石炭の炭化初期段階に関する研究 (VIII)

——含酸素官能基の挙動——

—昭和42年7月29日受理—

石炭技術研究所 畑見正男・大沢祥弘
杉村秀彦

I. 緒 言

石炭の含酸素官能基に関しては、古くから多くの研究¹⁾²⁾³⁾がなされ、またその測定方法⁴⁾も多岐にわたっている。これら含酸素官能基の中で、石炭中に最も多く存在すると考えられているヒドロキシル基の定量に関しては、種々の方法で行なつた測定値相互間に比較的良好一致が得られている⁴⁾。しかしながら、カルボニル基に関しては、測定者、測定方法によつてかなりの開きがあり、いまだ多くの疑問点が残されている。

一方、石炭中の含酸素官能基の加熱による変化を実測した例はきわめて少ない。Iyengar ら⁵⁾は、77~80% C 炭を 385~420°C に加熱すると、官能基酸素が急激に減少し、官能基以外の酸素が増加することを報告している。また、Nandi ら⁶⁾は、石炭を 200~1,000°C で処理し、得られた熱処理炭のカルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボニル基などの含有量を測定し、400~500°C の温度領域で、官能基酸素が極大値をとることを認めている。さらに、Angelova ら⁷⁾⁸⁾は、3種の性質の異なるブルガリア炭を 250~850°C で処理し、得られた熱処理炭のヒドロキシル基、カルボニル基を測定し、軟化、熔融の温度領域で官能基酸素が一度増加すること、特にコークス用炭にこの傾向が著しいことを認めている。

本研究では、グループ研究の共通試料として用意された各種石炭化度の石炭⁹⁾および加熱炭¹⁰⁾の含酸素基を測定し、石炭化および加熱による官能基の挙動を検討した。

II. 実 験

対象とする含酸素官能基は、カルボキシル基、ヒドロキシル基およびカルボニル基の3種に限定した。定量方法は、それぞれ、酢酸カルシウムとのイオン交換法、アセチル化法およびヒドロキシルアミン法を採用した。これらの方法は、原則として、Blom ら²⁾および武谷ら³⁾の方法を参照したものであるが、試料の処理能力、迅速性などを考慮して若干の改良を加えて行

なつた。

測定は、原則として、1試料について2回の測定を行ない、その平均値を採用した。その開きが0.3%以上あつた場合は、さらに1回の測定を行ない、3個の測定値の中で近接する2つの測定値の平均値をとつた。3回の測定でも開きが0.3%以内にとどまらない場合は、さらに2回の測定を行なうという方法をとつた。測定値のばらつきは少なく、大体10例中8例までは、最初の2回の測定で一致した値が得られた。

1. サンプルの調整

サンプルより取出した試料は、メノー乳鉢で、全量 60 Tyler mesh 以下に粉碎し、1 N-HCl 中に時々振り混ぜながら、室温で約 20 hr 浸した後、5 B 定量用濾紙 (110 mm φ, 東洋濾紙) で濾過し、洗液中に Cl⁻ が検出されなくなるまで水洗した。湿潤試料は、減圧下に、60~70°C で約 20 hr 乾燥し、官能基測定の試料とした。

2. カルボキシル基の定量

試料約 500 mg を共栓つき 100 cc 容量三角フラスコに精秤し、数滴のメタノールで湿潤させた後、²/₁₀ N-(CH₃COO)₂ Ca 50 cc を加え、時々激しく振り混ぜながら 25°C で約10日間放置し、5 B 定量用濾紙で濾過、水洗し、濾液、洗液を合せてフェノールフタレインを指示薬として ¹/₁₀ N-NaOH で滴定した。また、²/₁₀ N-(CH₃COO)₂ Ca 50 cc のみの空試験も併せ行なつた。

$$\text{計算} \quad O_{COOH} = \frac{\frac{1}{10}(T - T_B)f}{S} \times 32 \times 100 (\%)$$

ただし O_{COOH} : カルボキシル基酸素 (%)

T : ¹/₁₀ N-NaOH 滴下量 (cc)

