



# ラマン分光と水素生成速度解析を利用した 石炭の炭素化挙動の検討

中川 浩行\*・蘆田 隆一\*・熊田 健司\*・三浦 孝一\*・松平 寛司\*<sup>2</sup>・宮川 一也\*<sup>3</sup>

Examination of the Carbonization Behavior of Coals by Using Raman Spectroscopy and Kinetic Analysis of Hydrogen Formation

Hiroyuki NAKAGAWA, Ryuichi ASHIDA, Kenji KUMATA, Kouichi MIURA, Kanji MATSUDAIRA and Kazuya MIYAGAWA

**Synopsis** : Caking coals, which are main raw materials of metallurgical coke, are carbonized through softening, melting, and subsequent resolidification by heat treatment. The carbonization process after resolidification is poorly understood because of the difficulty of the analysis of the solid amorphous carbons, although it is recognized that the carbonization process affects significantly the strength of coke. In this study, the carbonization process was examined from two aspects: one is the analysis of the hydrogen formation rate during carbonization and the other is the examination of the carbonized coke by the Laser Raman spectroscopy. Formation rate of H<sub>2</sub> was analyzed by using the so-called distributed activation energy model to obtain the distribution of activation energy for the hydrogen formation reactions. It was found that the peak activation energy decreased with the increase of the caking property of coal, indicating that the formation of hydrogen is closely related to the caking property of coal. It was proposed to utilize absolute intensity of Raman spectrum for characterizing amorphous carbons. The absolute intensity of Raman spectra for coals carbonized at 600–1300°C decreased with increasing heat treatment temperature. The decrease was well correlated with the amount of H<sub>2</sub> produced up to the final temperature, indicating that the absolute intensity decreased by the condensation reaction of aromatic rings and/or cross-linking reactions. It was also found that the peak around 1600 cm<sup>-1</sup> disappeared and the sharp peak around 1580 cm<sup>-1</sup> appeared by further heat treatment over 2000°C when Raman spectroscopy was interpreted in terms of absolute intensity. These results show that the Raman spectrum reflects the proceeding of carbonization of coal.

**Key words**: coal; coke; hydrogen formation; Raman spectroscopy; absolute intensity.

## 1. 緒言

鉄鉱石から銑鉄を大量に製造する高炉法では、品質の良いコークスが欠かせない。製鉄用のコークスは、瀝青炭の中でも熱処理中に熔融するいわゆる強粘結炭（原料炭）を主原料としてコークス炉で生産されているが、原料炭は発電等に使用される一般炭よりも高価であるため、コークス炉では、一般炭の中で非微粘結炭に分類される石炭をなるべく多く原料炭に配合する努力がなされている。特に近年、中国等での鉄需要の急激な増加で原料炭の需給状況が逼迫し、2004年の57ドル/トンから2005年には125ドル/トンと2.2倍にも高騰した<sup>1)</sup>。そのため、非微粘結炭の配合比の増加技術の開発が急務となってきており、日本では非微粘結炭の配合割合の大幅な拡大を目指して、SCOPE21<sup>2)</sup>に代表される新規コークス製造技術の開発が進められた。

コークス炉では、原料である石炭が徐々に加熱され400°C程度から軟化・熔融するが、揮発分が揮散すると再

び固化する。その後、温度の一層の上昇に伴い、脱水素反応などが起こり、炭素化が進行していく。軟化熔融物は、ギーセラープラストメーターによる流動性試験などにより評価が可能であるが、再固化物については、溶剤にほとんど不溶であることもあって、炭素化の機構や炭素化物の構造に関する研究は少ない。しかしながら、コークスの最も重要な性質である強度は、炭素化時に増加していくことから、炭素化の検討は非常に重要である。

炭素化物の構造、キャラクタリゼーションには、X線回折や<sup>13</sup>C-固体NMR、ラマン分光が利用されている。X線回折は、結晶化している部分を見るためのものであり、結晶化度の低い石炭の炭素化物の解析には適していないが、Hirsch<sup>3)</sup>やDiamond<sup>4)</sup>が回折パターンを統計処理することにより、低い結晶化度の試料にも適用できるようにした。近年では、コンピューターの発達によってより精度の高い処理が可能となり、FujimotoとShiraishiはDiamondの方法を改良して炭素のレイヤーサイズを推定する方法を開発している<sup>5)</sup>。Freitasらは、<sup>13</sup>C-固体NMRでピートの炭素化物の

平成17年7月2日受付 平成17年9月6日受理 (Received on July 2, 2005; Accepted on Sep. 6, 2005)

\* 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 (Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Kyoto-Daigaku Katsura Nishikyo-ku Kyoto 615-8510)

\*2 関西熱化学(株) (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.)

\*3 (株)神戸製鋼所 (Kobe Steel, Ltd.)

