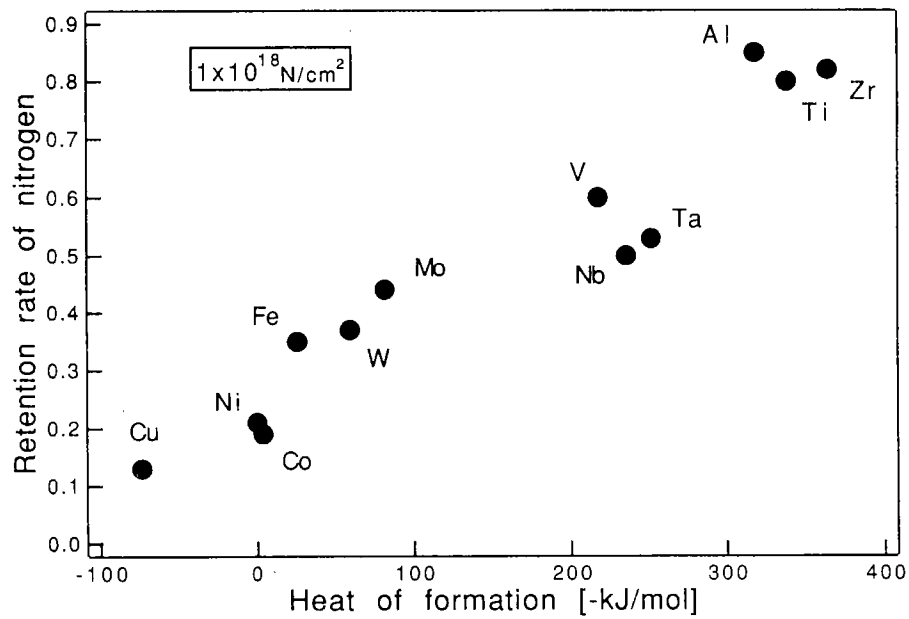


Fig. 3. Relation between the retention rate of nitrogen and heat of formation of nitride for various nitrogen-implanted metals.



**Table 1. Comparison of experimental results obtained by XRD and RBS on nitrogen-implanted metals<sup>a</sup>**

Target	Crystal phase <sup>b</sup>	N/metal atomic ratio	
		XRD	RBS
Zr	SS of Zr, ZrN	<1	0.5
Ti	SS of Ti, TiN	<1	0.5
Al	ND	UE <sup>c</sup>	0.15
Nb	Nb <sub>2</sub> N	0.5	0.35
Ta	SS of Ta	UE	0.05
V	SS of V	UE	0.15
Mo	Mo <sub>2</sub> N	0.5	0.35
W	SS of $\beta$ -W <sub>2</sub> N	>0.5	0.2
Fe	Fe <sub>2</sub> N, Fe <sub>3</sub> N	<0.5	0.1
Ni	Ni <sub>3</sub> N	0.33	0.2
Co	Co <sub>3</sub> N	0.33	0.1
Cu	ND	0	0.1
Sn	ND	0	0

<sup>a</sup>Dose,  $3 \times 10^{17}$  N cm<sup>-2</sup>.

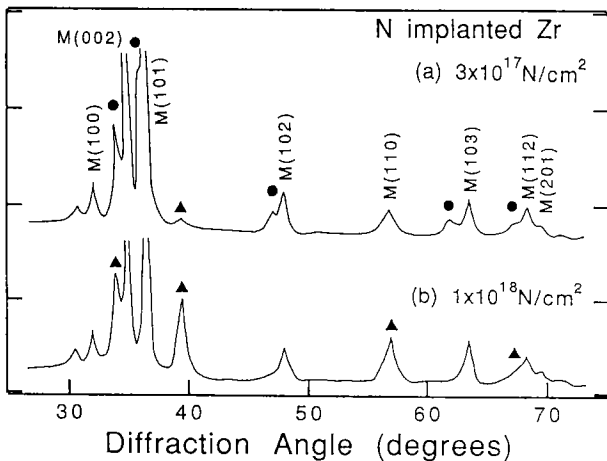
<sup>b</sup>SS, solid solution; ND, not detected.

<sup>c</sup>UE, unestimable.

**Table 2. Comparison of experimental results obtained by XRD and RBS on nitrogen-implanted metals<sup>a</sup>**

Target	Crystal phase	N/metal atomic ratio	
		XRD	RBS
Zr	ZrN	1	1.5
Ti	TiN	1	1.2
Al	AlN	1	0.95
Nb	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	0.75	0.9
Ta	TaN	1	0.8
V	VN	1	0.75
Mo	MoN, Mo <sub>2</sub> N	<1	0.65
W	SS of $\beta$ -W <sub>2</sub> N	>0.5	0.55
Fe	Fe <sub>2</sub> N, Fe <sub>3</sub> N	<0.5	0.35
Ni	Ni <sub>3</sub> N	0.33	0.3
Co	Co <sub>3</sub> N	0.33	0.3
Cu	ND	0	0.1
Sn	ND	0	0

<sup>a</sup>Dose,  $1 \times 10^{18}$  N cm<sup>-2</sup>.

<sup>b</sup>SS, solid solution; ND, not detected.

**Fig. 4. XRD pattern of Zr nitrogen implanted with doses of  $3 \times 10^{17}$  and  $1 \times 10^{18}$  N cm<sup>-2</sup>. M, metal; ●, solid solution; ▲, ZrN peak.**

gement is suggested by the facts that the peaks corresponding to the lattice planes parallel to the *c* axis have no daughter peak and besides the enlarged spacing of the (002) lattice plane is markedly large compared with the others. The peak positions calculated for the *c*-direction enlargement of 2.68% agree completely with the observed solid solution peaks. In the case of the Ti target which is another case of a hexagonal crystal, again the only enlargement was in the *c*-direction. In the cases of V and Ta which have a cubic lattice, the shifts of the solid solution diffraction peaks showed an isotropic enlargement.

The results obtained on the samples at the dose of  $1 \times 10^{18}$  N cm<sup>-2</sup> are shown in Table 2. In

many metals, the crystal phases observed in the case of the lower dose change to higher nitrides. For most of the metals, the results of XRD are consistent with those of RBS. Especially in the cases of Ti, Al, Ni and Co, both agree very well. It has been known that TiN<sub>*x*</sub> can be stable in the TiN crystal structure until *x* reaches about 1.2 [8]. In the area around the maximum nitrogen density, almost all metal atoms in these targets reacted with nitrogen to give the nitrides observed by XRD.

On the Cu and Sn targets no diffraction peak was observed and they had extremely small retention rates of nitrogen. Therefore there seems to be little or very low possibility of creation of any nitrides in them.

#### 4. Summarizing Remarks

The surface layers of various (13) metal targets which were implanted with nitrogen ions at doses of  $3 \times 10^{17}$  and  $1 \times 10^{18}$  N cm<sup>-2</sup> were analysed using RBS and XRD. The following results were obtained.

(1) For the lower dose of  $3 \times 10^{17}$  N cm<sup>-2</sup>, (a) metal in the implanted region is partially nitrated and the relation between the maximum density of nitrogen and the created compounds is not simple, and (b) in the cases of V, Ti, Zr and Ta targets creation of a solid solution was observed, accompanying an isotropic enlargement of the lattice for the cubic metal (V, Ta) and an anisotropic *c*-direction enlargement for the hexagonal metal (Ti, Zr).

(2) When an amount of nitrogen atoms large enough to saturate the implanted region of the

target is implanted, the most stable nitride is created in that region and the amount of retained nitrogen increases with a decrease of the heat of formation of the nitride, showing that retention of nitrogen in the target is affected strongly by the reactivity of the metal to nitrogen.

### References

- 1 T. Fujihana, Y. Okabe, K. Takahashi and M. Iwaki *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **45** (1990) 669.
- 2 W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, *Backscattering Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1978.
- 3 S. Maeyama and K. Kajiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) 744.
- 4 J. Ziegler, W. K. Chu and J. S. Y. Fang, *Appl. Phys. Lett.*, **27** (1985) 387.
- 5 J. F. Ziegler and W. K. Chu, *J. Appl. Phys.*, **47** (1986) 2239.
- 6 R. C. Weast (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 65th edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 1984.
- 7 P. C. P. Bouten and A. R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, **65** (1979) 217.
- 8 L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971, p.87.

# Surface Structure of Nitrogen Ion-implanted 304 Stainless Steel\*<sup>1</sup>

(Key Words : Nitrogen ion-implantation, Stainless steel, X-ray photo-electron spectroscopy, Surface structure.)

Okio NISHIMURA\*<sup>2</sup>, Katsumasa YABE\*<sup>2</sup>, Kazuo SAITO\*<sup>3</sup>, Toshiro YAMASHINA\*<sup>4</sup>  
and Masaya IWAKI\*<sup>5</sup>

## 1. Introduction

High fluence implantation with nitrogen can greatly improve the surface mechanical properties of steel. This result should be due to the creation of compounds and/or structure in the implanted layer, mainly in the area around the peak of the implant distribution. In addition to the above effect, in the case of stainless steel it would be interesting to know how the implantation changes the passive layer which exists originally at the surface of the steel and works as a protective film against oxidation and corrosion.

Various techniques of surface analysis have been used successfully to clarify the structure in the implanted surface layer [1-7]. However, owing to their complexity, the phenomena occurring in the implanted area are not understood completely.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a unique and powerful technique for studying the chemical states of atoms in the surface, and combining XPS with Ar ion sputter-etching makes it possible to observe the distribution of the atomic concentration and chemical states with a high resolution throughout the implanted layer.

In this study, we examined the layer of 304 stainless steel implanted with nitrogen ions at doses in the range  $(1-5) \times 10^{17} \text{N cm}^{-2}$ , in particular, we investigated the surface oxide layer, which could play an important role in the electrochemical behavior, by XPS combined with Ar ion sputtering.

## 2. Experimental Details

The substrates used were 304 stainless steel

\*1 This paper was reproduced from Surface and Coatings Technology, Vol.66, (1994) pp.403-407 by the permission of Elsevier Science S.A.

\*2 Materials Division.

\*3 National Research Institute for Metals, Tsukuba Lab.