T_B : 空試験 ¹/₁₀ N-NaOH 滴下量 (cc)

f : ¹/₁₀ N-NaOH ファクター

S : 試料重量 (mg)

3. ヒドロキシル基の定量

試料 600 mg を 200 cc 容量三角フラスコにとり、

Table 1 Oxygen containing

No.		1	2	3	4	5	6	7
Coal		Tempoku	Chikubetsu	Taiheiyo	Kashima	Takamatsu	Bibai	Akabira
HTT	C %	72.7	76.8	77.8	78.1	79.8	81.1	83.4
Original	O _{total}	20.1	15.6	14.9	12.5	12.8	11.0	8.4
	O _{COOH}	2.0	0.7	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
	O _{OH}	10.2	7.6	7.2	8.0	7.8	5.7	5.0
	O _{C=O}	4.8	3.3	3.2	3.0	2.9	2.5	1.7
	O _{rest}	3.1	4.0	4.3	1.3	2.0	2.7	1.6
200°C	O _{total}	20.3	14.8	14.1	11.3	12.4	10.4	8.3
	O _{COOH}	1.9	0.7	0.2	—	—	—	—
	O _{OH}	10.2	7.0	6.9	7.1	7.7	5.8	5.1
	O _{C=O}	4.9	—	2.9	—	—	2.7	2.1
	O _{rest}	3.3	—	4.1	—	—	1.9	1.1
250°C	O _{total}	20.1	15.3	14.1	11.3	12.6	10.3	8.4
	O _{COOH}	1.8	0.7	0.1	—	—	—	—
	O _{OH}	9.9	7.1	6.9	6.9	7.6	6.1	5.1
	O _{C=O}	4.6	—	3.5	—	—	2.9	2.1
	O _{rest}	3.8	—	3.6	—	—	1.3	1.2
300°C	O _{total}	19.6	14.5	14.2	11.0	12.8	10.8	7.9
	O _{COOH}	1.2	0.5	0.1	—	—	—	—
	O _{OH}	9.6	7.2	6.7	7.0	7.7	5.8	4.9
	O _{C=O}	4.4	—	3.3	—	—	2.8	2.1
	O _{rest}	4.4	—	4.1	—	—	2.2	0.9
350°C	O _{total}	18.3	13.8	13.6	10.7	12.6	10.1	7.6
	O _{COOH}	0.7	0.5	0.1	—	—	—	—
	O _{OH}	8.8	7.2	6.4	7.0	7.6	6.1	5.0
	O _{C=O}	4.2	—	3.0	—	—	2.8	2.0
	O _{rest}	4.6	—	4.1	—	—	1.2	0.6
400°C	O _{total}	15.3	11.7	11.3	9.0	11.4	9.1	7.5
	O _{COOH}	0.5	0.4	0.1	—	—	—	—
	O _{OH}	7.4	6.7	6.0	6.3	7.1	5.3	4.9
	O _{C=O}	3.6	—	3.5	—	—	2.7	2.3
	O _{rest}	3.8	—	1.7	—	—	1.1	0.3
450°C	O _{total}	12.7	10.9	11.1	8.5	10.3	8.6	6.4
	O _{COOH}	0.5	0.7	0.2	—	—	—	—
	O _{OH}	4.3	5.8	5.2	5.7	5.3	4.6	3.9
	O _{C=O}	2.3	—	2.9	—	—	2.4	2.4
	O _{rest}	5.6	—	2.8	—	—	1.6	0.1
500°C	O _{total}	—	8.4	8.6	7.8	8.0	7.2	6.1
	O _{COOH}	—	0.7	0.3	—	—	—	—
	O _{OH}	—	2.8	2.7	3.3	3.0	1.9	1.3
	O _{C=O}	—	—	1.6	—	—	0.9	1.2
	O _{rest}	—	—	4.0	—	—	4.4	3.6