構造を解析したが、炭素化温度が700°C以上になると、炭素に導電性が出てくることや灰分の影響で良好なスペクトルの取得が困難であることを報告している<sup>9)</sup>。

ラマン分光については、DバンドとGバンドの強度比であるR値を用いた黒鉛化度の評価<sup>7,8)</sup>が広く用いられているが、これは黒鉛化度の高い試料（熱処理温度で2000°C以上）について成り立つものであり、1000°C程度で熱処理された黒鉛化が進んでいない炭素化物の構造評価には適用できないと言われている<sup>9)</sup>。

本論文では、石炭の炭素化挙動を検討するために、まず再固化後に生成する水素に着目した。水素は、多環芳香族化合物が縮合し、炭素構造が発達していく過程で生成すると考えられる。そこで、水素の生成反応についての速度解析を実施し、粘結性との関連について考察した。さらに、各温度で炭素化された石炭のラマンスペクトルを測定し、従来から用いられているR値ではなく、スペクトルの絶対強度に注目し、絶対強度と熱処理温度や水素生成量との関係を検討し、炭素化に伴う炭素構造の変化を考察した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

石炭試料としては、性状の異なる3種類の試料を用いた。それぞれ、強粘結炭のグニエラ(GNY)炭、微粘結炭のエンシュウ(ENS)炭、非粘結炭のシンカ(SNK)炭である。これら石炭の元素分析値と灰分量をTable 1に示す。石炭の他には、軟化溶解してほぼ100%異方性を示すARピッチ(AR)と、軟化溶解するが、ほぼ100%等方性を示すフェノール樹脂(PR)を比較試料として用いた。

石炭の炭素化挙動を水素の生成から検討する上で、再固化前に生成する水素の影響を除去する必要があるため、各試料には前処理を施した。GNY炭とENS炭については、軟化・溶解、塊成化した試料を得るために、小型の模擬コークス炉を用いて600°Cで処理し、その後、1~2mm程度に粉碎、分級したものをを用いた。SNK炭については、熱処理過程でほとんど軟化・溶解しないので、24~42メッシュに分級してから、3°C/minで600°Cまで昇温し、その温度で1時間保持した試料を用いた。

ラマン分析に際しては、上記の手順で前処理した試料を3°C/minで600~1300°Cまで昇温し、各温度で1時間保持する処理を施した後、分析に用いた。またGNY炭については、900°Cで熱処理した試料をさらに2000°Cおよび3000°Cで1時間熱処理した試料も作製し、ラマンスペクトルを測定した。

### 2.2 炭素化に伴う生成ガスの分析

Fig. 1に、炭素化に伴う生成ガスの分析を実施した装置図を示す。約40mgの試料を石英製反応管（内径：8mm）に充填し、He雰囲気中、一定の速度で900°Cまで昇温・

Table 1. Ultimate analysis and ash contents of coals used.

Coal	Ultimate analysis [wt%daf]				Ash content [wt%db]
	C	H	N	O(diff.)	
GNY	87.3	5.0	1.7	6.0	8.0
ENS	81.0	5.0	1.0	13.0	7.9
SNK	76.1	5.1	0.5	18.3	3.5

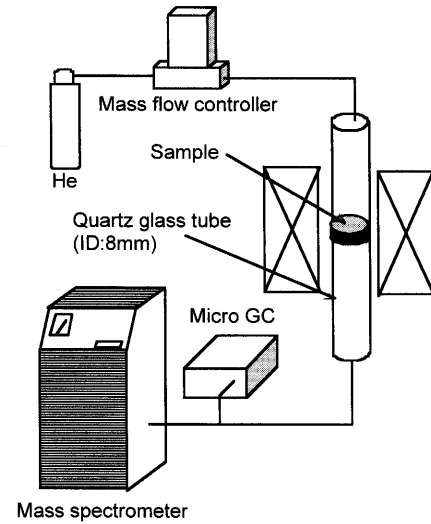


Fig. 1. Experimental setup for analyzing gases produced during carbonization.

炭素化した。炭素化中に生成したガスは、その一部を質量分析計に導入し、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ の濃度を連続的に分析した。質量分析計による分析の定量性をより向上させるために、GCによるガス分析も適当な時間間隔で実施し、各ガスのファクターを随時校正した。

### 2.3 顕微レーザーラマンによる炭素化物の分析

各温度で熱処理した試料のラマンスペクトルの取得に際し、各試料をエポキシ樹脂の中に包埋してから表面を研磨した。ラマンスペクトルは、顕微鏡を備えたレーザーラマン分光光度計(JEOL; JRS-SYSTEM1000)を用いて測定した。光源には、波長514.5nmのArレーザーを使用し、スポット径5 $\mu$ mとした。各試料に対し、顕微鏡によって表面状態を観察し、気孔や灰分の位置を避けてランダムに15点ラマンスペクトルを測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 炭素化に伴う水素生成の反応速度解析

