フェノール樹脂および天北炭の炭化反応

—昭和49年10月1日石炭科学会議講演—

公害資源研究所 山下 安正・大内 公耳

1. 緒 言

大内¹⁾は種々の石炭を用い約100°C間隔でガスを捕集し、1,000°Cまでタール、水の測定も含めて、質量分析計を用いて分析を行ったが、100°C間隔であったため、詳細な変化を見ることができなかった。Fitzgerald²⁾はガスクロマトグラフを用い、大内より細かい温度間隔で連続的に分析を行ったが、700°Cまでしか分析せず、またタール、水の測定は行っていない。

一方、石炭のモデル物質としてのフェノール樹脂の炭化反応については、同様の方法で Ōuchi³⁾が、また質量分析計イオン源内の熱分解によるガス分析を G. P. Shulman⁴⁾⁵⁾がその他 W. Schäfer 等⁶⁾がガスクロマトグラフで検討しているが、データーにかなりの差が見られる。また、その熱分解反応機構に関してもなお充分満足する説明はなされていない。このため、本実験は、試料としてフェノール樹脂を用い、熱天秤-ガスクロマトグラフ同時測定装置により、重量減少と発生ガスの分析を同時に行って、測定値、測定温度の精度を上げ、測定温度間隔も細かくすると共に、水の分析を工夫し、また、分解温度も1,600°Cまで延ばし、得られた結果よりフェノール樹脂の炭化反応を検討した。また、比較的フェノール樹脂に構造が類似していると考えられる天北炭の炭化反応について、フェノール樹脂の分解過程から類推して検討すると共に、その構造についても推定を加えた。

2. 実 験

2-1 試料の調整

試料として、フェノール・ホルマリン樹脂 (Ph), 3-メチルフェノール・ホルマリン樹脂 (3-MPh), 3-5-ジメチルフェノール・ホルマリン樹脂 (3-5 DMPH), および天北炭を用いた。樹脂合成におけるフェノール・ホルマリン比、および樹脂と天北炭の元素分析値を Table 1 に示す。

樹脂の合成に際しては23%アンモニア水溶液を触媒として、フェノール1モルに対して10mlを加え、温浴上で90~98°C、3時間加熱して、初期縮合反応

Table 1 The ratio of phenol to formaldehyde in resins and ultimate analyses of resins and brown coal

Kinds of Phnol	Phenol/ Formal- dehyde mol ratio	Ultimate analyses (d. a. f.)			
		C	H	O	Ash
Phenol	1 : 2	76.5	5.3	17.6	—
3-Methyl Phenol	1 : 1	76.7	5.9	17.4	—
3-5 Dimethyl Phenol	1 : 1	81.6	8.6	10.4	—
Tempoku coal	—	70.4	4.7	24.9	1.5

を行なわせ、後130~140°C、8~10時間、空気浴中で熱硬化した。5~10 mesh の天北炭は比重1.3~1.4のベンゼン-四塩化炭素溶液で浮選して、ビトリットを集めると共に脱灰してから100 mesh 以下に粉碎し、塩化カルシウム入りデシケーターに保存し、使用に先立ち窒素雰囲気下100°Cに1時間放置して用いた。

2-2 実験装置

実験装置のフローチャートを Fig. 1 に示した。天秤および熱分解炉に流す雰囲気ガスは、まず400°Cの還元銅で酸素を、次に液体窒素冷却トラップで水分を除去精製した後、天秤および熱分解炉に導入した。この両者は充分に除去しておかないと、特に高温部において大きな誤差を生じるので、雰囲気ガス流量を大きく変えても、分析値が一定となるまで精製する必要がある。発生ガス測定において、1,000°Cまでは、水以外は熱天秤-ガスクロマトグラフ測定装置を用いて、1