\*4 Faculty of Engineering, Hokkaido University.

\*5 Institute of Physical and Chemical Research (Riken)

sheets of size  $10 \times 10 \times 0.5 \text{mm}^3$ , which were mechanically polished to a mirror-like finish with  $0.5 \mu \text{m}$  alumina slurry. Nitrogen ion implantation was carried out with fluences of  $1 \times 10^{17}$ ,  $3 \times 10^{17}$  and  $5 \times 10^{17} \text{N cm}^{-2}$  at an accelerating potential of 90 kV and a beam current of  $2 \mu \text{A cm}^{-2}$ . Because the beam was not mass analyzed, it contained a mixture of  $\text{N}^+$  and  $\text{N}_2^+$  in the proportion 2:3. This meant that 75% of nitrogen atoms were implanted with an energy of 45 keV and the rest had an energy of 90 keV. During the implantation, the atmospheric pressure was about  $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$  and the temperature of the targets was kept at near room temperature by water cooling.

The atomic composition and chemical state of atoms in the surface layer were analyzed by XPS combined with Ar ion sputter-etching. The XPS measurements were taken using  $\text{Al K } \alpha$  excitation radiation at a pressure below  $1.5 \times 10^{-7} \text{Pa}$ . The binding energy scale was calibrated vs. the  $\text{Au } 4f_{7/2}$  peak at 83.8 eV. When the ion energy increases or the incidence angle (to the surface) becomes larger, preferential sputtering increases which leads to a large error in the analysis [8]. However, too low an incidence angle and too small an energy of the incident ions result in a remarkable reduction of the etching effect [9]. To avoid the problems mentioned above, sputter-etching was carried out under an ion energy of 2 keV and an incidence angle of  $35^\circ$  to the surface. The ion beam density was about  $10 \mu \text{A cm}^{-2}$  and the beam was raster scanned for uniform etching. Under these conditions of sputter-etching, we were able to remove the surface atoms with a uniformity of above 90% and with an etching speed of about  $1 \text{nm min}^{-1}$  for Ti metal. We estimated the depths of several characteristic points assuming this etching rate.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Surface layer of unimplanted stainless steel

Figure 1 shows the XPS depth profile of unimplanted 304 stainless steel. In this figure,

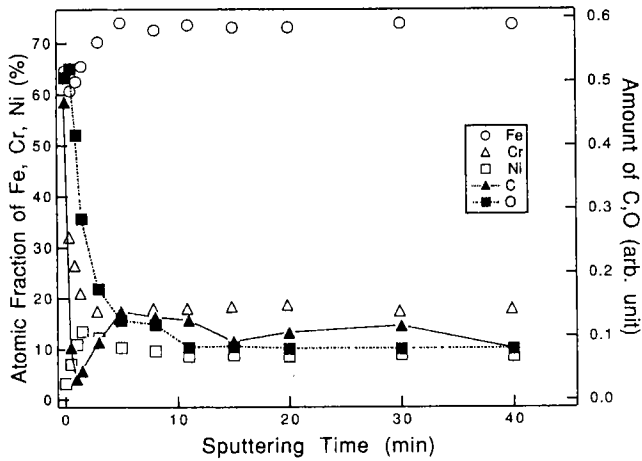


Fig. 1. Depth profiles of different species in unimplanted 304 stainless steel.

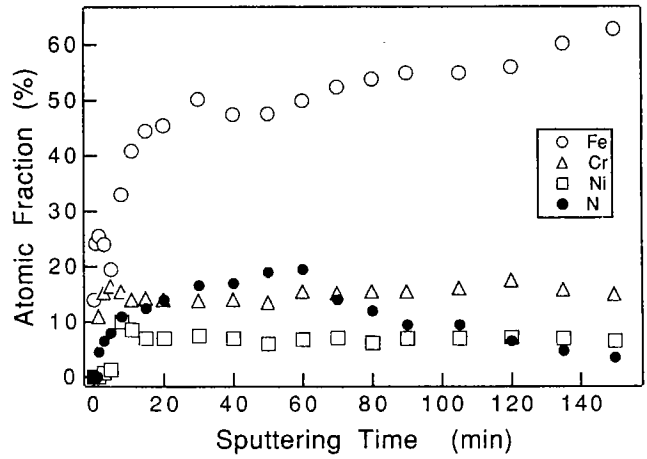


Fig. 3. Depth profiles of different species in nitrogen implanted stainless steel with a dose of  $3 \times 10^{17} \text{ N cm}^{-2}$ .

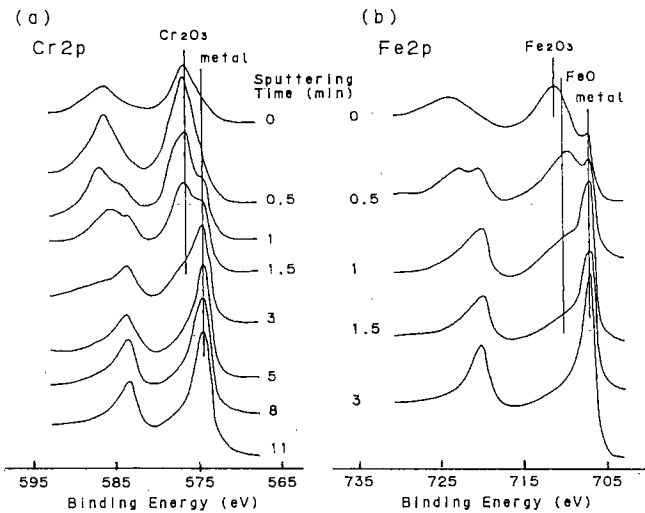


Fig. 2. XPS spectra from various depths of unimplanted stainless steel: (a) Cr 2p and (b) Fe 2p.

the amounts of metal elements (Fe, Ni and Cr) are plotted as fractions of the total amount of the three metals, because it was interesting to discover how the mutual relation of the main metal elements changes according to depth, and the additional elements (C, O) are plotted in arbitrary units to show their qualitative variation only. As can be seen from the figure, the Cr fraction increases in a thin surface layer (about 1 nm thick) which corresponds to the sputtering interval from zero to 1 min. The maximum fraction of Cr is 32at.% which is 1.8 times the content in the bulk. The Ni fraction decreases in the Cr-enriched layer and increases at the interface between the Cr-enriched layer and the bulk. This double-layer structure resembles that reported for AISI 316 stainless steel [10]. The distribution of oxygen has only a peak at the surface layer corresponding to the Cr-enriched layer. The carbon density is very small at the Cr-rich layer.

Figures 2(a) and 2(b) show Cr 2p and Fe 2p XPS spectra from various depths respectively. From Fig. 2(a), it can be seen that in the Cr-rich layer the chemical state of Cr is  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Figure 2(b) shows that at the surface the chemical state of Fe is  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and immediately beneath the surface it becomes FeO which exists within a very thin region. In the Fe 2p spectrum at the surface a metal peak can be seen, but  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and metal are not likely to coexist at the surface. The iron oxide layer is so thin (maybe less than 1 nm) that metal in the under-layer can be observed in the spectrum. Ni is metallic in the whole region.

### 3.2. Surface layer of implanted 304 stainless steel

It is expected that on ion implantation with nitrogen new compounds are created in the implanted area and the structure observed on unimplanted steel may be modified. We analyzed the surface layers of the 304 stainless steel targets implanted with nitrogen ions at doses of  $1 \times 10^{17}$ ,  $3 \times 10^{17}$  and  $5 \times 10^{17} \text{ N cm}^{-2}$ , in order to determine changes in the surface layer. Figure 3 shows the depth profile for the sample subjected to  $3 \times 10^{17} \text{ N cm}^{-2}$ . To avoid complication in the figure, C and O are omitted. The distribution of nitrogen has a slightly distorted gaussian shape, with a peak at a depth of about 50 nm in agreement with the theoretical ion range and the maximum density is 19 at.%. A detailed depth profile of the near-surface layer, adding the data for C and O, is shown in Fig. 4. As in Fig. 1, Fe, Cr and Ni are shown as relative fractions of the three metals, and C and O are plotted on an arbitrary scale. Comparing with Fig. 1, we find the following. (1) The primary structure, which consists of the enriched Cr oxide layer and the Ni enriched inner layer, is preserved. (2) The maximum Cr content is increased to 2.3 times the content in the bulk. (3)

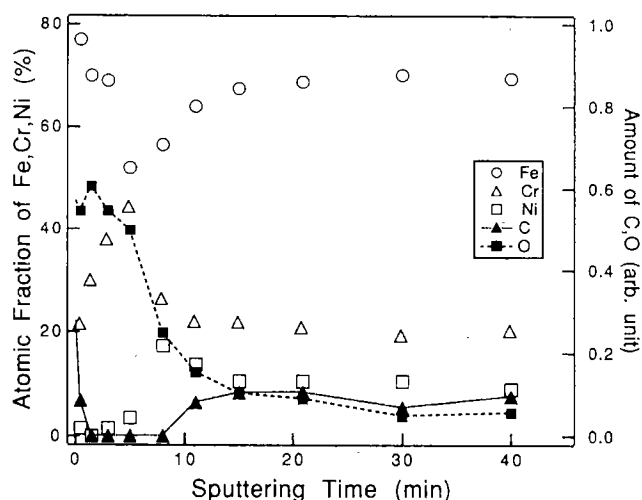


Fig. 4. Detailed depth profiles in the near-surface region of implanted stainless steel with a dose of  $3 \times 10^{17} \text{ N cm}^{-2}$ .

The Cr-rich layer becomes markedly thicker (to about 7nm). (4) Carbon is hardly present in the Cr-rich and Ni-rich layers.

The carbon distribution profile has a strong peak due to contaminants at the surface; the carbon density becomes almost zero in the oxide region and then appears again in the bulk region as carbide-type carbon. The carbide was not present originally in the sample; it was created by the reaction of surface metal atoms and carbon species from the atmosphere in the analysis chamber, caused by the ion beam during depth analysis. In the oxide region, less carbide was produced because of the lack of free metal atoms. In Figs. 1 and 4 we can see an oxygen peak corresponding to the oxide layer and a constant level of oxygen in the inner region, but

no oxygen density was observed in the inner region using Auger electron spectroscopy. This is also due to oxygen species adsorbed on the surface during XPS analysis.