#### 3.1.1 炭素化に伴うガスの生成

Fig. 2に、GNY原炭の炭素化に伴う重量変化と各ガスの生成速度の変化を示す。試料重量は、400°Cから550°Cの間で顕著に減少し、その後は900°Cまで緩やかに減少した。900°Cにおける固体収率は0.8程度であった。ガスの生成速度と重量変化を比較すると、重量減少が顕著となる400°C付近から $CH_4$ 、 $H_2O$ 、 $H_2$ の生成速度が増加した。これ

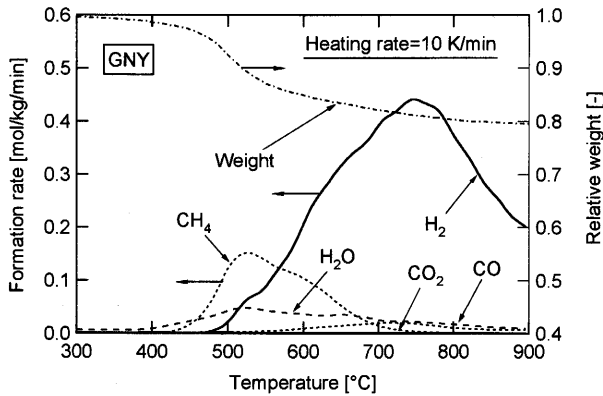


Fig. 2. Weight change and gas formation rates during carbonization for GNY raw coal.

らのガスの生成による重量減少量を生成量から計算したところ、実際の重量減少量よりも遙かに小さく、重量減少は、主にタール成分の生成によること、およびタールの生成には $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ の生成が伴うことがわかった。GNY炭の再固化が完了したと考えられる600°Cより高温域では、 $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ に加えて $\text{CO}$ も生成しているが、 $\text{H}_2$ の生成速度が圧倒的に大きく、生成ガスの主成分は水素であることがわかる。 $^{13}\text{C}$ -NMR分析より、600°Cで前処理したGNY炭の芳香族指数（芳香族炭素の全炭素に対する割合）は0.95であり、ほとんどの炭素が芳香族炭素であること、ならびにナフテン環である $-\text{CH}_2-$ の割合は0.014しかないとわかっている<sup>10</sup>。つまり、再固化後は、固体状の芳香族化合物の脱水素反応が主に起こっており、それが炭素縮合環を発達させていると推測できる。

Fig. 3に、各石炭試料の炭素化に伴う水素の生成速度の比較を示す。試料は600°Cで前処理されたもので、炭素化の際の昇温速度は10K/minである。いずれの試料についても、水素の生成速度は760~780°Cで極大値を持ち、900°Cにおいても水素はかなり生成している。試料による違いを見ると、最も溶融性の高いPRが最も多くの水素を生成しており、その後GNY炭、ENS炭、SNK炭と溶融性が低くなるにつれて水素生成量が減少する傾向が見られた。PRは、他の試料と比較して800°Cまでに非常に多くの水素を生成しているが、一環ベースの樹脂であることから、600°C処理時点での芳香族水素の含有量が多いためと考えられる。しかし、830°Cより高温域では、PRの水素生成速度はGNY炭やENS炭とほぼ同じであり、水素の含有量は830°CではGNY炭やENS炭と変わらないと推測できる。

### 3.1.2 水素生成反応の活性化エネルギー分布

石炭から水素を生成する反応は数多くあり、活性化エネルギーの異なる様々な反応が並列に起こっていると見なすことができる。そのような反応の速度解析には、活性化エネルギーの分布を考慮に入れたDistributed Activation Energy Model (DAEM)が広く用いられており、石炭の熱分解や活性炭の再生反応にも適用されている<sup>11-16</sup>。従来のDAEM

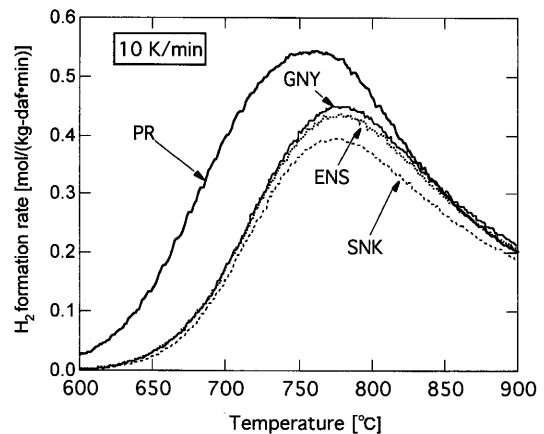


Fig. 3. Comparison of hydrogen formation rates during carbonization.

