元素組成よりみた石炭の酸化反応の考察

—昭和34年2月10日受理—

早稲田大学理工学部

藤井修治
横山不二子

要旨: 酸化反応を $\frac{H}{C} - \frac{O}{C}$ 図上において検討した結果、1分子中のC, H, Oの数の如何にかかわらず、試料の $\frac{H}{C} = \alpha$, $\frac{O}{C} = \beta$ の値が一定で、かつこの酸化反応により失われる炭素、水素および増加する酸素の数 (各々 D_C, D_H, D_O) が一定ならば、酸化物はすべて $\frac{H}{C} - \frac{O}{C}$ 図上で一直線上にのり、この直線の傾斜は $\frac{\alpha D_C - D_H}{\beta D_C + D_O}$ である。さらに大平、中郷、美唄、三池炭について 150°C で空気酸化をした結果を $\frac{H}{C} - \frac{O}{C}$ 図上に検討し、酸化除去せられる側鎖の長さを計算する。なお Pitt の開環説¹⁾の批判を行つた。

緒言

van Krevelen が種々の石炭の元素組成を $\frac{H}{C} - \frac{O}{C}$ 図であらわし、石炭化作用をコールバンドで示したことはあまりにも有名である^{2), 3)}。彼はまた酸素にて石炭を酸化した場合の酸化炭について $\frac{H}{C} - \frac{O}{C}$ 図にてあらわし、直線上にのることを示している³⁾。しかし彼はこの直線の傾斜については何も論じていない。本報においては、考え得る酸化反応をあげ、それらの反応を $\frac{H}{C} - \frac{O}{C}$ 図上にあらわし、石炭の酸化の場合と比較検討する。

$\frac{H}{C} - \frac{O}{C}$ 図の作成法

考え得る酸化反応を列挙すると次のごとくである。

(かっこ内はおのおの炭素、水素、酸素の変化量を示す。)

側鎖の酸化反応

I. アルコールの生成

II. ケトンの生成

III. 酸の生成

開環反応

開環説アルキル酸化反応

(1) Rがアルキル基の場合

(2) Rが酸素を含む場合

(1) Rがアルキル基の場合

(2) Rが酸素を含む場合

まず一般の有機反応において試料中の一部が酸化を受け、他の部分は未酸化のまま残っている場合、 $\frac{H}{C}-\frac{O}{C}$ 図はどのようなになるか。今酸化前(未酸化)の試料の元素分析値 C, H, O% をおのおの $A_C, A_H, A_O\%$ とし、酸化物(酸化の完結した試料)の元素分析値 C, H, O% をおのおの $B_C, B_H, B_O\%$ とする。酸化途中試料(一部酸化を受け、残りは未酸化)中の未酸化物の重量割合を γ とする。酸化試料中の未酸化物の C, H, O% はおのおの $\gamma A_C, \gamma A_H, \gamma A_O\%$ 、計 $100\gamma\%$ となり、また完全酸化物の C, H, O% はおのおの $(1-\gamma) B_C, (1-\gamma) B_H, (1-\gamma) B_O\%$ 、計 $100(1-\gamma)\%$ となる。

$$\begin{aligned} \text{従つて一部酸化試料中の } C\% : \gamma A_C + (1-\gamma) B_C \\ H\% : \gamma A_H + (1-\gamma) B_H \\ O\% : \gamma A_O + (1-\gamma) B_O \\ \frac{H}{C} = \frac{\gamma A_H + (1-\gamma) B_H}{\gamma A_C + (1-\gamma) B_C} F_1 \\ \frac{O}{C} = \frac{\gamma A_O + (1-\gamma) B_O}{\gamma A_C + (1-\gamma) B_C} F_2 \end{aligned}$$

ただし F_1, F_2 は原子数比にするためのファクターである。さらに $\frac{H}{C}-\frac{O}{C}$ 図上で未酸化物 $\left(\frac{H}{C} = \frac{A_H}{A_C} F_1, \frac{O}{C} = \frac{A_O}{A_C} F_2\right)$ と有機反応における完全酸化物 $\left(\frac{H}{C} = \frac{B_H}{B_C} F_1, \frac{O}{C} = \frac{B_O}{B_C} F_2\right)$ を結ぶ直線は H/C を y 軸, O/C を x 軸とすると、つぎの式が成立する。

$$y - \frac{A_H}{A_C} F_1 = \frac{\frac{A_H}{A_C} F_1 - \frac{B_H}{B_C} F_1}{\frac{A_O}{A_C} F_2 - \frac{B_O}{B_C} F_2} \left(x - \frac{A_O}{A_C} F_2 \right)$$