The chemical states of atoms at various locations are suggested by the binding energies of their XPS peaks. Figure 5(a) shows the N 1s spectra of nitrogen atoms at various depths. In the Cr-rich layer, the binding energy of 396.7 eV corresponds to CrN(396.7 eV). In this region nitrogen reacts with Cr preferentially. In the region of the main nitrogen distribution (we call this the "main implanted region"), the binding energy of 397.7 eV suggests that the N 1s peak is due to CrN (397.6eV) and/or  $\text{Fe}_4\text{N}$  (397.5 eV). However, from Fig.5(b) which shows Fe 2p spectra from various depths, it is seen that in the main implanted region the binding energy of Fe  $2p_{3/2}$  (707.1 eV) may come from the superposition of  $\text{Fe}_4\text{N}$  (707.3eV) and metal (707.1eV). From Fig. 5(c), the binding energy of Cr  $2p_{3/2}$  in the same region is 574.7eV, which is close to that for CrN(574.9eV).

From the binding energy of the Cr  $2p_{3/2}$  peak, it can be seen that the Cr atoms in the Cr-rich region were oxidized to  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Figure 5(b) shows that Fe atoms in the outward region of the the peak of enriched Cr distribution (sputtering time interval of 0-5 min) were oxidized. The distribution of oxygen is consistent with that of the oxides. Comparing with Fig. 2(b), the Fe oxides increased at the near-surface region. The modification of the oxide layer due to the implantation is characterized by the enhanced Cr-enrichment, the widened Cr oxide layer and the growth of Fe oxides near the surface. We

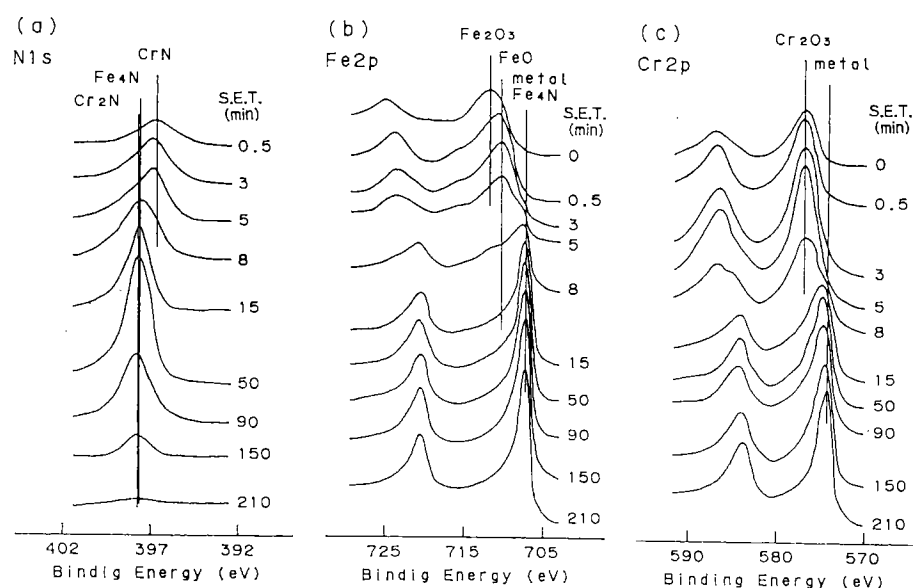


Fig. 5. XPS spectra from various depths of nitrogen implanted stainless steel with a dose of  $3 \times 10^{17} \text{ N cm}^{-2}$ : (a) N 1s, (b) Fe 2p and (c) Cr 2p.

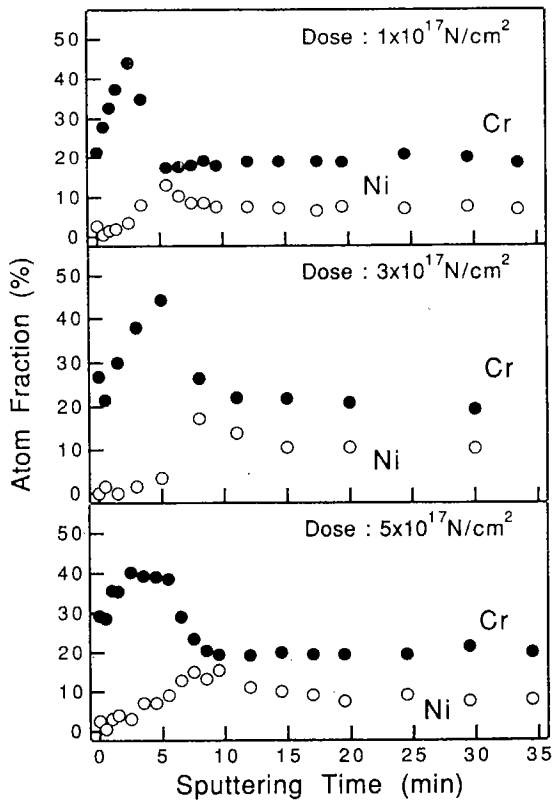


Fig. 6. Depth profiles in the near-surface region of implanted stainless steel with various doses.

can understand these feature as the result of the following mechanism. Metal atoms move to the surface by diffusion enhanced by ion irradiation. At the same time, oxygen atoms are supplied to the sub-surface zone (oxidative reaction zone), through decomposition of adsorbed oxygen species on the surface followed by diffusion and/or knock-on. At the early stage of migration of atoms in the reaction zone, Cr atoms would react preferentially with oxygen atoms and deposit at a deeper level in the zone because of the higher affinity to oxygen of the Cr atom than of the Fe atom. (The values of the heat of formation at 25°C are  $-63.64 \text{ kcal mol}^{-1}$  for FeO,  $-197.0$  for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $-252.9$  for  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The Cr atom, which has the smaller heat of formation, is more reactive than the Fe atom [11].) This deposition leads to an increase in Cr density and thickness of the Cr-rich layer. The Fe atoms migrate further toward the surface. Then the proportion of Fe oxides increases near the surface. The sample surface ought to have been etched by sputtering during implantation, but the Cr-Ni double-layer structure (with the growing Cr oxide layer) in the implanted sample is maintained. The seems to show that the speed of growth of the oxide layer is greater than the sputtering speed.

It was found that the samples subjected to 1

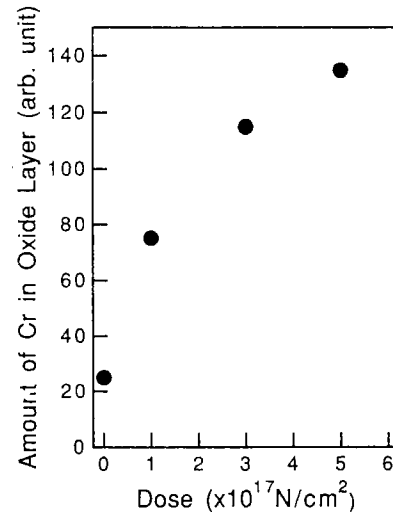


Fig. 7. Dependence of the amount of Cr in the surface oxide layer on the nitrogen ion dose.

$\times 10^{17}$  and  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  similar to the sample subjected to  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , also have the structure of the Cr-rich oxide layer plus the Ni-rich layer. The variety of compounds created in the main implant region was also the same. The maximum nitrogen densities in the three samples were proportional to the doses and the maximum density in the sample with the highest dose was about 30%, which seemed to be close to the saturation density, taking account of the compounds formed.

Figure 6 shows depth profiles of the relative fractions of Cr and Ni in the samples of the three different doses. The maximum Cr fraction is almost constant at close to 45 at.%, and is not dependent on the dose, but the thickness of the oxide layer becomes larger with increasing dose. The Ni peak acts as a marker for its original position. It is clear from the relation to the Ni-rich layer that the Cr-rich layer has grown on the surface side of the original Cr-rich layer. This supports the hypothesis that oxide formation due to the migration of metal is dominant. As the dose is increased, the area under the Cr distribution curve within the oxide region increases, as shown in Fig. 7. The saturation tendency of this curve seems to show that as the oxide layer grows, the speed of migration of metal atoms is slowed down by the oxide layer itself.

#### 4. Summary

In order to make clear the formation of new compounds in the implanted region and the modification of the surface structure due to ion implantation, surface layers of unimplanted 304

stainless steel and nitrogen ion implanted stainless steel with several doses in the range of  $(1-5) \times 10^{17} \text{N cm}^{-2}$  at an acceleration potential of 90 kV were characterized by XPS combined with Ar ion sputter-etching.

Near to the surface of the unimplanted sample, there is a thin double-layer structure which consists of a Cr-rich oxide layer and an inner adjacent Ni-rich layer. After implantation, the double-layer structure was retained, but Cr enrichment was enhanced compared with the unimplanted sample and the thickness of the surface oxide layer increased with an increase in dosage of implantation. This oxide growth phenomenon can be explained by radiation-enhanced migration of metal atoms to the surface and a supply of oxygen atoms to the sub-surface thin layer through adsorption of oxygen species on the surface followed by decomposition, diffusion and knock-on, and oxidation of metal atoms in the sub-surface layer. It was observed that owing to nitrogen ion implantation,  $\text{Cr}_2\text{N}$  and  $\text{Fe}_4\text{N}$  are created in the main implanted region, and some of the Cr atoms in the Cr-rich layer were nitrided to CrN.