による解析では、全ての反応の頻度因子が同じであると仮定するとともに活性化エネルギーの分布を正規分布等で近似していた。これに対して、著者らは、三種類の異なる昇温速度で得られた反応率と温度の測定結果から頻度因子と活性化エネルギーの分布を決定する方法を提案した<sup>17-20</sup>。本研究における水素生成に関しても、同様の方法で活性化エネルギー分布を決定した。

DAEMの解析法に従うと、ある時間 $t$ までに生成した水素生成量 $Y_{\text{H}_2}$ は式(1)で与えられる。

$$Y_{\text{H}_2} = Y_{\text{H}_2}^* \left( 1 - \int_0^{\infty} \exp\left(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt\right) f(E) dE \right) \dots\dots (1)$$

ここで、 $f(E)$ は活性化エネルギー分布を、 $Y_{\text{H}_2}^*$ は全水素生成量を表す。実験は、一定の昇温速度で実施したので、温度 $T$ と時間 $t$ の関係は、昇温開始温度 $T_0$ 、昇温速度を $a$ として、式(2)であらわされる。

$$T = T_0 + at \dots\dots\dots (2)$$

式(2)を式(1)に代入して積分すると、 $Y_{\text{H}_2}$ と温度 $T$ の関係が次のように得られる。

$$Y_{\text{H}_2} = Y_{\text{H}_2}^* \left( 1 - \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{k_0}{a} \int_0^T e^{-E/RT} dT\right) f(E) dE \right) \dots\dots (3)$$

Fig. 4に、各試料の炭素化に伴う水素生成反応の活性化エネルギー分布 $f(E)$ を示す。図には、石炭試料以外に比較試料のARピッチ(AR)とフェノール樹脂(PR)に対する $f(E)$ も示した。強粘結炭であるGNY炭の $f(E)$ が300 kJ/mol付近で極大値を持つのに対し、ENS炭とSNK炭の $f(E)$ はそれぞれ325 kJ/mol付近と340 kJ/mol付近に極大値を持っており、溶融性が高い石炭ほど小さい活性化エネルギー値で極値を持つことがわかる。石炭よりも溶融性の高いARとPRの $f(E)$ は、GNY炭よりもさらに低い活性化エネルギー値で極値を持っている。このように、石炭試料の溶融性と水素生成反応の活性化エネルギーの値が関係することが明らかに

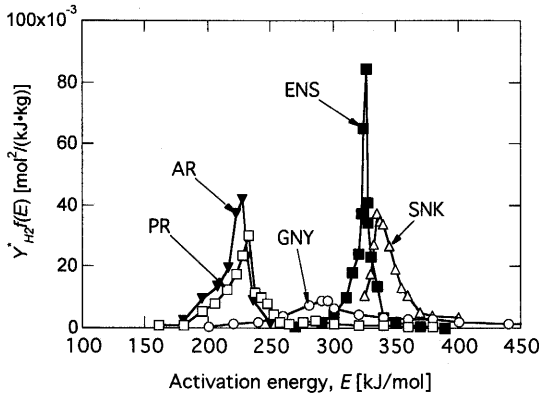


Fig. 4. Distribution of activation energy for hydrogen formation reactions.

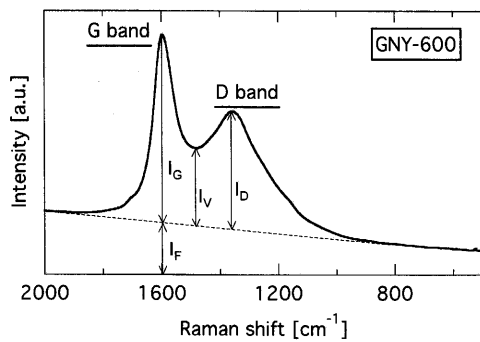


Fig. 5. Raman spectrum of GNY coal carbonized at 600°C.

なった。

### 3.2 レーザラマンによる炭素化物の評価

#### 3.2.1 炭素化物のラマンスペクトルとラマンパラメータ

Fig. 5に、GNY炭を600°Cで熱処理して得られた炭素化物のラマンスペクトルを示す。石炭などを1000°C以下で熱処理して得られる炭素化物のラマンスペクトルには、主に1360 cm<sup>-1</sup>付近に極大値を持つDバンドと1600 cm<sup>-1</sup>付近に極大値を持つGバンドの二つのピークが観察され、Dバンドは黒鉛構造の欠陥や乱れに、Gバンドは結晶化した黒鉛構造に由来すると言われている。

Fig. 6に、600~3000°Cで熱処理したGNY炭の炭素化物のラマンスペクトルを示す。スペクトルは、ベースラインの補正を行っていないが、強度については、Fig. 5に示すように直線近似したベースラインを差し引いた後の最大強度（ここではI<sub>G</sub>となる）が同じになるように規格化して示した。熱処理温度が600°Cの炭素化物のベースラインが他の試料よりも高いが、これは試料内に残存する有機物の蛍光作用によるものであり、熱処理温度600°Cで調製された炭素化物中には、まだ有機物の性質を持つ成分が残存していることがわかる。Gバンドのピークの形状は、600~1300°Cの熱処理でほとんど変化しなかった。しかし、2000°Cでの熱処理を受けると、ピーク位置が1580 cm<sup>-1</sup>にシフトするとともに非常に鋭くなった。このピークは半値