Fig. 1 Apparatus for the measurement of decomposed gases

の径路により分析し、分解ガス中に含まれる水およびタール、または低分子分解生成物 (LMS) はドライアイスで冷却除去した。水は2の径路により、熱分解炉を別にし、また、感度を上げる目的で、発生した水を3の径路から400°Cに熱した亜鉛をつめた水分分解炉を通して水素に変換後、ガスクロマトグラフで分析した。4の径路は測定時以外に発生ガスによる亜鉛の劣化を防ぐためのバイパス径路である。1,000°Cから1,600°Cにおける水素の測定は、アルミナ製皿、およびアルミナ管を用い、径路3の亜鉛分解炉を除いた方法で測定した。

試料量は、水素および水については10mg、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素については50mgを用いて測定した。熱天秤、および分解炉の昇温速度は10°C/min、雰囲気ガスの流量は50~80 ml/minとし、分解ガス採取温度間隔は20°C、採取量は2mlとした。なお、雰囲気ガスはガスクロマトグラフのキャリアガスと同様のものを用いるため、水素と水は窒素を、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素はヘリウムを用いた。ガスクロカラムとしては、水素、メタン、二酸化炭素には活性炭を用い、カラム温度120°Cで、一酸化炭素、メタンにはモレキュラーシーブ5Aをカラム温度80°Cで共に長さ1.5m、径2.5mmのカラムを使用し、キャリア流速40 ml/minで測定した。天秤、ガスクロマトグラフ分析における測定誤差は、それぞれ±1.0%、±2.0%であった。なおタールおよびLMSは、直接測定した値ではなく、各温度における発生ガス量を重量減少より差し引いた残りをLMSまたはタールとした値である。また、これらLMSおよびタールは、試料の基本単位がそのまま切れて出て来たもので、元素分析値はほぼ原試料に等しいと仮定した。図に示された発生量はこのため、各発生温度におけるタール、LMS量に対し補正し、原試料がタールやLMSを発生しないで分解したとする時の値を示してある。

3. 結果および考察

樹脂および天北炭の熱処理温度に対する重量変化をFig. 2に示した。重量減少率はPhの39%から3-5 MD Phの73%へと増加している。これはPhでは三次元構造が発達し、3-5 DM-Phでは側鎖の立体障害のため線型低分子に止まるためと考えられる。後に見るようにLMSの量もこれに比例する。天北炭は重量減少からだけみると、Phに類似した変化を示し、分子構造がPhに似て三次元的なものであろうと考えられる。

Fig. 2 Weight change during heat treatment

Fig. 3~6は、各試料の熱処理温度に対する熱分解ガスの変化を示す。

これらの結果は、大内等³⁾のデータとほぼ一致し

Fig. 3 Production rate of gases and water of phenol resin

Fig. 4 Production rate of gases and water of 3 mthylphenol resin

Fig. 5 Production rate of gases and water of 3,5 dimethylphenol resin

Fig. 6 Production rate of gases and water of Tempoku coal

た値を示している。発生ガスとしてはメタン、一酸化炭素、炭酸ガス、水以外にもエタン、フェノール類等の炭化水素も発生するものと思われるが、エタンは測定限界外にあり、フェノール類等の重い炭化水素はすべてタールまたは低分子物質中に含まれる。

熱分解ガスのおおのの発生状態を各試料について検討すると、分解反応は最初脱水反応が250°C付近から生じる。この脱水反応は、3-5 DM-Ph は330および450°Cに3 M-Ph は460°C付近に、Ph は520°C付近に、天北炭は430°C付近に発生ピークを示している。しかし、後述するようにこれらの曲線はいくつかの脱水反応が重なり合っているものと考えられる。メタンはフェノール分子中に含まれるメチル基の数が増えるにしたがい発生温度が600°C (Ph) から560°C (3-M-Ph), 520°C (3-5 DM-Ph) と低温側にずれ、