## References

- 1 Y. Arnaud, M. Brunel, A. M. De Becdelievre, M. Romand, P. Theveened and M. Robelet, *Appl. Surf. Sci.*, **26** (1986) 12.
- 2 M. Carbucicchio, L. Bardani and S. Tosto, *J. Appl. Phys.*, **52** (1981) 4589.
- 3 M. Baron, A. L. Chang, J. Schreurs and R. Kossowsky, *Nucl. Instrum. Methods*, **182-183** (1981) 531.
- 4 G. Principi, S. Lo. Russo and C. Tosello, *J. Phys. F*, **15** (1985) L207.
- 5 I. Scotoni, C. Tosello, S. Sturlese and S. Tosto, *Metall. Ital.*, **7-8** (1979) 313.
- 6 M. M. Bone, R. J. Colton, J. L. Singer and C. R. Gossett, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2** (1984) 788.
- 7 J. L. Singer and J. S. Murday, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17** (1980) 327.
- 8 O. Nishimura, K. Yabe and M. Iwaki, *Progress in X-ray Analysis*, Vol.19, Agne Press, Tokyo, 1988, p. 185 (in Japanese).
- 9 H. Oechsner, *Appl. Phys.*, **8** (1975) 185.
- 10 G. Hulquist and C. Leygraf, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17** (1980) 85.
- 11 R. C. Weast (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 65th edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 1984.

# IV族ハロゲン化合物を用いた芳香族類の炭素化 (Ⅲ)\*1

— ZrCl<sub>4</sub>によるキノリンの重縮合と重縮合物の高温熱処理 —

(キーワード: キノリン, ZrCl<sub>4</sub>, 重縮合, 炭素複合体, 酸化反応性)

高橋 富樹\*2, 広沢 邦男\*2, 日野 雅夫\*2, 森田 幹雄\*2,  
蒲生 真一\*3, 武田 新一\*3, 竹野 昇\*3

## 1. 緒 言

筆者らは、ハロゲン化炭素を炭素化促進剤として用いることによって芳香族類を効率よく重縮合させ得ることやハロゲン化炭素の選択によって生成炭素前駆体の分子配向性に変化を与え得ることを既に報告した<sup>1)2)</sup>。さらに、炭素以外のIV族ハロゲン化物の炭素化促進作用や芳香族類との錯体形成を予測されたことから、重縮合段階で積極的にIV族化合物を分散残留させた炭素複合体の調製の可能性が考えられた。

本研究では、ZrCl<sub>4</sub>を炭素化促進剤として、ZrCl<sub>4</sub>と錯形成が予測されたキノリンを重縮合し、Zrを残留させた炭素複合体の調製を試みた。すなわち、重縮合反応径路を明らかにするとともに、Zrの残留したキノリン重縮合物を高温熱処理した場合の残留Zrの形態変化と母材炭素のグラファイト化性、かつ生成粉末状炭素複合体の反応性として酸化反応を検討した。

含窒素多環芳香族類の重縮合と炭素化の研究は、コールタールピッチ等のグラファイト化性に及ぼすヘテロ化合物の影響を明らかにする目的から三環以上の芳香族類について研究した例は多い<sup>3)~6)</sup>。また、炭素体骨格分子中に積極的にヘテロ原子を残留させることによって、新たな機能の発現を期待した炭素材の調製も試みられている<sup>7)8)</sup>。しかし、触媒として用いた物質を触媒として機能させると同時に、積極的に残留させて複合体を調製しようとした試みは見られない<sup>9)</sup>。

一方、キノリンの重縮合反応機構については、塩化亜鉛を触媒とした検討例が報告されている<sup>8)</sup>。ZrCl<sub>4</sub>を用いた本研究では、重縮合成分の量的変化や分子量分布の変化ならびに分別成分の詳細分析により、重縮合反応の進行過程を追跡しようとした。

## 2. 実 験

### 2.1 試 薬

\*1 日本エネルギー学会誌, Vol.73, No.9(1994) pp.831~840より転載(日本エネルギー学会より転載許可)

\*2 低温生物化学部

\*3 室蘭工業大学応用化学科

重縮合原料としてのキノリンは和光純薬工業特級品を、重縮合促進剤としてのZrCl<sub>4</sub>はキシダ化学工業一級品(98%)をそのまま使用した。

また、重縮合反応中の置換用窒素ガスは市販ボンベ詰め(99.5%)で、シリカゲルを充填した乾燥管を通過後使用し、炭素化段階の置換用窒素ガスは市販ボンベ詰め高純度品(99.9999%)を、グラファイト化過程での置換用アルゴンガスは市販ボンベ詰め高純度品(99.9999%)をそのまま使用した。

### 2.2 重縮合反応装置と反応方法

Fig. 1に重縮合反応装置の概略を示す。

反応容器はパイレックスガラス製のオープン型で、内径4 cm, 長さ35 cmのサイズである。反応容器上部には側管を取り付け、試料、ガスの流出が可能になっている。また、反応容器上部から底部に向かって内径5 mmのパイレックスガラス管を入れ、ガスを送入した。

反応容器の加熱はブロックヒーターで行い、このヒーターに埋め込んだ熱電対により±3℃で温度制御した。

反応容器に10~20 gのキノリンと所定量のZrCl<sub>4</sub>を入れ、窒素ガスを20~30 ml/minの割合で流しながら、4℃/minの昇温速度でまず250℃まで昇温して1 hr反応させ、さらに4℃/minの昇温速度で所定の温度まで昇

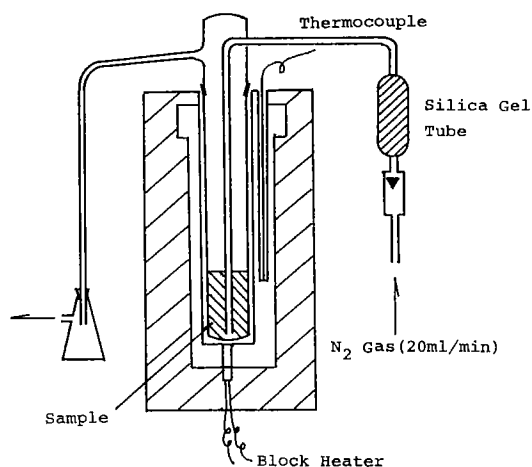


Fig. 1 Outline of polycondensation apparatus



温して試料を一部還流させながら所定の時間反応させた。

反応時間終了後加熱を止め、ヒーター中で反応容器を約250℃まで徐冷しながら過剰の窒素ガスを送入して未反応物を追い出し、未留出物を重縮合物として回収した。

重縮合物は、反応温度において粘濁な液体あるいは固体であった。

回収重縮合物は秤量後、性状分析や高温熱処理試料とした。

なお、重縮合物収率は以下のようにして算出した。

$$\text{収率} = \frac{\text{回収重縮合物重量}}{\text{試料重量} + \text{促進剤重量}}$$

また、重縮合物中のTHF(テトラヒドロフラン)可溶分割合(または、可溶分割合)は、回収重縮合物1gを100mlのTHF中に入れ一昼夜放置して可溶分を溶解させたのち、口紙を用いて口過分離し、不溶分をさらにTHFで口液の色が消失するまで洗浄し、これを乾燥したのちの重量から算出した。

### 2.3 高温熱処理装置と熱処理法

1,500℃までの高温熱処理にはシリコニット発熱体の横型管状炉を使用し、アルミナボートに入れた重縮合物を管状炉中央に挿入し、窒素ガスを50-100ml/minの割合で流しながら、また、2,500℃までの高温熱処理には黒鉛発熱体のタンマン炉を使用し、1,200℃で予備加熱処理した炭化物を黒鉛ルツボに入れて炉内をアルゴンガスで置換したのち、各々の試料を10℃/minの昇温速度で所定の温度まで昇温して1hr加熱処理した。加熱終了後放冷し、生成熱処理物を秤量後性状分析試料とした。

### 2.4 生成物の性状分析法

重縮合反応経路を明らかにするために、キノリン重縮合物中のTHF可溶分について、反応の進行に伴う分子量分布の変化と可溶性分の同定を試みた。分子量分布の測定は、前報<sup>10)</sup>と同じくTHFを展開剤とするGPCを用いて行った。GPCで分離されたTHF可溶性分を分取し、FinniganMAT社製Incos-50型GC/MSを用いて70eVでイオン化して構成成分を同定した。

高温熱処理物については、学振法<sup>11)</sup>に準拠して粉末X線回折法を用いて炭素のグラファイト化性を調べ、熱処理物中に残留するZrの形態変化も観察した。

また、重縮合物や高温熱処理のC, H, Nの元素分析は柳本セミミクロCHNコーダーを用いて行い、Zr含量はこれら試料を1,300℃で燃焼したのちに残留するZrO<sub>2</sub>量から算出した。

さらに、高温熱処理の酸化反応性は、理学電機社製TG-DTA装置を用い、粉末試料7-9mlを空気自然対流下、10℃/minの昇温速度で1,300℃まで昇温した時の示差熱ならびに重量減量曲線から比較検討した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 キノリンの重縮合反応過程と検討

#### 3.1.1 THF可溶分収率の変化

キノリン20gにZrCl<sub>4</sub>1gを加え、上述の手順で300, 350, 400℃まで昇温して0-4hr時間(見掛け)反応した。

重縮合反応の指標となるTHF不溶分の収率はFig. 2の通りであった。

THF不溶分収率は、反応温度300℃では反応時間とともに増したが、350, 400℃では増加したのち減少した。このため、反応時間約1.5hrまでは反応温度350>400>300℃の順序で、反応時間1.5-2.5hrでは反応温度350>

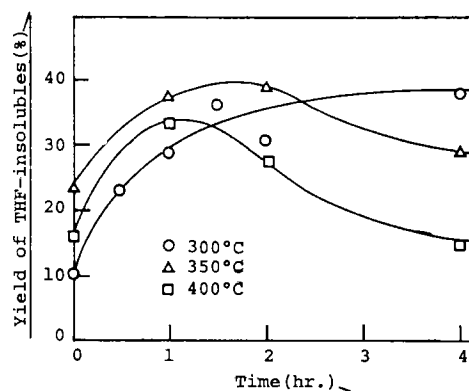


Fig. 2 Changes for yield of THF-insolubles in quinoline polymers with time and temperatures

300>400℃の順序で、それ以上の反応時間では300>350>400℃の順序になった。

これは、重縮合反応をオープン型の反応容器で行っているために、反応温度が高くなるほど原料のキノリンが留出してしまふことや、増加後減少した結果は、一度生成した重縮合物が熱分解して留出してしまふことを意味している。重縮合物の熱分解特性を熱天秤で調べてみた結果、350-400℃に熱分解による急激な重量が観察された。

