ガスクロマトグラフィー による膨潤炭成分の検討

—昭和42年11月10日 石炭学会議講演—

九州工業技術試験所 中川雅直・山田泰弘

I. 緒 言

膨潤炭は歴青炭をタール系溶剤に加熱溶解した歴青質であり、初めは主に電極材料にする無灰コークスを得る目的で研究された^{1)~8)}。その後膨潤炭の透水性が低く、電気絶縁性がよいうえに厚塗りでできる特徴に注目され、埋設管用塗料として益んに利用されるようになった。ところが、近年になって、石炭の需要減退に対する一方策として需要の多い舗装材に膨潤炭を利用しようとする機運が高まってきた。しかし適性を備えた膨潤炭を造るためには、原料の所要性状、ならびに製造条件と生成物の性状との関係などについて知る必要があるが、まだ基礎的な検討が不十分なために舗装用膨潤炭の工業生産は実現されていない。

上述のような背景の下で、筆者らは膨潤炭の調製条件、原料炭および溶剤の性状などが生成物の性状、ならびにその成分の性状におよぼす影響を本質的な面から解明しようと考え、本研究を行なった。本報は代表的な九州炭である三池炭と典型的なタール系溶剤から調製した膨潤炭の揮発性成分、ならびに溶剤分別成分の性状について、昇温—および熱分解—ガスクロマトグラフィーにより検討した結果の要約である。

II. 試料および実験方法

三池炭は宮浦坑、本層の炭丈をとり、そのまま 60 mesh 全通に粉碎したもので、灰分は約15%である。コールタール(脱水タール)、脱晶アントラセン油およびクレゾール酸(JIS K 2451, 1号)は三井化学製または八幡化学製のものであり、ピッチ油は東海電極若松工場でカーボンブラック原料に使用しているものである。

反応釜は内容積約 800cc、攪拌羽根が釜の内壁をこすりながら廻転するようになっており、局部加熱が起らないように作られたものである。その中に原料約 400 g を入れ、常圧の窒素雰囲気中で所定温度まで 2hr. で昇温し、所定時間保持して膨潤炭を調製した。

生成物はその 1 g を 50cc の二硫化炭素に溶解、分

散させ、よくふりまぜてその 10 μ l をとってガスクロマトグラフィー試料とした。また生成物 1 g をソックスレーを用いて 100cc のベンゼンで抽出し、抽出液は蒸発乾固した後ベンゼン 1cc で溶解、それにメタノール 100cc を加えて樹脂成分を分別した。得られたベンゼン不溶分および樹脂成分は真空乾燥して熱分解ガスクロマトグラフィー試料とした。

ガスクロマトグラフは島津 GC-1C 型または 2C 型を用い、FID 検出器を使用した。カラムは内径 3mm、長さ 3m のステンレス管で、シリコンオイル SE30 5% をつけたシマライトを固定相とするものである。

熱分解装置は内径 7mm、長さ 30cm のステンレス反応管(空間を少なくするための内管と、試料移動用の摺動棒を内蔵する。)と、外部加熱用の長さ 10cm の環状電気炉から構成される。反応管の一端には試料用ステンレス製ポートが内蔵され、またキャリアーガスの導入口があり、他端はガスクロマトグラフカラムに直結してある。ステンレスポートに試料を入れ、キャリアーガスとして窒素を 40cc/min. で流しながら反応管中央部を所定温度に上昇する。この間試料ポートは反応管内の一端に保持し、外部から水冷して加熱されないようにする。所定温度になってから試料ポートを反応管中央部に迅速に移動させ、直ちにカラムの昇温を開始する。試料ポートは所定温度に 30sec. 保持した後反応管の端にもどす。

ガスクロマトグラムのピークは標準試薬のものと対照して同定した。

III. 実験結果と考察

1. 試料の溶剤分別

石炭：溶剤の配合比(以下配合比と称す。)および反応温度の違う膨潤炭のベンゼン、メタノールによる溶剤分別結果を Fig. 1, 2 に示す。また石炭と溶剤を別々に加熱したものについても溶剤分別を行ない、以下の結果を得た。