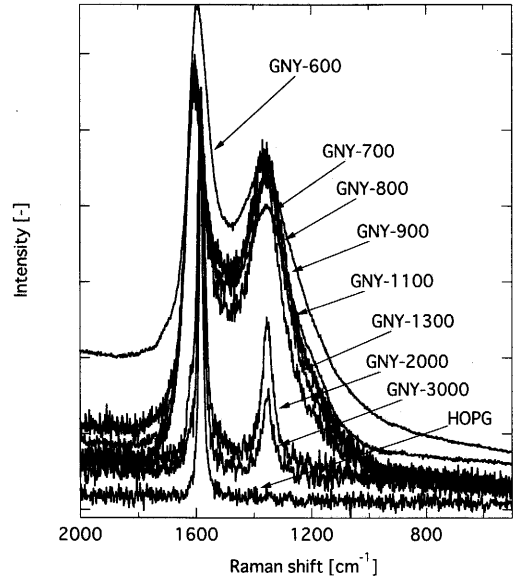


Fig. 6. Raman spectra of GNY coals carbonized at 600-3000°C.

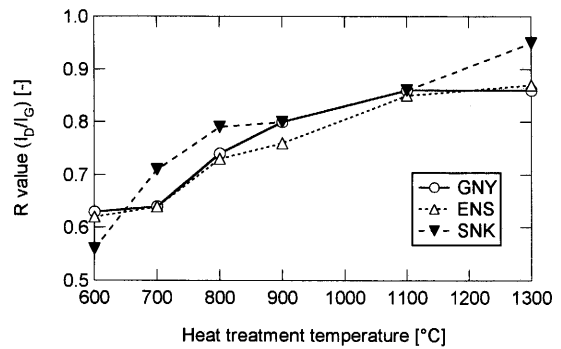


Fig. 7. Change of R value against the heat treatment temperature.

幅が31 cm<sup>-1</sup>であり、熱処理温度600~1300°Cの炭素化物のGバンド（半値幅≒100 cm<sup>-1</sup>）に比べて非常にシャープであることがわかる。さらに3000°Cで処理した炭素化物ではこのピークの半値幅は24 cm<sup>-1</sup>にまで減少し、黒鉛の標準試料として用いられる高配向性熱分解黒鉛(HOPG)のスペクトルとほぼ同様のピーク形状になった。一方、Dバンドのピークは、600~1300°Cの熱処理でも大きく変化し、熱処理温度が高くなるにつれて明らかにシャープになるとともに強度も大きくなった。次に、この熱処理に伴うスペクトルの変化を評価する方法について検討する。

緒言に述べたように、炭素化物の黒鉛化度を表す指標としてベースライン補正後のラマンスペクトルのDバンドとGバンドの高さの比であるR値(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>)が広く用いられている。その他にもI<sub>V</sub>/I<sub>G</sub>、I<sub>G</sub>/I<sub>F</sub>の値が黒鉛化の指標として提案されている<sup>21,22</sup>。しかし、R値については黒鉛化が相当進んだ試料にのみ有効で、本研究のように1000°C以下で調製した炭素化物の評価には適用できないと言われている。Fig. 7に、例として各石炭の炭素化の進行に伴うR値の変化を示したが、全ての炭種について、熱処理温度が高くな

るにつれて明らかにR値は大きくなった。これは、熱処理温度が高くなると、黒鉛化度が低くなることを表している。しかし、熱処理温度が高くなると黒鉛化度が下がるとは考え難く、やはりR値は1000°C以下の熱処理で得られた炭素化物の評価指標として適当でないと考えられる。

しかし、Fig. 6のスペクトルやFig. 7のR値の変化からわかるように、熱処理温度の増加に伴いラマンスペクトルは明らかに変化する。Fig. 6に示したラマンスペクトルの変化をより注意深く観察すると、熱処理温度が高くなるにつれてスペクトルのSN比が大きく低下していることがわかる。これは、熱処理温度が高くなるにつれてピークの強度が低下していることを表しており、ラマンスペクトルの強度が炭素化物の構造と関係することを示唆している。そこで、ラマンスペクトルの強度に注目して炭素化の新たな指標を検討した。