functional groups

8	9	10	11	12	13	14	14'	15	16
Miike	Yūbari	Southern-Bell	Hashima	Moura	Michel	New-River	Nishi-kawachi	Itmann	Ōmine
84.5	86.2	86.6	87.2	87.6	88.4	89.0	89.8	90.7	93.2
7.1	5.3	5.3	5.4	5.1	4.3	3.6	2.4	2.5	1.2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.7	2.2	3.6	2.3	2.8	1.9	1.9	1.1	0.6	0.6
1.4	1.5	1.3	1.5	1.4	1.0	0.7	0.8	0.5	0.3
2.0	1.6	0.4	1.6	0.9	1.4	0.9	0.5	1.4	0.3
6.7	4.6	6.3	5.3	4.7	3.5	3.7	2.3	2.3	1.6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.5	2.1	3.4	2.2	2.2	1.4	1.4	1.1	0.4	0.4
—	1.8	—	1.5	—	1.3	—	—	—	—
—	0.7	—	1.6	—	0.8	—	—	—	—
6.6	4.8	6.5	5.1	4.4	3.2	3.9	2.4	2.2	1.9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.3	2.2	3.4	2.6	2.2	1.3	1.1	1.1	0.6	0.4
—	1.5	—	1.5	—	0.9	—	—	—	—
—	1.1	—	1.0	—	1.0	—	—	—	—
6.6	4.5	6.3	5.2	4.1	3.8	3.8	2.2	2.0	1.7
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.4	2.2	3.3	3.0	2.1	1.4	1.4	1.2	0.7	0.4
—	1.5	—	1.6	—	0.9	—	—	—	—
—	0.8	—	0.6	—	1.5	—	—	—	—
6.9	4.4	6.3	5.0	4.2	3.7	3.9	2.3	2.3	1.6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.9	2.4	3.4	2.9	2.2	1.8	1.7	1.2	0.5	0.4
—	1.8	—	1.7	—	1.5	—	—	—	—
—	0.2	—	0.4	—	0.4	—	—	—	—
5.9	4.6	6.1	5.2	4.5	3.9	3.6	2.6	2.3	1.0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.8	2.8	3.8	2.9	2.3	1.9	2.0	1.6	0.8	0.4
—	2.1	—	1.8	—	1.6	—	—	—	—
—	0.0	—	0.5	—	0.4	—	—	—	—
6.2	4.2	6.0	4.1	4.7	3.9	3.8	2.7	2.4	1.0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.7	2.9	3.1	2.4	2.2	1.9	1.8	2.0	0.9	0.5
—	1.8	—	1.8	—	1.7	—	—	—	—
—	0.0	—	0.0	—	0.3	—	—	—	—
5.2	4.1	4.9	4.2	4.3	3.4	2.9	2.4	2.6	0.9
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.3	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.8	1.2	0.6	0.4
—	1.1	—	1.3	—	1.3	—	—	—	—
—	2.2	—	2.1	—	1.4	—	—	—	—

無水酢酸ピリジン (1:2) 混合液 20 cc を加え、防湿管つきジムロートを取りつけ、砂浴上で無水酢酸ピリジン混合液がわずかに沸とうする程度に約 20 hr 加熱反応せしめた。反応液は、冷却後水で希釈して 200 cc とし、5 B 定量用汚紙で汚過し、さらに 600~800 cc の水で洗浄した後減圧下に 60~70°C で約 20 hr 乾燥した。得られた乾燥アセチル化炭の 300~500 mg を精秤して 200 cc 容量三角フラスコにとり、数滴のメタノールを滴下して湿潤させ、Ba(OH)₂·8H₂O 2 g を投入し、さらに、水 40 cc を加え、ジムロートを取りつけ、砂浴上に約 20 hr 水がわずかに沸とうする程度に加熱し加水分解を行なった。加水分解液は、冷却後 5 B 定量用汚紙で汚過水洗し、汚液、洗液を合せてメスフラスコで 200 cc とした。ピペットでその 50 cc をとり、Amberlite IR 120 (H型) を充填したカラム (14mmφ×250mm) を 3~4 cc/min の流速で通過させ、さらに 150 cc の水をととして洗浄した。通過液は、フェノールフタレインを指示薬として、1/10 N-NaOH で滴定した。また、Ba(OH)₂·8H₂O のみの空試験も併せ行なった。

$$\text{計算} \quad O_{OH} = \frac{4 \times \frac{1}{10} (T - T_B) f}{S - 4 \times 42 \times \frac{1}{10} (T - T_B) f} \times 16 \times 100 \quad (\%)$$