今一部酸化試料の $\frac{H}{C}, \frac{O}{C}$ 値を y, x に代入すれば、

$$\begin{aligned} \frac{\gamma A_H + (1-\gamma) B_H}{\gamma A_C + (1-\gamma) B_C} F_1 - \frac{A_H}{A_C} F_1 \\ = \frac{\left(\frac{A_H}{A_C} - \frac{B_H}{B_C} \right) F_1}{\left(\frac{A_O}{A_C} - \frac{B_O}{B_C} \right) F_2} \left(\frac{\gamma A_O + (1-\gamma) B_O}{\gamma A_C + (1-\gamma) B_C} F_2 - \frac{A_O}{A_C} F_2 \right) \end{aligned}$$

となりこれを簡単にすれば、

$$A_C B_H - A_H B_C = \frac{A_H B_C - A_C B_H}{A_O B_C - A_C B_O} (A_C B_O - A_O B_C)$$

となり、 γ の如何にかかわらず成立する。いいかえれば $\frac{H}{C}-\frac{O}{C}$ 図上において一部酸化物の点は、 γ の如何にかかわらず未酸化物と完全酸化物を結ぶ直線上にある。すなわち酸化過程の $\frac{H}{C}-\frac{O}{C}$ の関係を求めるには、完全酸化物の $\left(\frac{H}{C}, \frac{O}{C}\right)$ 点を求め未酸化試料の $\left(\frac{H}{C}, \frac{O}{C}\right)$ 点と結べばよいこととなる。

次に上記の $\frac{H}{C}-\frac{O}{C}$ 図上で未酸化試料と完全酸化試料を結ぶ直線は如何にして求められるかの問題である。今 $A \rightarrow B(-D_C, -D_H, +D_O)$ なる酸化反応を考える。但し $-D_C$ は 1 分子中の炭素数の減少量。 $-D_H$ は水素数の減少量、 D_O は酸素数の増加量とする。A なる試料の 1 分子中の C, H, O の数を A_C, A_H, A_O とし、 $\frac{H}{C} \left(= \frac{A_H}{A_C} \right) = \alpha, \frac{O}{C} \left(= \frac{A_O}{A_C} \right) = \beta$ とする。

酸化後、

$$\begin{cases} C \text{ 数} = A_C - D_C \\ H \text{ 数} = A_H - D_H \\ O \text{ 数} = A_O + D_O \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{H}{C} = \frac{A_H - D_H}{A_C - D_C} = \frac{\alpha \cdot A_C - D_H}{A_C - D_C} \\ \frac{O}{C} = \frac{A_O + D_O}{A_C - D_C} = \frac{\beta \cdot A_C + D_O}{A_C - D_C} \end{cases}$$

第1図 側鎖酸化反応の $\frac{H}{C}-\frac{O}{C}$ 図

(かっこ中はおのおの酸化反応を示す)

$\frac{H}{C}-\frac{O}{C}$ 図において、 α および β の二点をとおる直線はつぎのごとくなる。

$$y-\alpha = \frac{\alpha - \frac{\alpha Ac - D_H}{Ac - D_C}}{\beta - \frac{\beta Ac + D_O}{Ac - D_C}}(x-\beta)$$

$$= \frac{\alpha D_C - D_H}{\beta D_C + D_O}(x-\beta)$$

上式は $\frac{H}{C}-\frac{O}{C}$ 図作製の基本式であり、これにより種々の酸化反応の考察を行うことができる。またこの式を用い、前述の各種酸化反応を $\frac{H}{C}-\frac{O}{C}$ 図上にあらはすと第1図のごとくなる。

実験方法

試料炭を100mesh下に粉碎し、第2図のごときガラス製の流動酸化装置において下部より空気を送入し、石炭粉を流動せしめる。自動温度調節器付きの電気炉を用い、150°Cに加熱する。所定の時間に適当量の試料を採取し、マイクロ法にて元素分析を行う。

第2図 流動酸化装置

実験結果

大平、中郷、美唄、三池炭について流動法により、空気にて150°Cで酸化した場合の元素分析値を表示すれば第1表のごとくなる。さらに $\frac{H}{C}$ 、 $\frac{O}{C}$ の値をとり図示すれば第3図のごとくなり、いずれも直線となる。

実験結果の考察

今試料炭の $\frac{H}{C}$ 、 $\frac{O}{C}$ の値をおのおの α 、 β とし、種々の時間の酸化炭の $\frac{H}{C}$ 、 $\frac{O}{C}$ の関係の直線の傾斜を