### 3.2.2 炭素化物のラマンスペクトルの強度補正

ラマンスペクトルは試料表面で散乱したラマン光を検出するものであり、スペクトルの強度は試料に当てる光源の強さだけでなく、試料表面の凹凸や試料のレーザー光吸収性に影響される。本研究で、ラマンスペクトルの強度を評価するにあたり、まずレーザ散乱光の強度に着目した。試料表面の凹凸や試料のレーザー光吸収率がラマンスペクトルの強度に影響を及ぼすと、レーザ散乱光の強度にも同様の影響が現れる。たとえば、試料の表面に凹凸があり、散乱光の強度が凹凸の全くない試料に対する散乱光の強度の半分になった場合、レーザ散乱光とラマン散乱光はともに強度が半分になると考えられる。レーザ散乱光は、ラマン散乱光と比較して $10^6$ 倍程度の強度であるため、通常の分光器ではノッチフィルターによってレーザ散乱光をカットしているが、ごく一部はノッチフィルターから漏れるので検出器で検知できる。実際のレーザ散乱光の強度は、レーザ強度と比例するが、観測されたレーザ散乱光(漏洩レーザ散乱光)の強度もレーザ強度と比例することが確認できたので、漏洩レーザ散乱光の強度でラマンスペクトルの強度を補正した。また、レーザ強度は測定日により変化する可能性があるため、まず標準試料としてHOPGのラマンスペクトルを測定し、ベースライン補正後のHOPGのGバンドのピーク強度で各試料のベースライン補正後のラマンスペクトル強度を規格化して表した。

### 3.2.3 各炭素化物試料のラマンスペクトル

Fig. 8に、GNY炭を600°C、900°C、1300°Cで熱処理して得た炭素化物のラマンスペクトルを上述のようにして規格化したものを示す。図には、測定した15点すべてのスペクトルを示した。スペクトルの強度は、900°Cでの炭素化物は600°Cでの炭素化物の1/5程度、1300°Cでの炭素化物は600°Cでの炭素化物の1/10程度と熱処理温度が高くなるにつれて著しく低下していることがわかる。各試料にお

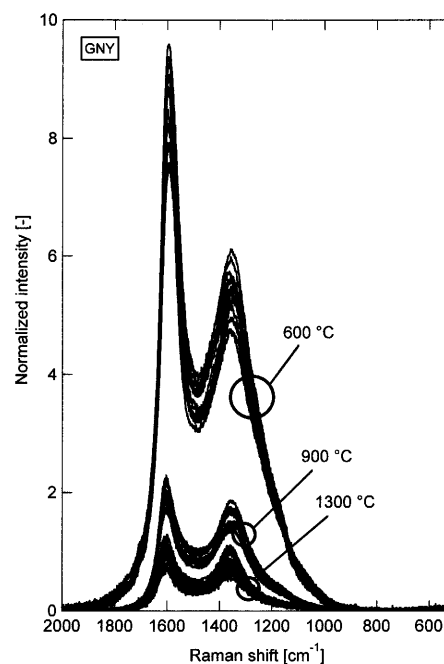


Fig. 8. Raman spectra of GNY coals carbonized at various temperatures.

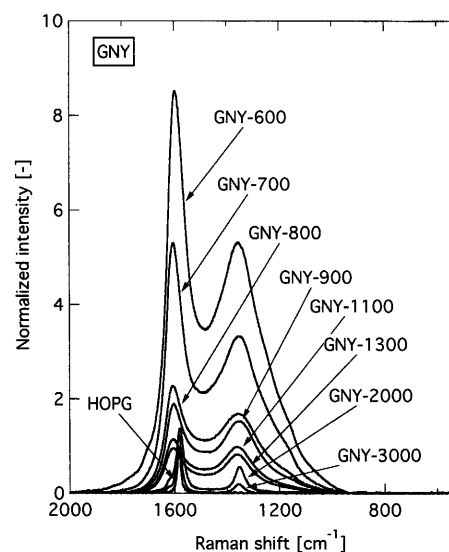


Fig. 9. Change of the Raman spectra during carbonization for GNY coal.

けるスペクトルのばらつきは、試料の不均一さを表すが、強度を含めてばらつきはあまり大きくないと判断し、以後は15のスペクトルを平均して各試料のスペクトルを表すことにする。

Fig. 9に、600~3000°CでのGNY炭の炭素化物のラマンスペクトルをHOPGのスペクトルとともに示す。全てのスペクトルは上述のようにして得られた平均スペクトルである。GNY炭の600°Cでの炭素化物のGバンドの強度 $I_G$ はHOPGの $I_G$ の7~10倍もあり、非常にスペクトル強度が大きい。熱処理温度が高くなるにつれて単調に減少し、1300°Cでの炭素化物の $I_G$ はHOPGの $I_G$ と同じ程度になる

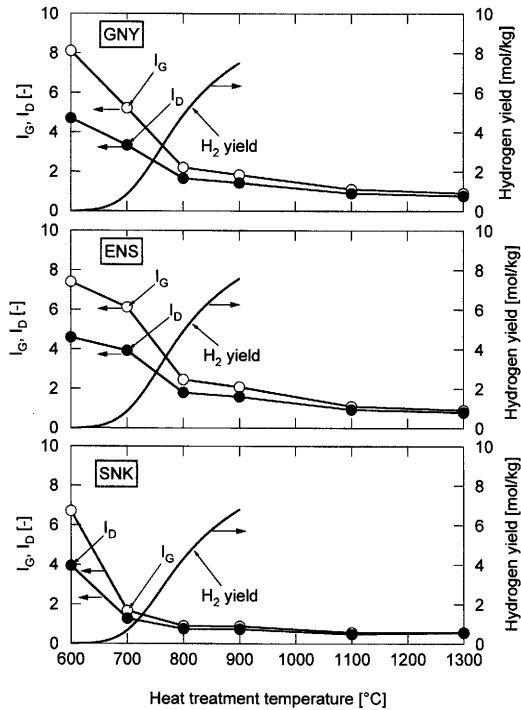


Fig. 10. IG and hydrogen yield during carbonization.