ただし O_{OH} : ヒドロキシル基酸素 (%)

S : アセチル化炭重量 (mg)

4. カルボニル基の定量

試料 700mg を 200 cc 容量の三角フラスコにとり、NH₂OH·HCl 1g とピリジン 15cc を加え、防湿管つきジムロートを取りつけ、砂浴上にピリジンがわずかに沸とうする程度に約 20 hr 加熱反応せしめた。内容物は、冷却後水 40 cc で希釈し、35 wt % HCl 18 cc を加え、5 B 定量用汚紙で汚過し、600~800 cc の水で洗浄した。得られたオキシム化炭は、60~70°C で減圧下に約 20 hr 乾燥した後、セミマイクロケルダール法 (HI 前処理後 JIS 法を適用) で窒素の定量を行なった。また、上述の水洗操作により、洗液中に Cl⁻ は検出されなくなるまで水洗できたが、ピリジンの石炭質への収着がかなり強く、完全に除去し得なかつた。したがって、試料をピリジンのみに懸濁させた状態で空試験を併行して行ない、その付着量を補正した。

$$\text{計算} \quad O_{C=O} = \frac{16(D - M)}{14 \times 100 - 15D} \times \frac{^{14}/_{79} \times 100 - M'}{^{14}/_{79} \times 100 - M} \times 100 \quad (\%)$$

ただし $O_{C=O}$: カルボニル基酸素 (%)

D : オキシム化炭窒素含有量 (%)

M : 空試験炭窒素含有量 (%)

M' : 試料炭窒素含有量 (%)

III. 結果および考察

Table 1 に結果をまとめて示す。表の中で Orest とあるのは、全酸素^{9,10)} から 3 種の官能基酸素を差し引いた残りである。また、O_{COOH} の測定は、天北炭 (1)、築別炭 (2)、太平洋炭 (3) 以外は量的に少なかつたために行なわなかつた。O_{C=O} の測定も、加熱炭について 7 炭種 (1, 3, 6, 7, 9, 11, 13) にしぼった。

Fig. 1 に原炭の C% に対する酸素分布状態を示す。いずれの官能基も、C% が増加するにしたがつて連続的に減少する傾向を示している。78.1% C 炭 (4) および 79.8% C 炭 (5) が曲線から外れている。前者に関しては、全酸素算出に際して無機イオウを補正しなかつたため⁹⁾ と考えられる。後者については、この試料炭の種々の測定値⁹⁾¹⁵⁾ を C% に対してプロットすると日本炭の系列から外れることが認められており、特殊な石炭だからであろう。

Fig. 1 Oxygen distribution in coals

ここに得られた各官能基酸素と、C% との関係のを他の文献に示される値と比較してみると、O_{COOH}^{11~13)} および O_{OH}²⁾³⁾¹¹⁾¹²⁾ については比較的よい一致を示す。O_{C=O} に関しては、武谷ら³⁾ (ヒドロキシアミン法)、

Halleux ら¹²⁾ (還元アセチル化法) の値とは比較的良好一致を示しているが, Blom ら¹³⁾ (TiCl_3 還元法) の値と比較すると, 特に 80% C 以下で大きな開きがある。この開きは, 日本炭と外国炭の違いというには大き過ぎ, むしろ測定方法の違いによるものと考えられる。

Fig. 2 Changes of hydroxyl oxygen by heat treatment

熱処理炭の O_{OH} は Table 1 のごとくであり, その代表的なものを Fig. 2 に示す。 O_{OH} の加熱による変化をみると, その熱安定性は, 原炭の石炭化度が高くなるにしたがって大きくなる。すなわち, 72.7% C 炭 (1) では, 300°C 付近から減少を始めるが, 石炭化度が上るにしたがって減少開始温度は上昇し, 77.8% C 炭 (3) では, 350°C で, 83.4% C 炭では 450°C で始めて減少が認められる。84~90% C 炭 (8~14') では, 逆に, 350°C 付近で増加する傾向があり, 400~450°C で極大値を持つ。