発生量もそれに比例して増加することから、500°C付近のメチル基の分解によるメタン生成と、600°C付近におけるメチレン基等の分解によるメタン生成の2つの反応が考えられる。天北炭では発生温度はPhと3 M-Phの中間にあり、量が著しく少ない。COは樹脂3試料とも600°C付近を発生ピークとしているが、Ph, 3 M-Ph, 3-5 DM-Phの順で発生量は減少している。一酸化炭素分解が、Phではメタン、水素とほぼ同じ温度から発生することから、これら成分は相互に何らかの関連した分解反応から発生したのではないかと推測される。天北炭ではCOの分解温度が樹脂類よりやや低温にずれると共に、樹脂では不明瞭な高温部にさらに極大発生が存在する。炭酸ガスは発生量は樹脂では他の発生ガスに比べ多くない。窒素雰囲気下で合成したフェノール樹脂からは、炭酸ガスはほとんど発生しない⁷⁾ことから空気浴で熱硬化中に酸化⁸⁾しメチレン基、または残存メチロール基からカルボキシル基が生じ、これが分解して出て来たことによると考えられる。これに対し、天北炭では遙かに多くの炭酸ガスが発生し、発生温度も高温まで続く。水素は試料の種類が変わっても、発生量は余り変化せず、また発生ピーク温度も720°C付近と変わらず、炭化過程における多環化反応がどの試料についても類似していることを示している。

以上の樹脂の分子構造の違いと、発生ガスの状態の差から、天北炭の分解ガス発生状態を検討すると、メタン、水、一酸化炭素など、量を別にすればかなりPhに類似した傾向を示している。これは天北炭が水酸基、カルボキシル基、わずかなアルギル基、キノンあるいはナフテン構造等をもつ芳香族核をメチレン等の脂肪族構造で結んだような分子構造から成立っていることを類推させる。天北炭の酸素含量24.9%と含酸素発生ガス中の全酸素量24.1%とはほぼ見合っている。

Fig. 7は樹脂類について1,000°C以上1,600°Cまでの水素発生量を示している。これから明かな様に1,600°C付近でもまだ水素を発生し、高温ではPh, 3 M-Ph, 3-5 DM-Phの順にわずかに増えている。このことは、Ph, 3 M-Ph, 3-5 DM-Phの順に黒鉛様結晶子の発達がよくなる⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾事と関連し極めて興味がある。1,600°C付近での再増加の傾向は測定精度から余り明確にいうことはできないのでさらに精度を上げて測定確認する必要があるが、1,500°C近辺から磁気係数⁹⁾、X線等¹⁰⁾¹¹⁾から見られるように結晶子が

Fig. 7 Production rate of hydrogen in high temperature range

Fig. 8 Production rate of low molecular substances or tar

急速に大きくなる事と何らかの関係があるかもしれない。

Fig. 8 は各温度における発生ガス量を重量減少より差し引いた残りを低分子物質またはタールとして示した値である。重量減少曲線同様樹脂の分子構造により生成量にかなり大きな差があらわれている。三次元構造をもつ Ph は約10%の量であり、LMS ができにくい。線状低分子と考えられる 3-5 DM-Ph は63%とかなり大きな値を示し、熱分解により容易に低分子生成物ができることを示している。タールの量や重量減少曲線から推測すると、天北炭は Ph に近い三次元構造をもつと考えてよいであろう。

次に炭化過程における発生ガスの反応速度論的な解析を行い、さらに詳細な炭化反応を検討した。石炭についてのこの種の解析は Fitzgerald 等²⁾により論じられているが、本報告でもこの手法を用いて解析した。炭化反応によって発生するガスが一次反応によって生

じると仮定すると、(1) 式が成り立つ。

$$dv/dt = K(v_0 - v) \dots (1)$$

v_0 は全発生ガス量、 v は t 時間における発生量、 K は反応速度定数である。この速度定数と反応温度の関係を示す Arrhenius の式より、(1) 式は

$$dv/dt = K_0(v_0 - v) \exp(-E/RT) \dots (2)$$

E は見掛けの活性化エネルギー、 R は気体定数である。 K_0 は頻度因子であり、式 (2) より $\ln(dv/dt)/(v_0 - v)$ と $1/T$ の関係をプロットした図の切片に相当する。活性化エネルギー E は図の勾配から計算により求めることができる。Fig. 8 は分解ガス中のメタンについての反応速度定数と $1/T$ の関係を示した。