T とすれば、 $\frac{\alpha D_C - D_H}{\beta D_C + D_O} = T$ である。今側鎖 $(CH_2)_{D_C} \cdot CH_3$ 中に種々の酸素を含む構造、すなわち $\{(CH_2)_{D_C} CH_3\}_{O_x}$ を側鎖に有するような構造を考える。これが酸化を受けて、次のごとき反応が起つたとする。

第1表 流動酸化炭の元素分析値

(但し酸素の量は100%より炭素、水素の%を引いた値である)

	C%	H%	O%	灰分	$\frac{H}{C}$	$\frac{O}{C}$
大平原炭	66.65	4.96	28.39	6.97	0.887	0.320
6時間	66.31	4.79	28.90	6.29	0.861	0.327
24時間	65.74	4.68	29.58	6.59	0.848	0.338
50時間	64.87	4.41	30.72	6.58	0.810	0.355
100時間	64.48	4.11	31.41	7.14	0.759	0.366
130時間	64.09	3.94	31.97	7.32	0.732	0.374
中郷原炭	77.20	5.44	18.36	4.87	0.840	0.179
6時間	75.42	5.19	19.39	4.91	0.819	0.193
24時間	73.26	4.63	22.11	5.10	0.753	0.227
50時間	72.41	4.42	23.17	5.11	0.724	0.240
100時間	71.43	4.15	24.42	5.30	0.692	0.257
130時間	70.76	4.03	25.21	5.45	0.679	0.267
美唄原炭	80.49	5.93	13.58	4.20	0.878	0.127
6時間	78.90	5.70	15.40	4.34	0.861	0.146
24時間	77.11	5.37	17.52	4.14	0.830	0.171
50時間	75.25	4.95	19.80	4.08	0.784	0.198
100時間	73.73	4.66	21.61	4.00	0.753	0.220
150時間	73.09	4.40	22.51	4.40	0.717	0.231
三池原炭	85.18	6.14	8.68	4.64	0.859	0.076
6時間	83.29	5.92	10.79	4.29	0.847	0.097
24時間	81.92	5.76	12.32	4.37	0.838	0.113
50時間	80.18	5.35	14.47	4.39	0.795	0.135
100時間	78.96	5.12	15.92	4.16	0.773	0.151
150時間	77.21	4.93	17.86	4.31	0.761	0.174

この反応については

$$\begin{cases} D_H = 2(D_C + 1) - K & \text{但し } K \text{ は } -\{(CH_2)_{D_C} \cdot CH_3\}_{O_x} \\ & \text{中の } >C=O \text{ の数} \\ D_C = 2 - \beta'(D_C + 1) & \beta' \text{ は側鎖中の } \frac{O}{C} \text{ (原子比) とする} \end{cases}$$

$$T = \frac{\alpha D_C - \{2(D_C + 1) - K\}}{\beta D_C + \{2 - \beta'(D_C + 1)\}}$$

これより D_C を求むれば

$$D_C = \frac{2(T+1) - \beta'T - K}{(\alpha - 2) - T(\beta - \beta')}$$

今石炭構成分子中の酸素原子が核と側鎖に均等の割合で分配していると仮定*すれば

* 赤外吸収スペクトルの結果を用いることによりこの仮定を取り除くことができる。(工化誌投稿中)

$\beta' = \beta$ となり、 Dc の値はつぎのごとくなる。

$$Dc = \frac{2(T+1) - \beta T - K}{\alpha - 2}$$

これを今 $K=0$ (側鎖中のカルボニル基の数を無視する) として、大平、中郷、美唄、三池について計算すると第2表第I欄のごとくなる。

第2表 種々の仮定のもとに酸化除去せられる炭素数の計算値

	α	β	T	Dc		
				I	II	III
大平	+0.887	+0.320	-2.68	+2.24	-14.4	+11.4
中郷	+0.840	+0.179	-1.93	+1.31	-41.7	+8.3
美唄	+0.878	+0.127	-1.54	+1.08	-83.2	+7.2
三池	+0.859	+0.076	-1.24	+0.34	+113	+6.1

これらの結果よりして、酸化除去せられる側鎖の長さ、若いものの方が長いことが分る。

さらに Pitt の開環説により計算すると次のごとくなる。開環反応1においては、C, H に変化なく、O が4個増加し、

1においては (0, 0, +4),

2においては (-1, -1, +4),

3においては (-2, -2, +4), の反応となる。

従つて $\left. \begin{matrix} D_H = D_C \\ D_O = 4 \end{matrix} \right\}$ となる。

$$T = \frac{\alpha D_C - D_C}{\beta D_C + 4}$$

これより D_C を求むれば

$$D_C = \frac{4T}{\alpha - 1 - \beta T}$$

これらより上述の石炭について計算すると、第2表II欄のごとくなる。開環反応1, 2, 3によれば、 D_C は0, 1, 2 でなければならない筈であるが、大平、中郷、美唄においては負となり、三池では +113 となり不合理である。すなわち Pitt の開環説は、このような炭種については工合の悪いことが分る。Pitt の開環説を修正して、開環脱アルキル酸化反応を考えると、