#### 3.1.2 回収重縮合物中のTHF可溶分割合と分子量分布

回収重縮合物中には未反応キノリンをはじめとして、キノリンの重縮合過程における種々の段階の成分が含まれていると予測される。

Fig. 3に、回収キノリン重縮合物中のTHF可溶分割合の反応温度、反応時間による変化を示した。

反応温度、反応時間の増加とともにTHF可溶分割合は減少する傾向を示した。300, 350℃では60-50%が可溶分であるが、400℃ではほとんど可溶分が含まれないことが分かった。

このように変化するTHF可溶分について、分子量分

布の変化を調べた。

Fig. 4 に、昇温段階と反応温度300, 350℃の場合の反応時間によるキノリン重縮合物中THF可溶分の分子量分布曲線の変化を示した。

THF可溶分は(a), (b), (c), (d)の化合物群に分離され、これら四つの化合物群から構成されると見なされる。そして、いずれの反応温度においても、反応時間の経過とともに低分子量側の(a)が減少し、高分子量側(d)の化合物群が増加する傾向が認められた。

このように、キノリンはまず分子量分布幅の比較的狭い(分子量の類似した)低分子量化合物群への重縮合し、反応の進行とともにある程度規則的な分子量単位の増加を伴って高分子量成分へ変化して、最終的にTHFに不溶な高分子物質へ転化して行くと考えられる。

### 3. 1. 3 分取化合物群のMS分析結果

反応温度300℃, 反応時間 1 hrで生成した重縮合物中

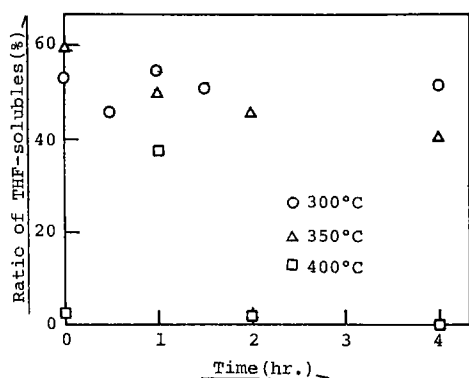


Fig. 3 Changes for ratio of THF-solubles in quinoline polymers with time and temperatures

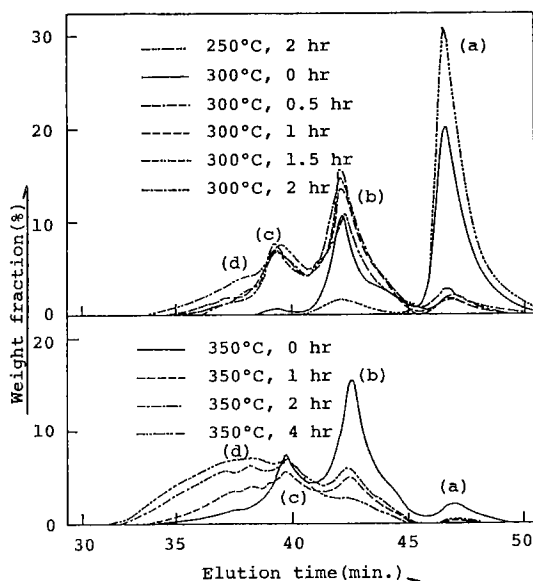


Fig. 4 Changes for GPC curves of THF-solubles in quinoline polymers with time and temperatures

に含まれるTHF可溶分を代表試料として、GPCを用いて(a), (b), (c), (d)化合物群を分取し、直接導入法によって構成成分のMS分析を試みた。

Table 1 に、分取化合物群のMS分析結果を示した。

化合物群(a)の主成分の  $m/z$  は129で、未反応キノリンである。 $m/z=143$ はメチルキノリンであり、微量成分であった。試料中の不純物か、あるいは反応中アルキル化されたものと考えられる。

(b)化合物群の  $m/z$  は、256-284のキノリン二量体とその誘導体に相当する成分であることが分かった。主成分は  $m/z=256$ でキノリン二量体である。Table 1には記載していないが、 $m/z=254$ 成分も微量検知されベリ型に結合した二量体成分と推察された。 $m/z=260$ はキノリン二量体が水素化されたテトラヒドロ体成分であり、少量成分であった。ルイス酸下で生成する六員環脂環部は五員環へ異性化することが確認されており<sup>12)</sup>、 $m/z=245$ のフラグメントイオンも検知されているので、 $m/z=260$ の成分には五員環をもつ誘導体成分も含まれていると考えられる。 $m/z=270, 284$ はキノリン二量体のC<sub>1</sub>あるいはC<sub>2</sub>のアルキル置換体と考えられ、微量成分であった。

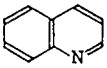
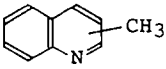
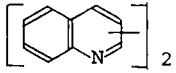
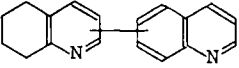
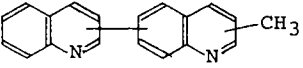
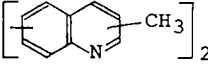
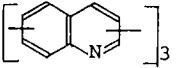
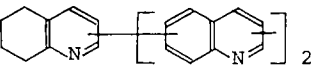
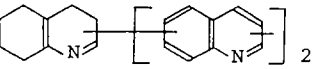
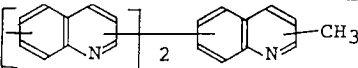
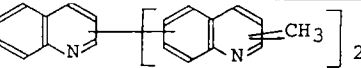
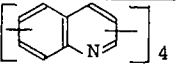
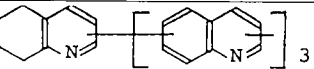
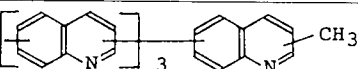
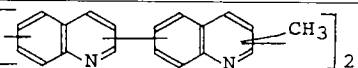
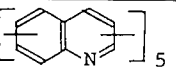
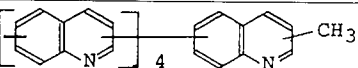
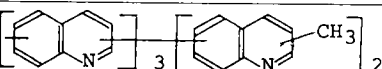
化合物群(c)の  $m/z$  は381-411で、キノリン三量体成分とその誘導体である。主成分は  $m/z=383$ のキノリン三量体で、その他、三量体が水素化された成分アルキル成分が検知された。

化合物群(d)は、 $m/z=510-665$ でキノリン四量体あるいは五量体成分とその誘導体に相当することが分かった。主成分は  $m/z=510$ のキノリン四量体で、その他芳香環が水素化されたり、アルキル化された成分から構成されていた。また、GPCによる分子量分布測定結果によれば、この化合物群にはキノリンの六量体以上の成分も含まれているに相違ないが、高質量数側にこれらの成分に相当する母イオンは観測できなかった。これは、これらの成分がイオン化の際あるいは揮発時の加熱によって分解するためであろう。

このように、キノリン重縮合物中のTHF可溶分はキノリン分子が整数倍で重縮合した成分を主体とし、ベリ型結合成分も含み、分子間あるいは分子内の水素移動による水素化成分と、水素化により生成した脂環部の異性化や開裂に由来する五員環誘導体成分やアルキル置換キノリン重縮合成分から構成されていた。

このような重縮合成分の構成は、他の多環芳香族類の重縮合の場合とほぼ同じであった<sup>8)13)14)</sup>。

Table 1 Results of MS analyses

Fraction	m/z	Example of Compounds Supposed
(a)	129	 Quinoline
	143	 Methylquinoline
(b)	256	 Quinoline Dimer
	260	 Tetrahydroquinolyl quinoline
	270	 Methylquinolyl quinoline
	284	 Methylquinoline Dimer
(c)	383	 Quinoline Trimer
	387	 Tetrahydroquinolyl [Quinoline Dimer]
	389	 Hexahydroquinolyl [Quinoline Dimer]
	397	 Methylquinolyl [Quinoline Dimer]
	411	 Quinolyl [Methylquinoline Dimer]
(d)	510	 Quinoline Tetramer
	514	 Tetrahydroquinolyl [Quinoline Trimer]
	524	 Methylquinolyl [Quinoline Trimer]
	538	 [Methylquinolyl quinoline] Dimer
	637	 Quinoline Pentamer
	651	 Methylquinolyl [Quinoline Tetramer]
	665	 Di [Methylquinolyl] [Quinoline Trimer]

3. 1. 4 重縮合反応過程

これまでの結果から、キノリンの重縮合反応過程を推察すると、Fig. 5 のようになる。

ZrCl<sub>4</sub>がルイス酸としての機能を示すことから、AlCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>などのルイス酸が水分子を配位してブレンシュテッド酸として作用した多環芳香族の重縮合反応機構<sup>15)16)</sup>と同じ機構で進行するとも考えられるが、これらのルイス酸が直接芳香族類を活性化すること<sup>17)18)</sup>や、ZrCl<sub>4</sub>がキノリン分子の窒素を介して錯塩を形成することから<sup>19)</sup>、Fig. 5 のような機構で反応が進行すると思われるのが妥当であろう。すなわち、三宅らも提案しているように<sup>8)</sup>、キノリン・ZrCl<sub>4</sub>錯体の2位あるいは4位を他のキノリン分子がまず攻撃して二量体化が付加的に起き、一部はさらにペリ型に重縮合するであろう。そして、この時点で水素が一部分子間および分子内を移動して芳香環の水素化反応を進行させる。また、脂環部が異性化して五員環誘導成分となる。あるいは開裂してアルキル源となってアルキル置換重縮合成分が生成すると思われる。重縮合成分はさらにZrCl<sub>4</sub>と相互作用して活性化され、一部は水素の分子間あるいは分子内移動や脂環部の解裂反

応を伴いつつ、キノリン分子と結合して重縮合度の高い高分子へ転化して行くと思察される。

3. 2 重縮合物の高温熱処理と高温熱処理物の酸化反応性

3. 2. 1 残留Zrの形態変化と母材炭素のグラファイト化性

キノリン10gに対してZrCl<sub>4</sub>を0.6-8.2gまで変化させ、反応温度400度で2hr反応させて、Zr残留割合の異なる重縮合物を調製した。