Fig. 9 Arrhenius diagram for methane

3 M-Ph, 3-5 DM-Ph, 天北炭についてはメタン発生曲線が2つに分けて与えられているが、これはメチル基を全くもたない Ph の場合 600°C の付近をピークとした曲線が得られたため、これらの試料についても 600°C 付近を山とする曲線と、500°C 付近をピークにした曲線の2つに分け、それぞれについて反応速度定数を求めたものである。図からも明かな様に低温側においてはかなりよい直線性を示し、しかも 3 M-Ph, 3-5 DM-Ph, 天北炭の三種共平行で同じ見掛けの活性化エネルギー値 22.9 kcal/mol を与える。また、高温側におけるピークは多少のばらつきはあるが、三種共 Ph とほぼ同じ傾向を示し、34.8 kcal/mol の見掛けの活性化エネルギーが得られた。この結果から、上記の如く 3 M-Ph, 3-5 DM-Ph, 天北炭でメタン発生を二種に分ける事は正しく、脱メタン化反応は 500°C 付近のメチル基からのメタン脱離反応とメチレン基あるいは芳香環からの脱メタン化反応に分けることができ、反応のしやすさの違いが見掛けの活性化エネルギー

一の違いに表われているものと考えられる。

同様の解析を一酸化炭素、水、水素について行った結果を Table 2 に示す。

Table 2 Apparent activation energy of produced gases

Produced gases	Maximum temperature (°C)	Apparent activation energy (kcal/mol)
H ₂ O	320	7.3
	500	17.4
	760	36.6
CO	550	13.7
	720~780	36.6
H ₂	720	32.9

三種の樹脂および天北炭の水の発生曲線を見ると、320°C、500°C、760°C に最大をもつ三領域に分けられる。更に 500°C と 760°C の間にもう 1 つの分解があるように見えるが、これは余り明らかなのでここでは上記の三領域に分けて見掛けの活性化エネルギーを求めた。320°C に最大を持つ脱水反応は、赤外の 3,400 cm⁻¹ OH 吸収が 400°C を境にしてその減少傾向を異にする事から考えて¹⁵⁾樹脂の末端メチロール基

による熱硬化反応の続きと考えられる。見掛け活性化エネルギーが低い事も妥当であろう。二番目の 500°C 付近における主脱水反応は、Fig. 9 の如き図におけるプロットが 600°C 付近で折れた直線となっていることから、更に 2 つの反応段階を考える必要がある。前半は水酸基を含むエーテル生成等の反応と考えられる。後半の不明瞭な脱水反応と 760°C に極大を持つ脱水とについてはなお明らかなでないが、2,6-diphenyl poly phenylene oxide の熱分解では 550°C と 800°C に明確に分離した脱水反応が見られるので¹²⁾、1 度生成したエーテル構造の再分解によるのではないかと推定される。一酸化炭素では低温部の裾があるが、窒素中で熱硬化した Ph ではこれが現われず酸化によるものであるので、この部分は作図により除いて計算を行った。また、700~800°C 近辺も膨らんでおり、2 つの反応と見られるのでこれも 2 部分に図上で分離して計算を行ったが精度は低い。上述の 2,6-diphenyl poly phenylene oxide が 600°C と 800°C に一酸化炭素分解極大点を持ち、またジオランスロンの如き多環芳香族キノンも 700°C に一酸化炭素の発生極大を有することから¹²⁾、先に生成したエーテルまたはキノン構造が再分解しトロピリウム型 7 員環を経て脱 CO する反応が考えられ、これに水酸基からのトロピリウム環経由の