すなわち、タール膨潤炭のベンゼン不溶分はかなり

- A: Soluble in benzene and methanol
 B: Soluble in benzene, insoluble in methanol
 C: Insoluble in benzene

Fig. 1 Solvent extraction of tar bōjuntan

- A: Soluble in benzene and methanol
 B: Soluble in benzene, insoluble in methanol
 C: Insoluble in benzene

Fig. 2 Solvent extraction of anthracene oil bōjuntan

多く、その量は別々に加熱処理した石炭とタール中のベンゼン不溶分の和より多いものであった。一方、ベンゼン不溶分とベンゼン可溶でメタノールに不溶な樹

脂成分の含量は石炭およびタール中の量の和にほぼ等しいこと、ならびに、本実験の範囲では、処理温度が高いほどベンゼン不溶分と樹脂成分の量が多くなることが知られた。

アンスラセン油膨潤炭ではベンゼン不溶分が少なく、またその量と前述の石炭とアンスラセン油中のものの和との差が少ない。そしてアンスラセン油の配合を多くするとベンゼン不溶分の量が上述の和より少なくなつて、石炭がかなり溶解したものと思われた。また樹脂成分の量も少なく、処理温度の影響も少ないようであった。

以上の結果からつぎのように考えられた。すなわち膨潤炭化過程では溶剤中のベンゼン可溶分による石炭の分解抽出反応と、メタノール不溶の樹脂成分と石炭との両者間、あるいは樹脂成分と溶剤中のベンゼン不溶分ならびに石炭三者間のベンゼン不溶分の生成反応が同時に起つていゝるものであろう。そしてそれらの反応による生成物はそれ自身で分解し、あるいは再び他の成分と反応するものであろう。そしてこのような反応では、樹脂成分が石炭に付着しやすいためか、特に樹脂成分と石炭との間、またはそれらとベンゼン可溶な芳香族成分との三者間の反応が起りやすいものであつて、その反応は新しい樹脂成分の再生とベンゼン不溶分の生成を伴うものであろう。そして原料とする溶剤中に樹脂成分が多い場合にはこの種の反応が起る機会が多いため、タール膨潤炭中のベンゼン不溶分が多いものと考えた。

また膨潤炭中のメタノール不溶の樹脂成分の量は原料とする溶剤中の樹脂成分の量と平行関係があり、三池炭を原料とする本実験の範囲では石炭の抽出物から多量の樹脂成分ができるとは考えられなかつた。

つぎに、処理時間による溶剤分別成分量の変化を調べた。その結果 330°C 処理では 0.5~2.5 hr. 以内に速い変化は終り、その後は緩慢な変化が認められたが、その緩慢な変化には特定の傾向が認められなかつた。それゆゑ以下の実験には 0.5 hr. 処理の膨潤炭を試料とした。

2. 揮発性成分について

Fig. 3 にアンスラセン油膨潤炭のガスクロマトグラムを示す。検出された主な成分はナフタリンからピレンまでのものであつて、アンスラセンがかなり多く、脂肪族化合物はほとんど認められなかつた。また他の膨潤炭、ならびに溶剤単独の加熱処理物についても類似のガスクロマトグラムを得た。ただし溶剤分別結果からも予期されるように、アンスラセン油膨潤炭

Bōjuntan: coal/anthracene oil=1:3 (W/W),
prepd. by 0.5hr. heating at 330°C
Column temp.: elevated from 200 to 260°C
by constant rate (4°C/min.), then
kept at 260°C

Fig. 3 Gaschromatogram of volatile components in anthracene oil bōjuntan

中の全揮性成分の量は同一配合比のタール膨潤炭の場合より多いこと、ならびにピッチ油およびピッチ油膨潤炭はフルオランテとピレンの含有量が多いこと、などの特徴が認められた。