$\text{O}_{\text{C=O}}$ の変化を Fig. 3 に示す。全般にわたって O_{OH} の変化に似ているが, 熱安定性は, O_{OH} よりやや大きいようである。すなわち, 77.8% C 炭では, 減少開始温度が 450°C になり, 83.4% C 炭では, 450°C で極大を示すようになる。86~89% C 炭 (9, 11, 13) では, O_{OH} の変化と同じように 400~450°C で極大を示している。

O_{OOH} の変化は, Table 1 に示すごとく熱処理温度 (HTT) とともに単調に減少している。

Fig. 3 Changes of carbonyl oxygen by heat treatment

Fig. 4 Changes of unreactive oxygen by heat treatment

O_{rest} の変化を Fig. 4 に示す。この O_{rest} の値は, 誤差が累積されて各点のばらつきが大きくできてきているが, 72.7% C 炭 (1) の例外を除いては, いずれの石炭でも O_{rest} は, HTT の増加につれて減少し, 400°C 付近で極小値をとり, 450~500°C で急激に増加する傾向を示している。72.7% C 炭では, 逆に, HTT とともに増加をしている。これらの傾向は, Lahiri

ら⁵⁾, Angelova ら⁷⁾の結果と定性的には一致している。

ここで, O_{COOH} は別として, 含酸素官能基は比較的熱に対して安定であり, 特に粘着性を示す石炭では, 流動性を示す温度領域で, なお多量の官能基酸素が存在していることは注目すべきである。

つぎに熱処理炭の収率¹⁰⁾を考慮して, 熱処理に伴う酸素の収支を示したのが Fig. 5~11 である。図中, O_d とあるのは, ガス, タール中に, また水として揮散した酸素である。これらの図を全般的にみると, 石炭化度により含酸素官能基は特徴的な挙動を示していることがわかる。すなわち, Fig. 5~8 に示すごとく, 72~84% C 炭では, 官能基は単に HTT 上昇とともに減少しているに過ぎないが, 84~90% C 炭では, Fig.

9~11 に示すように流動性を示す温度領域で一度増加して極大値をとり, 固化点で再び減少する傾向にある。さらに, 無煙炭(16)になると, Table 1 に示すようにこの程度の温度では官能基酸素はほとんど変化しない。また粘着性の大きい 86.2% C 炭, 87.2% C 炭では, Fig. 9, Fig. 10 に示すように, 400~450°C で O_{rest} がほとんど零になつている。

ここで興味深いのは, 粘結炭において, 350~400°C で官能基酸素が増加することであるが, 官能基定量法の石炭への適用性, 特にカルボニル酸素の定量法に疑問点があること, Blom ら⁴⁾¹⁴⁾による 70% C 以上の石炭では, O_{rest} は存在しないのではないかとの見解もあるので, つぎの二つの可能性を想定して考察を進めることにする。