Fig. 10 Decomposition mechanism of Ph

脱 CO が重なっているのではないかと推定される。

水素のプロットは必ずしもよい直線とならず高温部に向って若干彎曲している。Table 2 の数値は低温域の値である。脱水素反応は生成ナフテン環の脱水素と芳香族環同志の脱水素による縮合とがあり、特に後者では環の拡大に伴い見掛けの活性化エネルギーも当然変化してくるものと予想されるので、Fig. 9 の如きプロットが直線的とならないのは理解し易い。さらに最も低温部にはトロピウム環生成の時の脱水素も加わっているであろう。なお計算された活性化エネルギー値は D. Fitzgerald²⁾, N. Berkowitz¹³⁾¹⁴⁾による値とほぼ同じ値であった。

以上の如き分解機構の推定を Ph について一括して Fig. 10 に示す。赤外による研究では C=O 基 (1,660 cm^{-1}) および $-\text{CH}_3$ 基 (1,385 cm^{-1}) の生成がそれぞれ 500°C および 550°C を最大として見られ¹⁵⁾ Fig. 10 の反応機構の傍証となる。また、赤外の 1,320, 1,200 cm^{-1} の吸収で推定される Xanthene または diphenylene oxide 型の構造¹⁵⁾ も一部寄与していると思われるが、反応自体は Fig. 10 と大差ないので図には繁雑を避けて示していない。また図には個々の局所的な反応のみを示したのであるが、実際には 400~500°C におけるメチレン結合の切断による次の如き連鎖反応が重要なものと考えられ、この繰返しにより、次第にベンゼン環同志の直接結合が増し、さらに脱水素により芳香環の拡大が生じる。

以上の如き連鎖反応と Fig. 10 の局所反応の組合せで複雑な炭化反応が進んでいくものと考えられる。

3-5 DM-Ph の場合は Fig. 10 および上式の連鎖反応類似の反応と同時に次の如き反応が生ずる³⁾¹⁵⁾ ので黒鉛様結晶子の発達が Ph に比べて遙かによくなる。

この反応の前半はメタン発生温度から見るとすでに 300°C 近辺から生じていると見られ、しかもホルムアルデヒドと 3-5 ジメチルフェノール 1:1 モル比を用いる時はメチル基の立体障害のため縮合が進み難く低分子量に止まるので 300~400°C で液体状になるため、生成した平面分子が相互に平行に液晶状に並び易いいわゆるメソフェースの分離を生ずる。顕微鏡観察によると球体出現温度は 380°C 近辺にあり¹⁶⁾メタン発生曲線からみて極めて妥当な温度といえる。3 M-Ph は Ph と 3-5 DM-Ph のちょうど中間に存在し、ある程度メチル基の脱離による (10) 式類似の縮合環化が生ずる。1,000°C における元素組成を試料の元素分析値から全発生ガス分を除いて求めると Ph の場合 C_{18}H_2 となり、ペリ型の単環と仮定するとベンゼン環約 100 個、半径約 27 Å 程度に相当する芳香族化合物となり、長

方形にしてもベンゼン環数にそれ程大きい違いはない。X線測定では大内ら¹⁰⁾の値が約 20 Å, 小林ら¹¹⁾の値が約 30 Å であるので極めてよい一致といえる。

天北炭においても生起している反応様式は全く同様と考えられる。Ph に比し水素、一酸化炭素の発生量はほぼ同じである。一酸化炭素では高温部の反応に与る量が多いが、エーテルまたはキノン構造に原因があるものと考えられる。炭酸ガスは著しく多いが、これは若年炭としては当然であろう。ただ高温部における発生に対してはなおその原因に疑問がある。メタン生成量は温度範囲は Ph とほぼ同じであるが量が著しく少なく、アルキル側鎖があまりない事、ナフテン環の存在、芳香環がベンゼン環より大きいものである事、炭酸ガス発生量の多い事による相対的減少等の原因が考えられる。水の発生は 3 M-Ph に最もよく類似しているが量的には 1/3 程度多くなる。200°C 辺の肩はメチロール縮合のような反応が生じているのではないかと予想される。亜炭、褐炭等の乾燥脱水はしばしば問題にされ化学結合水の脱水等と考えられているが樹脂脱水曲線と比較した時前記の如く考えた方がよいであろう。

