

京都大学	博士（工学）	氏名	Ren Jie
論文題目	Development of depolymerization methods of carbonaceous resources utilizing reduction reactions by formic acid (ギ酸による穏和な還元反応を利用した炭素資源の低分子化法の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、炭素資源を燃料用途のみならず、炭素材料や化成品の原料として有効利用できるよう、穏和な条件で炭素資源を低分子化する方法を開発する研究をまとめたもので、序論と本文4章、結論より成っている。</p> <p>序論では、従来の石炭の低分子化法が水素、溶剤の存在下でなおかつ高温高压という過酷な条件を必要とするために、エネルギーコストが高いという現状の問題点を指摘した上で、穏和な条件で水素ラジカルを供給できるギ酸を石炭やバイオマスの低分子化のために利用することを初めて提案し、この方法により、従来法よりはるかに穏和な条件で石炭およびバイオマスを低分子化する技術を開発することが本論文の主目的であることを明確にしている。</p> <p>第一章では、従来の石炭低分子化法とは異なる視点を提起し、石炭に元来存在するラジカルをギ酸由来の水素ラジカルで安定化することにより、加熱にともなう石炭の低分子量成分の高分子化を抑制し、低分子量成分収率を高く保つことを目指している。実際に60℃、0.1 MPaという穏和な条件で、石炭をギ酸水溶液あるいはギ酸蒸気で処理することにより、わずかなギ酸の消費で石炭の加熱時の高分子化を抑制し、石炭の元素組成をほぼ変えることなく、劣質炭や風化した粘結炭の熱可塑性とコークス化性を改善できることを明らかにしている。60℃、2時間のギ酸蒸気処理を行った結果、処理後の劣質炭から作製したコークスの間接引張強度は原炭から作製したコークスの5～6倍となり、処理後の風化炭から作製したコークスの間接引張強度は原炭から作製したコークスとほぼ同程度に回復することを示している。</p> <p>第二章では、数が限られている石炭元来のラジカルを安定化するだけでは、石炭の低分子化の効果に限界があるという問題を解決するために、空気中の酸素を用いた低温酸化反応による石炭分子の化学結合の切断と、ギ酸からの水素ラジカル供与によるラジカル安定化を組み合わせた方法を新たに提案し、穏和な条件で石炭のさらなる低分子化が可能であることを示すとともに、その反応経路を解明している。90℃、0.1 MPaの穏和な条件で、溶剤抽出法で定量した処理炭の低分子量成分の割合は原炭低分子量成分基準の29%にも増加したことを示している。また、酸素雰囲気での処理であるにも拘わらず、処理炭の含酸素官能基が除去され、酸素含有率がむしろ減少することを明らかにしている。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	Ren Jie
<p>第三章では、水素ラジカル源であるギ酸蒸気の分圧を飽和蒸気圧以上には高くできず上限が存在する問題を解決するために、ギ酸と水素を同時に供給することで、水素ラジカル源の濃度を高める方法、すなわち、ギ酸を経由して水素から水素ラジカルを供給する方法を提案している。高水素ラジカル濃度とギ酸の影響で、熱分解や水素と石炭の反応が全く起きない 110 °C 程度、0.1 MPa の穏和な条件にも拘わらず、石炭の C—O 結合がこの処理によって切断できること、また、生じた石炭ラジカルを安定化することで、石炭をさらに低分子化できることを示している。処理炭の熱可塑性が、原炭の熱可塑性と比べて、顕著に向上し、溶剤抽出法で定量した処理炭の低分子量成分の割合は原炭の低分子量成分の 44 % にも増加したことを明らかにしている。また、主な水素ラジカル源はギ酸を経由して石炭と反応する水素ガスであることを確認し、ギ酸より安価な水素を主な水素ラジカル源として利用することで、処理コストと処理時の CO<sub>2</sub> の排出量をさらに削減できることを明らかにしている。</p> <p>第四章では、第三章で提案したギ酸と水素を用いた低分子化法の低品位炭やバイオマス（リグニン）への適用性を検証している。高品位炭である瀝青炭にギ酸/水素処理を適用し、110 °C 程度、0.1 MPa の条件で石炭中の酸素を除去し、熱可塑性を改善するとともに、低分子化を果たしている。低品位炭である褐炭に対し、O—H 基が除去できる 350 °C の窒素前処理を施した後に、110 °C のギ酸/水素処理を施すことで、石炭中の C—O 結合等の含酸素官能基をさらに除去することができ、ガス化速度を向上させられるといった低分子化効果を明らかにしている。また、バイオマスであるリグニンに対し、ギ酸/水素処理を適用すると、250 °C 程度、0.1 MPa の条件で、リグニンの含酸素官能基の除去、ベンゼン、トルエン、キシレンとメタンの生成促進などの低分子化効果が現れることを見出ししている。</p> <p>最後に結論では、本研究で得られた成果を整理し、ギ酸を利用した石炭やバイオマスの新規低分子化法が炭素資源のさらなる有効利用法の開発に貢献できる可能性を述べている。</p>			

氏名

Ren Jie

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、炭素資源を燃料用途のみならず、炭素材料や化成品の原料として有効利用できるよう、ギ酸を用いた穏和な条件で炭素資源を低分子化する方法を開発する研究をまとめたものであり。以下の成果を得ているものである。

1. 60 °C、0.1 MPa の穏和な条件でギ酸水溶液あるいはギ酸蒸気で処理することで、わずかなギ酸消費量で、石炭の元来ラジカルをギ酸由来の水素ラジカルで安定化し、加熱にともなう石炭の低分子量成分の高分子化を抑制し、処理後の劣質炭や風化炭の熱可塑性が明らかに改善し、処理炭から作製したコークスの引張強度を顕著に増大させた。
2. 空气中酸素との低温酸化反応による石炭分子の結合の切断反応と、ギ酸からの水素ラジカル供与によるラジカル安定化反応を組み合わせた方法を新たに提案することで、石炭元来のラジカル数が限られている制限を克服し、90 °C、0.1 MPa の穏和な条件で石炭の熱可塑性を大幅に改善し、石炭の低分子量物質を増加させた。
3. ギ酸と水素を同時に供給することで、水素ラジカル源の濃度を高める方法を提案した。熱分解や水素と石炭の反応が全く起きない 110 °C程度、0.1 MPa の穏和な条件にも拘わらず石炭の C—O 結合が切断でき、石炭の低分子量成分は原炭の低分子量成分よりもさらに増加することを示した。また、主な水素ラジカル源はギ酸を経由して石炭と反応する水素であることを確認し、ギ酸より安価な水素を主な水素ラジカル源として利用することで、処理コストをさらに削減できることを明らかにした。
4. ギ酸と水素を用いた低分子化法の様々な炭素資源への適用性を検証し、適切な条件設定や前処理によって、提案した処理法が低品位石炭やバイオマスの低分子化にも有効であることを明らかにした。本処理法が低品位炭素資源を穏和な条件で低分子化することができ、付加価値を向上させられる可能性を示した。

本論文では、穏和な条件で炭素資源へ水素ラジカルを供給できるギ酸を還元剤や触媒として初めて採用し、ラジカル反応制御による従来の炭素資源の低分子法と比べて遥かに穏和な条件で実施可能な新規な炭素資源の低分子化法を提案し、その有効性と汎用性を明らかにしたという点で、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 5 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第 14 条 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、(2024 年 3 月 31 日までの間) 当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。