ことがわかる。Fig. 6において、Gバンドのピーク位置がシフトするとともに鋭くなったと述べたが、このように絶対強度で比較すると、 $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードなピークは消滅していき、熱処理温度 $2000^\circ\text{C}$ では代わりに $1580\text{ cm}^{-1}$ 付近にシャープなピークが現れることが明確にわかる。そのピークの位置、絶対強度はHOPGとほぼ同じであった。また、Fig. 6においては、Gバンドのピーク強度を基準にすると、熱処理温度 $1300^\circ\text{C}$ までは熱処理温度が高くなるにつれてDバンドのピーク強度が大きくなっていったが、このように絶対強度で比較すると、Dバンドのピーク強度も熱処理温度が高くなるにつれて低下していきことがわかる。

#### 3.2.4 ラマンスペクトル強度と水素の生成

炭素化の進行とともに $1600\text{ cm}^{-1}$ にピークを持つ $I_G$ と $1360\text{ cm}^{-1}$ にピークを持つ $I_D$ の強度が低下していきことがわかった。そこで、これらの強度と炭素化の進行と密接な関係を持つと思われる水素の生成との関係について検討した。Fig.10に、各石炭についてラマンスペクトルの絶対強度 $I_G$ 、 $I_D$ の熱処理温度に対する変化、ならびに水素生成量と炭素化温度の関係を示す。水素の生成量は、前処理後の $600^\circ\text{C}$ からの累積生成量で、昇温度速度 $5\text{K/min}$ で測定した値である。水素生成量は $900^\circ\text{C}$ までしか測定していないが、各石炭の水素含有量から判断して、 $900^\circ\text{C}$ までに石炭中の90%程度の水素は揮発分として放出されるので、 $900^\circ\text{C}$ 以上で生成する水素の量は少ない。水素生成量の測定とラマンスペクトル測定の際の試料の昇温条件が若干異なることを考慮に入れ、 $I_G$ 、 $I_D$ と水素の生成量の関係を検討すると、いずれの石炭についても、水素の生成量にほぼ比例して $I_G$ 、

$I_D$ が低下している。このことから、 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度域でのラマンスペクトルの $I_G$ 、 $I_D$ の絶対強度の低下は水素の生成、すなわち炭素縮合環の発達による炭素化の進行と密接に関係していると考えられる。もちろん、 $I_G$ 、 $I_D$ の強度は、単に脱水素による縮合環の発達だけでなく、分子間の架橋形成によっても低下すると推測される。

Nakamizoらは、炭素材料は多くの種類の多環芳香族化合物の混合物であり、ラマンスペクトルもその各構成成分のラマンスペクトルの重ね合わせになると考えた<sup>23)</sup>。 $1,2,3,4$ -tetraphenyl-naphthaleneのラマンスペクトルには、 $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に芳香環のC=C結合の伸縮振動によるラマンバンドが見られる<sup>24)</sup>ことから、このような比較的サイズの小さい多環芳香族化合物の骨格振動の集まりでGバンドが構成されていると報告している。Kawakami<sup>25)</sup>も、石炭コークスや木炭などの結晶性の低い炭素化物のラマンスペクトルを検討し、 $1360\text{ cm}^{-1}$ 付近と $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードなピークは、結晶性の高い黒鉛系炭素で観察されるGバンドやDバンドとは異なり、複数のピークの重なりであると考え、それぞれをG\*バンドとD\*バンドと呼んでいる。

既往の研究結果と本研究で得られた結果を考え合わせると、黒鉛で観察される $1580\text{ cm}^{-1}$ 付近のGバンドのピークと $1000^\circ\text{C}$ 以下の熱処理で得られる低結晶性炭素化物に見られる $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードで大きいピークは異なるピークであると考えられる。つまり、熱処理温度が高くなるにつれて $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードなピークに関連する構造が消失していくことでピークの強度が低下し、その後黒鉛構造が発達することで $1580\text{ cm}^{-1}$ 付近に鋭いGバンドのピークが現れるものと考えられる。熱処理によってピークの強度が低下していくのは、多環芳香族化合物間に架橋が形成されて大きな分子となることによる振動の阻害や脱水素によるC-H結合の消失等によってラマン不活性になることが考えられる。以上述べてきたように、 $1600\text{ cm}^{-1}$ 、 $1360\text{ cm}^{-1}$ のピークがどのような炭素構造に由来するかについては今後より詳細な検討が必要であるが、絶対強度に注目することにより、二つのピークが $\sim 1300^\circ\text{C}$ の低温域での炭素化の進行に密接に関連することを明らかにすることができた。