キノリン重縮合物の収率、THF不溶分割合と元素分析値をTable 2に示した。

重縮合物収率は60-74%、重縮合物中THF不溶分割合は60-77%、重縮合物中に残留するZrは6-20%、元素分析値の差分(N+O+Cl)は18-39%で、ZrCl<sub>4</sub>添加量を増すほどこれらの値は増加する傾向となった。ZrCl<sub>4</sub>添加量が少量でもキノリンの重縮合反応が進行することや、ZrCl<sub>4</sub>添加量によって残留Zr量が変化することから、添加量によって残留Zr量を制御できることが分かった。

このような重縮合物を750-2,500℃の温度で高温熱処

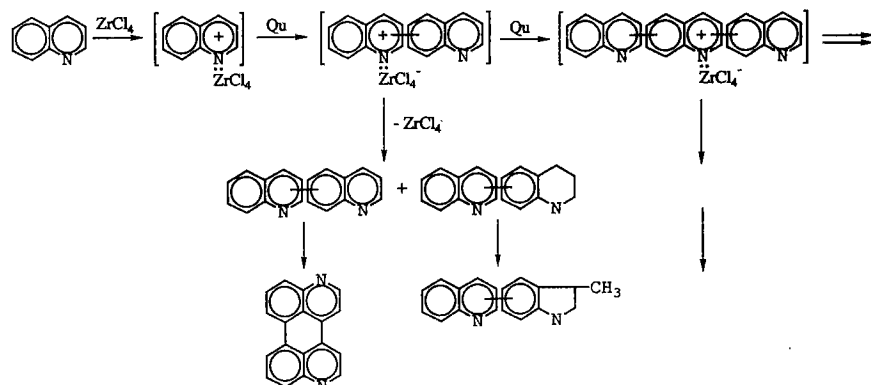


Fig. 5 Supposed polycondensation path of quinoline

Table 2 Yield and elemental analyses of quinoline polymers

Quinoline/ZrCl <sub>4</sub> (g/g)	Yield of Polymers (wt%)	Ratio of THF-insolubles in Polymers (wt%)	Elemental Composition (wt%)			
			H	C	Zr	N+O+Cl
10/0.6	59.4	60.0	4.19	71.64	5.60	18.57
10/2.2	67.2	70.1	3.99	62.13	10.49	23.39
10/3.7	81.8	76.7				
10/8.2	74.2	75.4	3.39	37.90	20.28	38.43

Table 3 Elemental analyses of carbonized products derived from quinoline polymers

Qu/ ZrCl <sub>4</sub>	Heat Treatment Temperature (°C)																				
	750					1000					1500				2000				2500		
	C	Zr	N	O	H	C	Zr	N	O	H	C	Zr	N	O	H	C	Zr	N	O	C	Zr
10/0.6	76.85	8.15	6.70	6.90	1.40	80.42	11.85	3.32	4.17	0.42	82.22	12.88	0.96	3.84	0.10	88.70	11.20	0.10	-	88.92	11.08
10/2.2	65.66	14.15	18.88*	1.31		71.78	16.42	11.34*	0.46		74.10	15.79	10.01*	0.10	77.64	17.74	4.62*		80.68	19.32	
10/8.2	53.15	20.03	4.26	21.10	1.46	62.90	21.05	2.17	13.36	0.52	62.49	24.75	1.39	11.29	0.10	74.60	23.20	0.29	1.91	70.89	29.11

\* : (N+O)

(wt%)

理してみた。

Table 3に、高温熱処理物の元素分析値を示した。

750℃、1,000℃熱処理物では6.7-4.3%、3.3-2.2%の窒素を含有し、1,500℃熱処理物でも約1%の窒素を含んでいる。

1,500℃以下の熱処理では、炭素体骨格分子中に熱的に安定な形で窒素が残ることを確認した<sup>4)~8)</sup>。

Fig. 6にZr残留割合が少ない場合と多い場合の重縮合物の熱処理温度にともなうX線回折図の変化を示した。

400℃で調製した重縮合物中には、すでにZrO<sub>2</sub>微結晶の存在が検知されるので、添加したZrCl<sub>4</sub>が置換用窒素

ガス中の微量の水分や酸素と反応して酸化物として残留すると思われる。

熱処理温度を増すとともに炭素のグラファイト構造とZrO<sub>2</sub>の微結晶構造が発達し、1,500℃の熱処理ではZr残留割合の高い重縮合物においてZrCの回折ピークより若干高角度側へシフトしたピークが観測された。これらのピークは帰属できていないが、元素分析結果とZrCの回折パターン類似性からZrCの前駆体と推察している。さらに熱処理温度を上げると、急激な炭素のグラファイト構造の発達とともにZrO<sub>2</sub>結晶が消失してZrC結晶の発達が認められた。

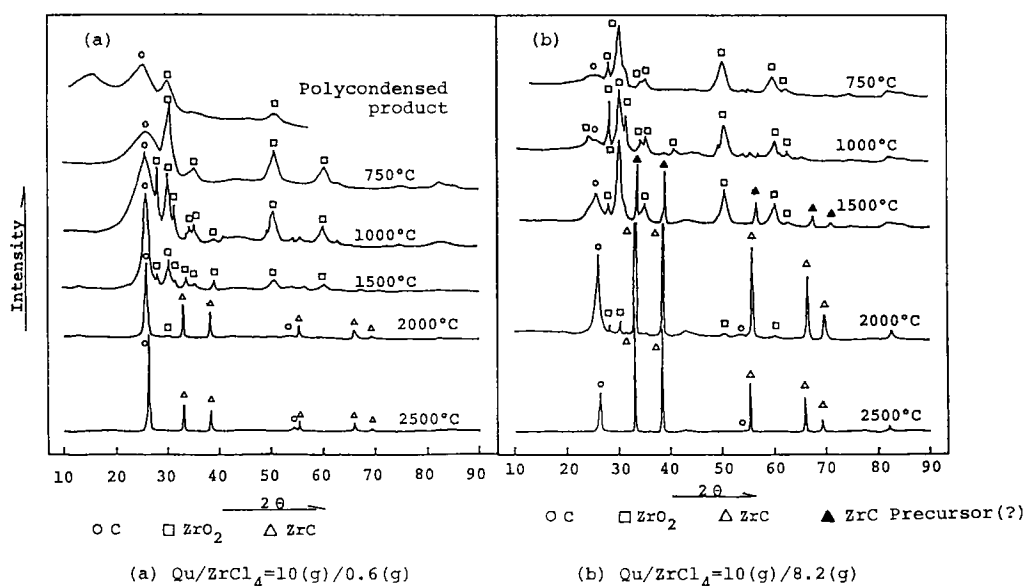


Fig. 6 Changes of X-ray diffraction of carbonized products with heat treatment temperatures

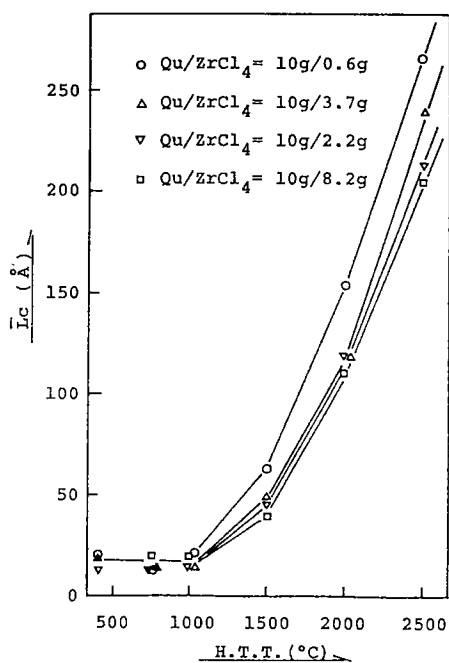


Fig. 7 Changes for Lc of carbonized products with heat treatment temperatures

ZrCl<sub>4</sub>はキノリン分子の窒素を介して錯体を形成するのでZrNの形成で予測していたが、窒素化物の存在は認められなかった。

1,500℃までの熱処理温度では炭素母材中にZrO<sub>2</sub>微結晶の分散したZrO<sub>2</sub>・C複合体が、2,000℃以上の熱処理温度では炭素(グラファイト)母材中にZrC微結晶の分散したZrC・C複合体が調製されることが分かった。

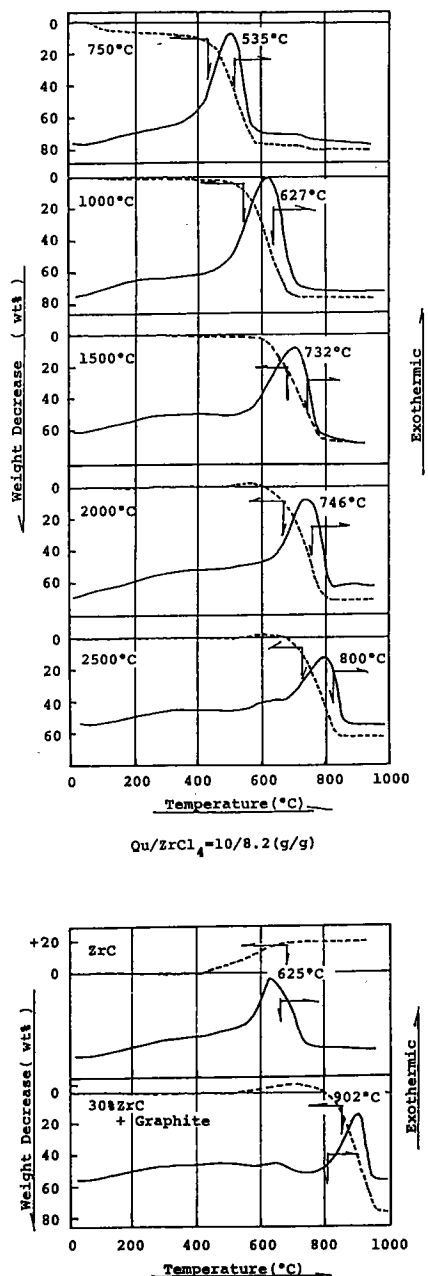
一方、母材炭素のグラファイト化性をみると、Fig. 7に示すように、グラファイト構造c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)は、熱処理温度の増加とともに1,000℃までは若干減少する傾向を示し、1,500℃以上では急激に増加した。脱窒素後の炭素骨格がどのように埋め合わされるかは不明であるが、キノリンを原料としてもグラファイト構造の発達した炭素を調製できることが明らかになった。しかし、重縮合促進剤の使用量(残留するZrO<sub>2</sub>量)によって重縮合熱処理物のLcの発達が異なっており、促進剤使用量の少ない場合ほどグラファイト構造の発達する傾向が認められた。ZrO<sub>2</sub>にはグラファイト化を促進させる作用はないと報告されているので<sup>20)</sup>、この原因は重縮合時の炭素前駆体生成段階にあると推察される。