Fig. 5 Oxygen balance of Tempoku Coal (C, 72.7%) by heat treatment

Fig. 6 Oxygen balance of Taiheiyo Coal (C, 77.8%) by heat treatment

Fig. 7 Oxygen balance of Bibai Coal (C, 81.1%) by heat treatment

Fig. 8 Oxygen balance of Akabira Coal (C, 83.4%) by heat treatment

Fig. 9 Oxygen balance of Yūbari Coal (C, 86.2%) by heat treatment

Fig. 10 Oxygen balance of Hashima Coal (C, 87.2%) by heat treatment

Fig. 11 Oxygen balance of Michel Coal (C, 88.4%) by heat treatment

(1) 原炭中に元から存在し試薬と反応し得なかつた官能基が、熱処理により試薬と反応し得る状態に変わった。

(2) 実験結果に示されるとおり、流動性を示す温度領域で、不活性酸素への移行が起こり、固化点で再び活性酸素から不活性酸素へと移行する。

(1) に関しては、従来からいわれている石炭中の酸素官能基の測定に附随する種々の困難性が考えられる。すなわち、不均一系反応であることに起因する試薬の滲透性の問題、化学構造による立体障害、OH 相互間あるいは OH と C=O 間の水素結合など試薬との反応を阻害する種々の因子が考えられる。石炭を 300~500°C で熱処理すると、物理的、化学的性質の変化がかなり起こる¹⁰⁾¹³⁾こと、特に今問題としている粘着性の強い石炭では、400°C 前後で高い流動性を示し、石炭の分子あるいはミセルがかなり激しく運動することが考えられ、前述のような反応を阻害する因子が除去される可能性も考えられる。

Blom ら⁴⁾¹⁴⁾は、70% C 以上の石炭では、 O_{COOH} 、 O_{OH} および $O_{C=O}$ を加算すると大体 O_{total} に等しくなることから O_{rest} の存在を疑問としている。本実験で得られた原炭の $O_{C=O}$ の値を Blom らの値と比較すると、70~80% C 炭では前者は後者よりはるかに小さな値であるが、80% C 以上ではやや小さい程度でそれ程大差は認められない。したがって、粘着炭の範囲のみにしぼって考えれば、粘着炭では 400~450°C で熱処理すると O_{rest} がほとんど零になることから、Blom らの結果と一致することも考えられる。

(2) については、Angelova ら⁷⁾の指摘しているようにつぎのような化学変化も考えられる。すなわち、石炭がプラスチック状態に移行するに際して -O- 架橋の切断が起こり、 O_{OH} および $O_{C=O}$ を生ずる。同時に低分子化合物を生ずる。新しく生じた化合物は揮発することなく、また温度に対しても比較的安定である。石炭のプラスチック状態への移行と、プラスチック状態を示す温度範囲とはこれによるものである。-O- 架橋の切断により生じた化合物は、さらに温度が上昇するとこわれて C-C あるいは C-O-C などの結合を生じ縮合してゆく。この Angelova らの考え方は、84~90% C 炭では酸素の絶対量が少ないことを考慮したとき、酸素がはたしてどれだけ架橋構造に寄与しているのか、軟化、熔融、固化の現象を単に酸素架橋のみで説明し得るかどうかという点で疑問はあるが、粘着炭の 300~500°C で示す挙動の一因としては考えられる。

以上2つの可能性について述べたが、さらに明確な検討は今後の課題である。

IV. 総 括

日本炭12種、外国炭5種およびこれらを200~500°Cで熱処理して得られた熱処理炭の含酸素官能基の定量を行なった。原炭の O_{COOH} , O_{OH} の値については、従来報告されている値と大体一致した値が得られた。 $O_{C=O}$ の値は、武谷らの北海道炭についての同一測定法による値、Halleux らの値に近い値であつた。しかしながら石炭中の $O_{C=O}$ の定量法には問題が残されている。各官能基酸素はC%増加に伴って連続的に減少する傾向にあつた。

熱処理炭については、Angelova らの結果と定性的には一致した値が得られた。官能基酸素の熱安定性は、 O_{COOH} は別として、比較的大きく、原炭の石炭化度が増加するにしたがつて高くなる傾向にあつた。特に、84~90°C炭では流動性を示す温度領域で、 O_{rest} が減少し、官能基酸素が増加する傾向が認められた。

84~90°C炭の含酸素基が、350~500°Cで示す熱挙動に対し2つの可能性(1. 試薬との反応性、2. 化学変化)を相定して考察を行なった。

終りに、本研究に対し種々有益な御助言をいただいた資源技術試験所石炭部本田英昌部長をはじめ、石炭部各位、早稲田大学理工学部藤井修治教授、北炭化成工業 K. K. 宮下功研究室長に対し深く感謝致します。

文 献

1) M. Ihnatowicz: *Prace Głównego Inst. Gornic-*

twa, Komun. 125, 3 (1952)