天北炭の熱収支曲線は全般的に発熱側にあり、特に 370°C、600°C 近辺に極大点を有する¹²⁾。370°C の極大は発熱の水発生極大温度とほぼ一致する。550°C の一酸化炭素の吸熱はメタンの発熱と相殺されると考えられ、従って 500°C からは水素の発熱が主導するが、700°C では高温部一酸化炭素の吸熱により吸熱側に近づき、そのため 600°C 付近に極大を生ずるものと理解される。

4. 結 論

以上の実験結果ならびに考察をまとめると、

- (1) 熱天秤——ガスクロ同時測定装置を用い、フェノール樹脂、天北炭の熱分解ガスを 1,600°C まで連続的に再現性よく測定することができた。
- (2) フェノール樹脂の炭化反応について発生ガスの主成分である CH₄、H₂O、H₂、CO、CO₂ の測定だけでもかなりよく分子構造の違いによる差を示すことができた。

(3) 天北炭の発生ガス曲線を、フェノール樹脂のそれと比較し、天北炭の化学構造を推測すると COOH, OH, キノンおよびナフテン構造、そしてわずかなアルキル基を持つ芳香核等を脂肪族側鎖で結合した高度の三次元構造のものと考えられる。

(4) 樹脂類および天北炭の分解ガスについて反応速度論的な解析をした結果、脱 CO, 脱 H₂O, 脱 CH₄ 等が数段階に分れた反応をしていることが示され、またその反応機構について詳細な推察を加えた。

文 献

- 1) 大内, 本田, 燃協誌, **40**, 845 (1961)
- 2) D. Fitzgerald, D. W. Van Krevelen, *Fuel*, **38**, 17 (1959)
- 3) K. Ouchi, H. Honda, *Fuel*, **38**, 429 (1959)
- 4) G. P. Shulman, *Polymer Letter*, **3**, 911 (1965)
- 5) G. P. Shulman, H. W. Lochte, *J. Appl. Poly. Sci.*, **10**, 619 (1966)
- 6) W. Schäfer, Ph. D. Thesis, Karlsruhe University, W. Germany, 1969, E. Fitzer, W. Schäfer, *Carbon*, **8**, 353 (1970)
- 7) 山下, 大内, 未発表
- 8) T. Robert, Thermal Stability of Polymer, Marced Dekker, New York, p. 459 (1970)
- 9) 本田, 大内, 日化誌, **76**, 154, 361 (1955)
- 10) 大内, 本田, 日化誌, **77**, 147 (1956)
- 11) K. Kobayashi, S. Sugawara, S. Toyoda, H. Honda, *Carbon*, **6**, 359 (1968)
- 12) 山下, 大内, 未発表
- 13) N. Berkowitz, W. den Hertog, *Fuel*, **41**, 507 (1962)
- 14) W. J. Mullin, N. Berkowitz, *Fuel*, **47**, 63 (1968)
- 15) K. Ouchi, *Carbon*, **4**, 59 (1966)
- 16) Y. Sanada, T. Furuta, H. Kimura, H. Honda, *Fuel*, **52**, 143 (1973)
- 17) 山下, 大内, 燃協誌, **49**, 890 (1970)

〔討 論〕

座長 長谷川義久 (北開試)

宮津 (日本鋼管) 天北炭を Ash free にした目的

は。

山下 石炭そのものの変化を知りたかったので Ash が熱分解過程で触媒の役割をするのをおそれた。

宮津 熱分解残渣の形状は。

山下 石炭は 100 mesh 以下に粉碎しており粉状である。3~5 DMPH の場合は溶けてコークス状となつて残る。

座長 石炭の脱灰の方法は。

山下 比重液で分離した。

西野 (北開試) 装置について、Zn をつめた水分解炉と熱天秤の機構を教えてください。

山下 水分解炉はマススペクトルで使われている水を分解したり HD や D₂ を水にして測定する装置を借用した。装置は 5~7 mmφ、高さ 50 mm でこれに 30 mesh の Zn をつめてある。熱天秤は雰囲気調整装置とガス流量調整装置が付属している理学電気の卓上型熱天秤である。ガスクロとの接続はガラス細工で自作した。

