

氏 名	ナコーン ウォラスワンナラク Nakorn Worasuwanarak
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2245 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 化 学 工 学 専 攻
学位論文題目	Study on the Mechanism of Oxidation at Low Temperature and the Effects of the Oxidation on the Carbonization Behavior of Coal and Phenolic Resin (石炭とフェノール樹脂の低温における酸化機構と酸化がそれらの炭素化学動に及ぼす影響)
論文調査委員	(主 査) 教 授 三 浦 孝 一 教 授 田 中 一 義 教 授 前 一 廣

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、石炭とフェノール樹脂の 350℃ 以下での酸素による酸化の機構の検討と、低温での酸化処理が石炭とフェノール樹脂の高温での炭素化に及ぼす影響を実験的に検討するとともに、酸化前処理によってフェノール樹脂由来の活性炭素繊維の収率を大幅に向上する方法を提案したもので、6 章よりなっている。

第 1 章は序論で、石炭の低温酸化の機構解明の必要性和重要性、酸化前処理が炭素化に及ぼす影響に関する研究の現況について述べている。特に、酸化機構解明の手段としての *in situ* FTIR 法の可能性についての近年の進展を要領よくまとめている。その後、本研究の目的を述べている。

第 2 章では、3 種類の石炭の 350℃ 以下における酸素による酸化の機構を、重量変化、質量分析計を用いた詳細な生成ガスの分析、*in situ* FTIR 法による含酸素官能基の追跡、ならびに $^{18}\text{O}_2$ を用いたステップ応答酸化実験などを通じて詳細に検討し、酸化に伴い石炭に取り込まれる酸素量の連続的な測定、生成する含酸素官能基の半定量的な同定、ならびに、石炭に取り込まれた酸素と気相酸素が CO 、 CO_2 の生成に果たす役割の解明に成功している。これらの結果から、石炭の酸化反応は石炭に含まれる脂肪族官能基、脂肪族鎖がアルデヒド、カルボキシル基、エステル、酸無水物へと変化する過程であることを明らかにした。

第 3 章では、低温における酸化処理が石炭の 900℃ 程度の炭素化に及ぼす影響を詳細に検討している。すなわち、350℃ 以下の温度で 3 種類の石炭から酸化の程度の異なる試料を調製し、それらを 900℃ まで昇温・炭素化した際の石炭の変化を、重量変化、質量分析計を用いた詳細な生成ガスの分析、*in situ* FTIR 法による含酸素官能基の追跡、XRD による炭素化合物の分析、ならびに分子プローブ法による炭素化合物の細孔径分布の測定などを通じて詳細に検討している。その結果、適度の酸化前処理によって炭素化合物の収率が大幅に向上することを明らかにするとともに、それが低温での酸化処理によって導入された含酸素官能基が架橋剤として働らくことによってもたらされることを明らかにした。

第 4 章では、8 種類の石炭と 1 種類の酸化処理炭の炭素化の挙動を炭素化時に生成するメタンと水素に注目して検討した。まず、3 つの異なる昇温速度で測定したメタンと水素の生成速度からそれらの生成反応の活性化エネルギー E の分布 $f(E)$ と頻度因子の分布 $k_0(E)$ を決定している。その結果、 $f(E)$ の形状は石炭の種類によって大きく異なり、粘結性を示す石炭の $f(E)$ はより小さな E にピークをもつシャープな分布をとることを見出した。また、 $k_0(E)$ と E の間にはいわゆる「補償効果」が成立することを明らかにした。これらの結果から、メタンと水素を生成する反応が石炭の炭素化と密接に関係することを明らかにした。

第 5 章では、酸化前処理が炭素材の炭素化収率の増加に有効であることに注目し、フェノール樹脂を炭化、賦活して得られる活性炭素繊維の収率の向上を検討した。その結果、250～270℃ で収率が 1.06 程度になるように酸化前処理することによって、フェノール樹脂から製造される活性炭素繊維の収率を 10% 以上も向上させることに成功している。さらに、収率が

向上する機構についても詳細な検討を加えている。このとき、製造される活性炭素繊維単位質量当たりの比表面積、細孔径分布は未処理の場合とほとんど同じであることから、本法は実用上非常に有益であると考えられた。

第6章は結論で、本研究で得られた成果を整理するとともに、この分野の今後の研究の方向性について触れている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、石炭とフェノール樹脂の350℃以下での酸素による酸化の機構の検討と、酸化処理が石炭とフェノール樹脂の炭素化に及ぼす影響を実験的に検討するとともに、酸化前処理によってフェノール樹脂由来の活性炭素繊維の収率を大幅に向上する方法を提案したもので、得られた成果は次の通りである。

1. 350℃以下における3種類の石炭の酸素による酸化の機構を、重量変化、質量分析計を用いた詳細な生成ガスの分析、*in situ* FTIR法による含酸素官能基の追跡、ならびに $^{18}\text{O}_2$ を用いたステップ応答酸化実験などを通じて詳細に検討、石炭の酸化反応は石炭に含まれる脂肪族官能基、脂肪族鎖がアルデヒド、カルボキシル基、エステル、酸無水物へと変化する過程であることを明らかにした。
2. 350℃以下の温度で3種類の石炭から酸化の程度の異なる試料を調製し、それらを900℃まで昇温・炭素化した際の石炭の変化を、重量変化、質量分析計を用いた詳細な生成ガスの分析、*in situ* FTIR法による含酸素官能基の追跡、XRDによる炭素化物の分析、ならびに分子プローブ法による炭素化物の細孔径分布などを詳細に測定し、低温における酸化が石炭の炭素化に及ぼす影響を明らかにした。
3. 8種類の石炭と1種類の酸化処理炭の炭素化の挙動を炭素化時に生成するメタンと水素に注目して検討し、それらの生成反応の活性化エネルギーが石炭の炭素化の機構と密接に関係することを明らかにした。
4. 酸化前処理が炭素材の炭素化収率の増加に有効であることに注目し、フェノール樹脂を250～270℃で酸化前処理することによって、フェノール樹脂から製造される活性炭素繊維の収率を10%以上も向上させることに成功した。

以上要するに、本論文は石炭とフェノール樹脂の低温での酸化機構を解明し、酸化処理が石炭とフェノール樹脂の炭素化に及ぼす影響を明らかにするとともに、酸化前処理によってフェノール樹脂由来の活性炭素繊維の収率を大幅に向上する方法を提案したもので、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、平成15年1月27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、合格と認めた。