- 2) L. Blom, L. Edelhausen and D. W. van Krevelen: *Fuel*, 36, 135 (1957)
- 3) 武谷愿, 伊藤光臣, 牧野和夫, 横山晋: 北大工学部研究報告, 第35号, 120~128 (1964)
- 4) D. W. van Krevelen: "Coal", Elsevier, Amsterdam, p. 160~176 (1961)
- 5) S. P. Nandi, R. A. Kini und A. Lahiri: *Brennstoff-Chem.* 40, 85 (1959)
- 6) M. S. Iyengar und A. Lahiri: *ibid.*, 40, 8 (1959)
- 7) G. Angelova und L. Lazarov: *ibid.*, 46, 204 (1965)
- 8) G. Angelova, L. Lazarov und I. Pumpalov: *ibid.*, 46, 372 (1965)
- 9) 杉村秀彦, 大沢祥弘, 畑見正男, 佐藤春三, 本田英昌: 燃協誌, 45, 199 (1966)
- 10) 杉村秀彦, 大沢祥弘, 畑見正男, 佐藤春三, 本田英昌: *ibid.*, 45, 618 (1966)
- 11) S. Friedman, M. L. Kaufman, W. A. Steiner and I. Wender: *Fuel*, 40, 33 (1961)
- 12) A. Halleux, S. Delavarenne and H. Tshamler: *ibid.*, 40, 74 (1961)
- 13) 杉村秀彦, 紫波正史, 真田雄三: 燃協誌, 45, 884, (1966)
- 14) L. Blom: Thesis, Univ. of Delft (1960)
- 15) 藤井修治, 戸叶浩敬, 新畑俊治: 燃協誌, 45, 434 (1966)

Chemical Structure and Properties of Heat Treated Coal in the Early State of Carbonization (VIII) —Behaviours of Oxygen Containing Functional Groups—

by Masao Hatami, Yoshiro Ōsawa and Hidehiko Sugimura
(Coal Mining Research Centre)

SYNOPSIS:—Many studies concerning the oxygen containing functional group in coal substance and its extracts have been done to investigate its chemical properties and structure. On the other hand, little has been known of the behaviours of functional oxygen groups in coal by heat-treatment. Present authors determined the contents of carboxyl, hydroxyl and carbonyl groups in twelve Japanese coals, five foreign coals and the heat-treatment products of these coals, and attempted to clarify the behaviours of

oxygen containing functional groups in the early state of carbonization (200~500°C).

As for the analytical methods of carboxyl, hydroxyl and carbonyl groups, ion exchange method in aqueous calcium acetate solution, acetylation method in acetic anhydride-pyridin solution and oximation method with hydroxyl amine hydrochloric acid in pyridine were adopted respectively.

The results of determination of carboxyl and hydroxyl groups in original coals agreed with those reported by Blom *etal.*, Friedman *etal.*, Halleux *etal.*, Takeya *etal.*, and so on. As for carbonyl groups in original coals, relatively good agreements were obtained when comparing our results with those reported by Halleux *etal.* and Takeya *etal.*, but there were large differences between our results and those reported by Blom *etal.* especially in the range from 70°C to 80°C.

The carboxyl, hydroxyl and carbonyl groups in original coal decreased almost lineally with coal rank.

The behaviours of functional oxygen groups by heat treatment were characteristic of the coal rank of original coals. In low rank coals, the functional oxygen groups decreased gradually above a certain heat treatment temperature (HTT), and the higher the coal rank, the higher the temperature where the functional groups began to decrease.

In caking or coking coal, however, the functional oxygen groups began to increase at about 350°C and had a maximum at about 400°C.

The rest oxygen of all coals investigated, with the exception of that of Tempoku coal (the lowest rank coal), decreased slightly at first and then abruptly with HTT and had a minimum at about 400°C and again increased abruptly at 450~500°C. The rest oxygen of Tempoku coal began to increase at about 250°C and continued to increase with HTT.

These tendencies agreed qualitatively with those reported by Angelova *etal.*

Considering the yields of heat treated coals, discussion about the oxygen balance by heat treatment was also made.