すなわち、重合促進剤の使用量を増すほど重縮合反応が急激に進行するために重縮合段階で生成する炭素前駆体芳香族平面分子の配向が阻害され、高温熱処理した場合のグラファイト構造の発達に影響を与えたと推測される。

### 3. 2. 2 高温熱処理物の酸化反応性

高温熱処理によって調製した粉末状炭素複合体の反応性として、空気中における酸化反応を検討した。

Fig. 8 に、キノリン/ZrCl<sub>4</sub>=10/8.2 (g/g) の条件



Measuring condition : Heating Rate 10°C/min, Atmosphere Air, Sample powder (5-8mg)

Fig. 8 TG and DTA oxidation curves of carbonized products

下で調製したキノリン重縮合物の高温熱処理物、市販品特級ZrCおよび市販品グラファイト(スペクトル測定用)に30%ZrCを混合したもの(以下混合物という)の示差熱天秤酸化曲線を示した。

粉体状ZrCは約410°Cから酸化による重量増加を示し、625°Cに酸化発熱ピークを与えた。30%ZrC混合グラファイト粉体は520°C近辺から重量変化が始まり、625°Cと902°Cに酸化発熱ピークを与えた。625°Cの発熱ピークはZrCの、902°Cの発熱ピークはグラファイトの酸化発熱ピークで、混合物では混合成分が各々独自の酸化発熱ピークを示すことを確認した。

一方、2,500°C熱処理物の示差熱天秤酸化曲線は、625°CのZrCに帰属される酸化発熱ピークと約800°Cの炭素に帰属される発熱ピークを示しており、これはグラファイト粉末とZrC粉末の混合物の示差熱天秤酸化曲線と同じ様相を示している。本研究のように調製したZrCと炭素の複合体の酸化反応性は、ZrCと炭素の物理的な混合体と概ね同じと考えられ、酸化反応性に対する複合化の効果は殆どないと判断された。

Fig. 9 には、重合促進剤使用量を変えて調製した高温熱処理物の最大酸化発熱ピーク温度(T<sub>max</sub>)ならびに重量減量開始温度(T<sub>sg</sub>)と熱処理温度との関係を整理して示した。

ZrO<sub>2</sub>と炭素の複合体を形成している750°Cから1,500°Cまでの熱処理物では、熱処理温度を増すほど母材炭素の発熱ピークは高温側へシフトし、ZrCと炭素の複合体を

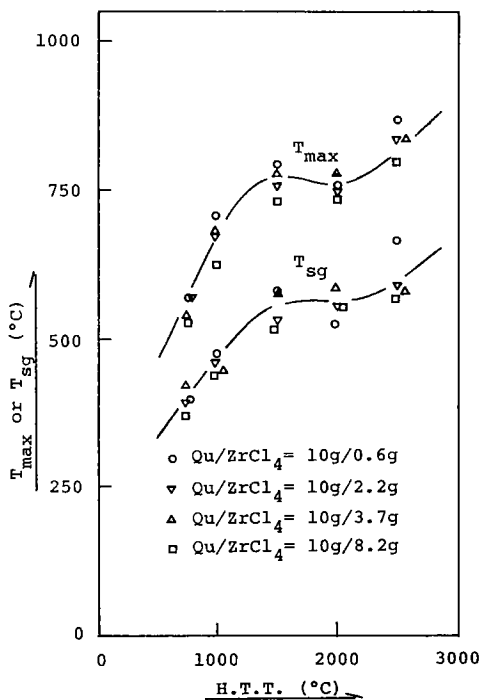


Fig. 9 Relation between T<sub>max</sub> or T<sub>sg</sub> of TG/DTA oxidation curves of carbonized products and heat treatment temperatures

形成している2,000℃熱処理物では1,500℃熱処理物と同等あるいはより低温度側に母材炭素の発熱ピークを与え、2,500℃熱処理物では母材炭素の発熱ピークは高温度側へ大きくシフトした。

最大発熱ピークの高温度側へのシフトは、熱処理物母材炭素の酸化反応性の低下を意味している。

母材炭素の酸化反応性は、熱処理温度の増加によるグラファイト化構造の発達とともに低下すると予測され、熱処理温度2,000℃を超えてからのTmax, Tsgの増加は、このことを反映しているのであろう。しかし、2,000℃熱処理物よりもグラファイト構造の発達していない1,500℃熱処理物のTmax, Tsgが同等あるいは高い値を示す理由は、1,500℃熱処理物がZrO<sub>2</sub>との複合体を形成しているためであろう。750℃から1,500℃までの急激なTmax, Tsgの増加は熱処理温度の上昇による炭素構造の変化に主に起因するのであろうが、この複合化の影響も考えられる。

#### 4. ま と め

ZrCl<sub>4</sub>を炭素化促進剤としてキノリンの重縮合反応を試み、重縮合反応径路を検討するとともに、Zrを残留させたキノリン重縮合物調製して高温熱処理を行い、残留するZrの形態変化と生成炭素のグラファイト化性ならびに生成粉末状炭素複合体の酸化反応性を検討した。

1) キノリンの重縮合反応は、キノリン分子がZrCl<sub>4</sub>との間で錯体を形成することによって活性化され、キノリン分子を付加的に、整数倍で多量化して行く反応である。この付加重縮合の際に、水素が分子間あるいは分子内で転移し、生成脂環部の異性化や一部開裂をも伴って、全体的には高分子化合物へ転化して行く反応と考えられた。

2) 添加したZrCl<sub>4</sub>は重縮合反応段階でZrO<sub>2</sub>として残留し、1,500℃までの熱処理では熱処理物中で結晶構造の発達したZrO<sub>2</sub>に転化してZrO<sub>2</sub>・炭素複合体を形成し、2,000℃以上の熱処理では熱処理物中でZrCに転化してZrC・炭素複合体を与えた。

3) 熱処理物中の窒素含量は熱処理温度の増加とともに減少し、1500℃以上の熱処理温度ではグラファイト構造の急激に発達した炭素へ転化した。

4) 2,000℃以上で生成するZrC・炭素複合体の酸化反応性は複合体構成成分の単純混合体と類似した挙動を示し、複合化の効果は殆どないと判断された。母材炭素の酸化反応性は熱処理温度の上昇によるグラファイト構造の発達とともに低下した。

5) 1,500℃以下で生成するZrO<sub>2</sub>・炭素複合体の母材炭素の酸化反応性は、1,500℃熱処理物以外は2,000℃以上で生成するZrC・炭素複合体のそれよりも高いが、熱処理温度の上昇とともに低下した。ZrO<sub>2</sub>との複合化の影

響が示唆された。

#### 文 献

- Morita M., Hirosawa H., Takeda S. and Ouchi K., *Fuel*, **58**, 269 (1979)
- 広沢邦男, 森田幹雄, *石油誌*, **30**, 36 (1987)
- Isaacs L. G., *Carbon*, **8**, 1 (1970)
- Otani S., Watanabe S., Ogino H., Iijima K. and Koitabashi T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3710 (1972)
- Mochida I., Inoue S., Maeda K. and Takesita K., *Carbon*, **15**, 9 (1977)
- Mochida I., Ando T., Maeda K. and Takesita K., *Carbon*, **16**, 453 (1978)
- 大谷朝男, *炭素*, **132**, 32 (1988)
- 三宅幹夫, 島谷智彦, 野村正勝, *燃協誌*, **68**, 461 (1989)
- 森田幹雄, 広沢邦男, 特許1778717号
- Morita M., Hirosawa K., Sato T. and Ouchi K., *J. Japan Petrol. Inst.*, **23**, 59 (1980)
- 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, 炭素繊維, (近代編集社), p.701 (1983)
- 森田幹雄, 広沢邦男, *日化誌*, **1976**, 1259
- Lewis I. C., *Carbon*, **18**, 191 (1980)
- Mochida I., Shimizu K., Korai Y., Sakai Y., Fujiyama S., Tushima H. and Hono T., *Carbon*, **30**, 55 (1992)
- Salim S. S. and Bell A. T., *Fuel*, **63**, 469 (1984)
- Mochida I., Nakamura E., Maeda K. and Takesita K., *Carbon*, **14**, 123 (1976)
- Perkampus H. H. and Kranz T., *Z. Phys. Chem., N. F.*, **34**, 213 (1962)
- Morita M., Hirosawa K. and Sato T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 1256 (1977)
- キノリンにZrCl<sub>4</sub>を加えると発熱して、固形物を形成する。この固形物のIRスペクトルは1400-1600 cm<sup>-1</sup>にZr-Nの結合形成 (Agarwar R. K., Tyagi B. S., Srivastava A. K., *Thermochimica Acta.*, **61**, 241 (1983) に基づく新たな強い吸収帯が発現することを確認している。
- 石川忠夫, 釣 三郎, 水谷保男, 吉沢四郎, *炭素*, **7**, No.42 (1966)

# IV族ハロゲン化合物を用いた芳香族類の炭素化 (IV)\*1

## — ゲルマニウム・炭素複合体の潤滑性 —

(キーワード: アントラセン, 四ヨウ化ゲルマニウム, 重縮合, 炭素複合体, 潤滑性)

高橋 富樹\*2, 広沢 邦男\*2, 森田 幹雄\*2, 梅田 一徳\*3

### 1. 緒 言

芳香族類の液相炭素化段階において, IV族ハロゲン化合物を炭素化促進剤として使用すると同時に生成重縮合物中に積極的に残留させ, 次段の高温熱処理によってIV族化合物を分散させた炭素複合体を調製する方法と生成炭素複合体の性状について検討している<sup>1)~3)</sup>。