## 4. 結言

粘結性の異なる石炭の炭素化挙動を検討するために、 $600^\circ\text{C}$ 以降での水素生成反応の速度解析するとともに、炭素化物のラマンスペクトルの強度を絶対強度で比較する方法を提案し、各温度で熱処理した炭素化物のスペクトルを比較した結果、以下の成果が得られた。

異なる活性化エネルギーを持つ無限数の水素生成反応が並列に起こるとした Distributed Activation Energy Model

(DAEM)法において、3種の異なる昇温速度での実験から分布の形状を一切仮定せずに活性化エネルギー分布を推定することができた。その結果、粘結性の高い石炭ほど水素生成反応の活性化エネルギー分布のピークが低くなることがわかった。

炭素化物のラマンスペクトルにおいて、 $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近のGバンドのピークと $1360\text{ cm}^{-1}$ 付近のDバンドのピーク強度は、熱処理温度が高くなるにつれて低下していくことがわかった。この熱処理に伴う強度の低下は、炭素化物を構成する多環芳香族化合物間に架橋が形成されることによってラマン不活性になるためと考えられた。さらに、この $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは、 $2000^\circ\text{C}$ 程度の高温処理で消失し、代わりに $1580\text{ cm}^{-1}$ 付近に黒鉛構造に由来するシャープなピークが現れることがわかった。これらのピークの低下がどのような炭素構造に由来するかについては今後より詳細な検討が必要であるが、絶対強度に注目することにより、二つのピークが $\sim 1300^\circ\text{C}$ の低温域での炭素化の進行に密接に関連することを見出し、ラマンスペクトルの絶対強度が炭素化の進行を評価する手段であることがわかった。

本研究の一部は(社)日本鉄鋼協会劣質炭対応型コークス化技術研究会の援助で実施された。GNY炭の $3000^\circ\text{C}$ 処理炭は、群馬大学工学部の尾崎純一氏に提供いただいた。ここに感謝の意を表す。

## 文 献

- 1) 外務省外交政策資料「石炭の需給動向とその背景」(2005年2月25日)。
- 2) コークスノート, 日本エネルギー学会コークス工学研究部会・日本コークス協会編, 東京, (2001), 145.
- 3) P.B.Hirsch: *Proc. R. Soc.*, **A226** (1954), 143.
- 4) R.Diamond: *Acta Cryst.*, **11** (1958), 129.
- 5) H.Fujimoto and M.Shiraishi: *Carbon*, **39** (2001), 1753.
- 6) J.C.C.Freitas, T.J.Bonagamba and F.G.Emmerich: *Energy Fuels*, **13** (1999), 53.
- 7) F.Tuinstra and J.L.Koenig: *J. Chem. Phys.*, **35** (1970), 1126.
- 8) F.Tuinstra and J.L.Koenig: *J. Compos. Mater.*, **4** (1970), 492.
- 9) 片桐 元: 炭素, No. 175 (1996), 304.
- 10) K.Kidena, K.Matsumoto, S.Murata, M.Nomura and K.Saito: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 752.
- 11) G.J.Pitt: *Fuel*, **41** (1962), 267.
- 12) E.M.Suuberg, W.A.Peters and J.B.Howard: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17** (1978), 37.
- 13) J.G.Reynolds and A.K.Burnham: *Energy Fuels*, **7** (1993), 610.
- 14) P.R.Solomon, D.G.Hamblen, R.M.Carangelo, M.A.Serio and G.V.Deshpande: *Energy Fuels*, **2** (1988), 405.
- 15) D.M.Grant, R.J.Pugmire, T.H.Fletcher and A.R.Kerstein: *Energy Fuels*, **3** (1989), 175.
- 16) S.Niksa and A.R.Kerstein: *Energy Fuels*, **5** (1991), 647.
- 17) K.Miura: *Energy Fuels*, **9** (1995) 302.
- 18) T.Maki, A.Takatsuno and K.Miura: *Energy Fuels*, **11** (1997), 972.
- 19) K.Miura and T.Maki: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **31** (1998), 228.
- 20) K.Mura and T.Maki: *Energy Fuels*, **12** (1998), 864.
- 21) G.Katagiri and N.Takeda: Proc. of Int. Conf. on Coals and Organic Petrology, Fukuoka, (1996), 14.
- 22) D.Kamihashira, S.Kambara and K.Taniguchi, Proc of 8th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry, Kitakyushu, (2003), 49.
- 23) M.Nakamizo, R.Kammereck and P.L.Walker, Jr.: *Carbon*, **12** (1974), 259.
- 24) Sadtler Standard Spectra, Raman Spectra, 3556.
- 25) M.Kawakami, H.Tagata, T.Karato, T.Takenaka and S.Yokoyama: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 6.