この反応については

$$D_H = 2(D_C - 2) + 2 - K$$

$$D_O = 4 - D_C \beta'$$

$$T = \frac{\alpha D_C - \{2D_C - 2 - K\}}{\beta D_C + \{4 - D_C \beta'\}}$$

これより D_C を求むれば

第3図 流動酸化炭の $\frac{H}{C} - \frac{O}{C}$ 図

× 大平 ○ 三池 □ 中郷 △ 美唄

$$D_C = \frac{4T - 2 - K}{(\alpha - 2) - T(\beta - \beta')}$$

前述のごとく

$\beta' = \beta, K=0$ と仮定すれば、

$$D_C = \frac{4T - 2}{\alpha - 2}$$

大平、中郷、美唄、三池についての計算結果は、第2表III欄のごとくなり、側鎖が大幅長くなる。このように長い側鎖の存在を考えることは困難である。従つてこの考え方もあまり妥当であると考えすることはできない。

結 論

酸化反応を $\frac{H}{C} - \frac{O}{C}$ 図について検討して次の結果を得た。

1. 酸化過程の試料は、 $\frac{H}{C} - \frac{O}{C}$ 図上において酸化前試料の点と反応完結試料の点を結ぶ直線上にある。
2. 試料1分子中の炭素、水素、酸素の数の如何にかかわらず、試料の $\frac{H}{C} = \alpha, \frac{O}{C} = \beta$ の値が一定で、かつこの酸化反応により失なわれる炭素、水素、および増加する酸素の数 (おののお D_C, D_H, D_O) が一定ならば、酸化物はすべて $\frac{H}{C} - \frac{O}{C}$ 図上で一直線上にのる。
3. 上記の直線の傾斜は $\frac{\alpha D_C - D_H}{\beta D_C + D_O}$ である。
4. 種々の時間の 150°C における空気酸化炭を $\frac{H}{C} - \frac{O}{C}$ 図上に表わすと一直線上にのる。
5. 上記の直線の式を各種石炭化度炭の空気酸化 (150°C) 物にあてはめ、一、二の仮定のもとに計算すると、石炭化度の低いものの方が酸化除去される側鎖が長いという結果が得られる。
6. Pitt の開環説により計算すると不合理が生じ、この説はあまり納得ができない。
7. 脱アルキル開環を考えた場合にも側鎖が相当長くならなければならない。

文 献

- 1) W. N. Adams and G. J. Pitt, *Fuel*, **34**, 383 (1955).
 2) D. W. van Krevelen, *Brennstoff-Chem.*, **83**, 260 (1952).
 3) D. W. van Krevelen, *Fuel*, **29**, 269 (1950).

Studies on Oxidation Reaction of Coal from a view point of Elementary Composition.

by Shuya Fujii, Fujiko Yokoyama

(Waseda University)

SYNOPSIS:— By the theoretical calculation of typical oxidation reaction, if the values of $\frac{H}{C}=\alpha$, and $\frac{O}{C}=\beta$ of original coal are constant, and the number of carbon and hydrogen atoms which were lost (D_C , D_H) and the number of oxygen atoms which increased (D_O) by oxydation, are constant, oxidized materials are on the streight line on the $\frac{H}{C}-\frac{O}{C}$ graphs, independent of the number of the carbon, hydrogen, and oxygen of the original coal. And the inclination of this streight line is $\frac{\alpha D_C - D_H}{\beta D_C + D_O}$.

When the analytical results of air oxidized coals of different oxidized time are plotted on the $\frac{H}{C}-\frac{O}{C}$ graph, they are on the streight line. The length of the side chain lost by oxidation, which can be calculated by using the uper equation, increases with the decrease of the coaliffcation rank. The result of the calculation on the assumption of the ring rupture theory presented by Pitt and the dealkylation ring rupture is not reasonable.

会費払込みについて

昭和34年度本会正会員会費および特別会員会費未納の方は至急御払込み下さいますようお願い申し上げます。

なお振替用紙は38巻381号(1月号)にハサミ込みのものを御利用下さい。

正 会 員 会 費 (年額) 1,000円

特別会員会費 (〳) 1 〳 7,000円