この検討過程で, 特にGeハロゲン化合物を用いた場合の炭化物が, 簡単に擦り潰すことができるような軟質性であることを観察した。すなわち, 固体潤滑剤としての利用の可能性が考えられた。層状構造を持つグラファイトは固体潤滑剤としての機能をもつが<sup>4)</sup>, 層構造のあまり発達していない炭素体においても複合化によってその潤滑性を向上できる可能性がある。

本研究では, 純炭素の調製が可能なアントラセンを原料とし,  $\text{GeI}_4$ を炭素化促進剤として調製したGe・炭素複合体の潤滑性を検討した。

### 2. 実 験

#### 2. 1 試 薬

使用した試薬の純度は下記のとおりである。

アントラセン (An)                      キシダ化学   特級品  
四ヨウ化ゲルマニウム ( $\text{GeI}_4$ )   キシダ化学   98%

#### 2. 2 重縮合反応装置と反応方法

重縮合反応には前報<sup>3)</sup>と同じガラス反応器を使用した。

反応器に所定量の原料アントラセンと炭素化促進剤 $\text{GeI}_4$ を入れて, 20ml/minの窒素ガスをバブリングさせながら, 4℃/minの昇温速度でまず250℃まで昇温して1時間加熱し, その後さらに4℃/minの昇温速度で400℃まで昇温して1時間反応させた。反応後徐冷しながら過剰の窒素ガスを流して未反応物を流出させ, 反応器中の残留物を重縮合物として回収して, 炭化原料とした。

#### 2. 3 高温熱処理装置と熱処理法

重縮合物の高温熱処理装置と熱処理方法は前報<sup>3)</sup>と同じである。ただし, 2500℃, 3000℃での熱処理時間は30分とした。

#### 2. 4 熱処理物の性状分析法

熱処理温度による母材炭素のグラファイト構造の発達と残留したGeの形態変化をX-線回折により, さらにGe残留量を蛍光X-線分析法により定量した。

一方, 高温熱処理物質の潤滑性はJIS-K7218Aに準拠してオリエンテック社製EFM-3型摩擦摩耗試験機を使用して摩擦係数の測定によって評価した。すなわち, S45C製の, 内径14mm, 外径18mmの円筒状試験片と外径25mmの円板試験片上に, 鹿皮上に分散させて置いた粉末状試料(熱処理物)を擦りつけて塗布し, 210mm/secの周速で回転させながら, 5分毎に5kgfの荷重を加えた場合の抗力を膜破壊が起きるまで測定して, 荷重と抗力の関係から摩擦係数を算出した。測定雰囲気は室温, 大気湿度約50%であった。

### 3. 実験結果と考察

#### 3. 1 残留 $\text{GeI}_4$ の形態変化と母材炭素のグラファイト化性

Fig. 1に, AN重縮合物炭化物のX-線回折図の熱処理温度による変化を一例として示した。

回折図中○印は元素状Geの, △印は $\text{GeO}_2$ の回折ピークであるが, 400℃重縮合物中にはGeとともに $\text{GeO}_2$ が残留していることが確認された。熱処理温度750℃以上では $\text{GeO}_2$ ピークは消失し, Geのピークは一層明確に観測されたが, 2000℃以上ではGeのピークは検知できなくなった。一方, 母材炭素に相当する回折ピークは熱処理温度の上昇とともにシャープになり, グラファイト構造の発達した炭素に転化することが分かった。すなわち, 転化した $\text{GeI}_4$ の一部は縮重合反応段階で窒素ガス中の酸素あるいは水蒸気と反応して $\text{GeO}_2$ となり, 他部 $\text{GeI}_4$ は分解してあるいは生成した $\text{GeO}_2$ が還元されてGeとして重縮合物中に残留し, 1500℃までの熱処理温度ではGeと炭素の複合体を形成する。しかし, 1500℃以上では

\*1 日本エネルギー学会誌, Vol.73, No.11(1994) pp.1013~1015より転載(日本エネルギー学会より転載許可)

\*2 低温生物化学部

\*3 機械技術研究所



Geが揮発してしまうため、炭化物中にはほとんどGeは残留せず炭素単身体となってしまうことが分かった。

### 3. 2 Ge・炭素複合体の潤滑性

An量に対して炭素化促進剤GeI<sub>4</sub>量を変えてAn重縮合物を調製し、生成重縮合体の高温熱処理によって残留Ge量とグラファイト構造の異なる炭素複合体を得た。そして、これら複合体の潤滑性を測定した。

炭素複合体のGe残留量, Lc (グラファイト構造の発

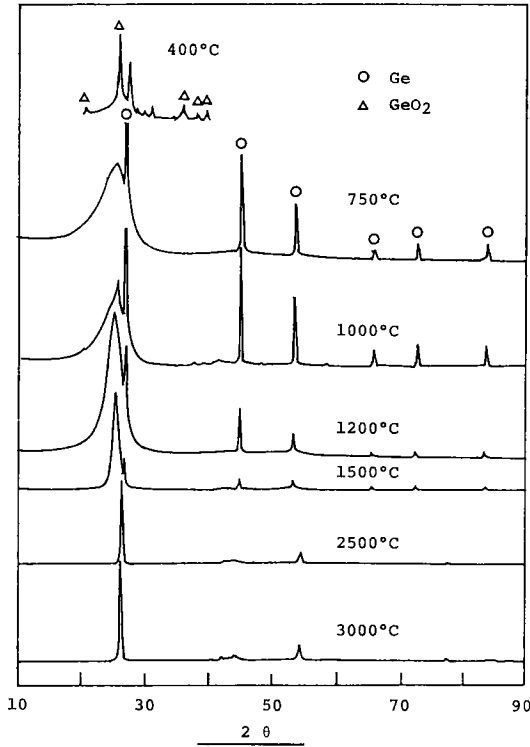


Fig. 1 Changes for X-ray diffraction of Anthracene polycondensed product with Heat treatment temperatures

達の程度), 摩擦係数の測定結果を市販品グラファイト(固体潤滑材, スペクトル用)の測定量とともにTable 1に示した。

同じ熱処理温度で比較すると, 炭素化促進剤として使用したGeI<sub>4</sub>量によって母材炭素のグラファイト化性が異なることが分かる。しかし, 熱処理温度が高くグラファイト構造の発達とともに, 耐荷重性が増し, 摩擦係数は小さな値を示した。調製された炭素複合体は潤滑性の富んだものであることが確認された。

また, 1200°Cあるいは1500°Cでの熱処理物でもグラファイトと同等の摩擦係数や耐荷重性を示すものもあり, 3000°Cといった超高温での熱処理過程を経ることなく潤滑性に富んだ炭素体を得ることができることも分かった。

また, 残留Ge量の潤滑性に対する効果を1500°C熱処理炭素複合体で比較してみると, 残留Ge量はEx.No37 < Ex.No68 < Ex.No53であるのに対して, 摩擦係数もこの順序で小さく, 残留Ge量の増加とともに潤滑性に富む傾向となった。ただし, Lcの値も残留Ge量の増加とともに増しているため, 母材炭素の層状構造の発達が発達性へ寄与しているとも考えられる。しかし, ZrCl<sub>4</sub>を炭素化促進材として誘導されたZrO<sub>2</sub>/CやZrC/C複合体<sup>3)</sup>は, グラファイトのような潤滑性を示さないため, Geとの複合化の寄与が大きいと推察している。

## 4. ま と め

GeI<sub>4</sub>を炭素化促進剤としたアントラセン重縮合体を高温熱処理してGe・炭素複合体を調製し, 潤滑性を検討した。1500°CまではGe・炭素複合体を形成するが, それ以上の温度ではGeが揮発性であるために炭素単身体となる。

熱処理温度の上昇による母材炭素の層構造の発達と

Table 1 Changes for Friction factor of Ge/C composites with Heat treatment temperatures and Ge content

Ex. No	Sample/MX <sub>4</sub> (g/g)	H. T. T (°C)	Ge Cont (%)	Lc (Å)	μ (Friction factor)				
					Load Pressure (kgf)				
					5	10	15	20	25
37	An/GeI <sub>4</sub> 30/13	700	0.7	21.6	0.312				
		1500	0.6	66.0	0.200	0.190			
		2500	Tr	985	0.160	0.130	0.130	0.150	0.136
		3000		>1000	0.150	0.138		0.127	
53	An/GeI <sub>4</sub> 11/16	1200	6.4	39.7	0.160	0.148	0.153		
		1500	5.6	128	0.170	0.120	0.120	0.140	
		2500	Tr	>1000	0.200	0.125	0.146		
		3000		>1000	0.200	0.162			
68	An/GeI <sub>4</sub> 20/50	1500	4.2	111	0.170	0.160			
		2500	Tr	582	0.208	0.145	0.153	0.180	0.264
		3000		894	0.180	0.130	0.120	0.133	0.192
Graphite (spectrum)				>1000	0.120	0.130	0.140		
Graphite (Lubricant)				>1000	0.222	0.140	0.126	0.150	

An: Anthracene

もに炭素体の潤滑性は増した。しかし、1200~1500℃で調製されたGe・炭素複合体は層構造があまり発達していないにも拘らずグラファイトに匹敵する潤滑性を持つことが確認され、Geとの複合化の効果が考えられた。

## 文 献

- 1) Morita M., Hirosawa H., Takeda S. and Ouchi K., *Fuel*, **58**, 269 (1979)
- 2) 広沢邦男, 森田幹雄, *石油誌*, **30**, 36 (1987)
- 3) 高橋富樹, 広沢邦男, 日野雅夫, 森田幹雄, 蒲生真一, 武田新一, 竹野昇, *日エネ誌*, **73**, (809), 831 (1994)
- 4) 松永正久, 監修「固体潤滑ハンドブック」, (幸書房), p.68 (1978)

---

# 北海道工業技術研究所報告

第65号

平成 8 年 1 月

発行 工業技術院北海道工業技術研究所

〒062 札幌市豊平区月寒東 2 条17丁目 2 番 1 号

☎ 011(857)8400(ダイヤルイン)

FAX 011(857)8900

---