前河 (北開試) 天北炭が 3 次元構造を有するとの考えに至った理由は。脱水反応、メタン、CO 生成のデータからはこのような結論が出し難いと思うが。

山下 他の解重合等の実験結果も考慮すると天北炭はリグニンの多少変化したような構造を持つと考えている。つまり芳香族 (主としてベンゼン環) をメチレン等で結合した 3 次元結合していると考えている。

前河 その類似性の類推はわかるが、脱水反応をみても天北炭がとくに次元構造の樹脂に近いとはいえないのではないのか。

山下 Fig. 2 と Fig. 8 において重量減少曲線が似ておりまたタール量 (LMS) が両方とも少ない。分解して出てくるのは周辺の OH, COOH, メチレン結合であり、2 次元結合の場合はタール発生量はずっと多

くなる筈である。

前河 天北炭と樹脂とは構造形が同じかどうかかわからず、同じ構造形でないとそのような比較が困難である。また Fig. 8 で LMS の発生温度範囲やガスの発生状態も異っている。また p. 79 の結論 (3) で結合が脂肪族側鎖であるとした根拠は。

山下 メタンが発生すること、また伊牟田らが解重合の研究でメチレンおよびエチレン結合の存在を推定していることを考えに入れた。

山田 (泰) (九工試) Fig. 3 でメタンが生じてくるのはフェノールとフェノールを結合しているメチレン橋が切れてでてくると思うが、3-MPh や 3-5DMPH のようにメチレン結合の隣に CH₃ 基が存在する場合、メチレン橋は切れるのかそれとも環化するのか。

山下 Fig. 10 と式 (10) を見て頂きたい。これはマスのイオン分解を参考にしてこの化学反応を考えたが、まず側鎖のメチル基がきれてそのあとラジカル反応が進んで環化していく。メチレン橋はエネルギーが高い状態でなければきれない。それでトロピリウムの形を経過するとも考えられる。

上田 (北開試) エタン、プロパン、*n*-or *iso*-ブタンの分析について P. 1066 で測定限界外と述べられているが現在の技術で充分測定できると思うか。

山下 全くその通りであるがこれらのガス発生量はメタンの 1/10 以下であり大まかな炭化反応を検討する場合は必要でないので分析しなかった。

大内 (公試研) われわれの用いた試料の量とガスクロの場合は測定限界であるということである。

Carbonization Reaction of Phenol Resins and a Brown Coal

by Yasumasa Yamashita & Koji Ouchi

(National Research Institute for Pollution and Resources)

SYNOPSIS : —The decomposed gases of phenol-formaldehyde resin (1), 3-methyl-phenol-formaldehyde resin (2) and 3,5-dimethyl-formaldehyde resin (3) with a brown coal (Tempoku coal), during their heat treatment up to 1,600°C, were analysed gaschromatographically. (1) has a maximum of production rate at 720°C for hydrogen, 600°C for methane and carbon monoxide, and 520°C for water.

As a number of methyl groups of resins increases, the maximum point of methane production shifts to the lower temperature side and its quantity also increases. Similar

phenomenon is seen in the case of water. Hydrogen and carbon monoxide do not change their maximum production temperature for all resins, but their quantity reduces with the increase of methyl groupings.

A mechanism of carbonization reaction was proposed on a ground of chain reaction.

Brown coal shows similar phenomena except relatively large quantity of carbon dioxide, and two maxima of carbon monoxide. The basic decomposition reaction and its structure may be similar as that of phenol resins, especially as (1). The activation energy of each gas was calculated and they gave nearly same values for the same kind of gases, namely 22.9 and 34.8 kcal/mol for methane, 7.3, 17.4 and 36.6 kcal/mol for H_2O , 13.7 and 36.6 kcal/mol for carbon monoxide, and 32.9 kcal/mol for hydrogen.