つぎにタール膨潤炭のガスクロマトグラムから、検

Ratio in the figure: coal/tar ratio (W/W)
Bōjuntan: prepd. by 0.5 hr. heating at 330°C

Fig. 4 Relative GLC peak area of volatile components in tar bōjuntan

出されたアンスラセンのピーク面積に対する他の各成分のピークの相対面積比を求めた。その結果は Fig. 4 のようになり、タール単独の加熱処理物よりフルオレンからピレンまでの沸点の成分が少ないようであつて、それらの成分が膨潤炭化反応に直接関係している可能性がある。またタールの配合を多くすると、ナフタリン～アセナフテンの低沸点成分がやや少なくなることがわかり、それはタールの配合が多くなると低沸点成分の揮発が容易になるために生じた結果であろう。反応温度の影響についても調べ、アセナフテン以下の沸点の成分は 300°C 処理の場合には多く、360°C 処理では少なくなることが知られた。そしてこのような結果はそれらの成分が揮発しやすいことによるものと考えられた。

アンスラセン油膨潤炭についても前述のタール膨潤炭の場合と類似の結果を得た。ただし 300°C および 330°C 処理の膨潤炭では、アンスラセン油の組成を反映して、タール膨潤炭よりもフルオランテンに対するピレンの割合が少なかった。

さらに処理時間の影響も調べたが、従来の範囲では特定の傾向が認められなかった。そしてこのような所見は溶剤分別結果のものと一致するものであつた。

3. ベンゼン不溶分の熱分解について

タール膨潤炭についての熱分解クロマトグラムを Fig. 5 に示す。400°C 加熱では検出されるガス成分、芳香族成分の両者ともごくわずかであつて、熱分解は

Bōjuntan: coal/tar= $\frac{1}{3}$ (W/W), prepd. by
0.5hr. heating at 330°C

Pyrolysis: 500°C, 30sec.

Column temp.: elevated from 60 to 260°C,
by constant rate (8°C/min.), then
kept at 260°C

Sample: 3.7mg

Fig. 5 Gaschromatogram of pyrolysis products from C_6H_6 extraction residue from tar bōjuntan

ごく軽度のものである。500°C 以上ではガス成分とナフタリンを主要成分とする芳香族成分が多量に検出されるようになり、その芳香族成分は熱分解によつて生成したものであるとみなされる。

Fig. 6 にタール膨潤炭の芳香族熱分解生成物のピーク面積を示す。配合比 1:1 のものでは少量のナフタリンとアセナフテンなどが生成するに過ぎないが、1:3 の場合には多量のナフタリンとキシレンなどが検出され、1:5 になると再び分解生成物の量が少なくなり、タール中のベンゼン不溶分の性質に近いものになる。また 330°C で調製したものの熱分解生成物の量は 300°C および 360°C のものより著しく多いことが知られた。

Ratio in the fig.: coal/tar ratio (W/W)
Bōjuntan: prepd. by 0.5 hr. heating at 330°C

Fig. 6 Gas chromatogram peak area of pyrolysis products from C_6H_6 extraction residue from tar bōjuntan

一方、330°C に単独で加熱処理した石炭のベンゼン不溶分を熱分解すると、同定できた少量の芳香族成分のほかにピレンより高沸点までの多数の微量成分が検出され、膨潤炭のベンゼン不溶分とは著しく性状の違うものと思われた。

上述のような結果から、溶剤の配合が少ないか、あるいは 300°C 程度に短時間加熱で調製した膨潤炭では石炭の抽出分解が十分でなく、330°C 附近のものでは反応が進み、ベンゼン不溶分には多くの熱分解を起しやすい原子団ができ、360°C になると前記原子団と他成分との反応、あるいはベンゼン不溶分自体の熱分解が進み、タール中のベンゼン不溶分に類似した性状のものに変化すると推察される。

なお、タール膨潤炭とアンスラセン油膨潤炭両者の

ベンゼン不溶分を比較すると、前者の方が比較的低温で熱分解するような原子団が多いようである。このような違いはタール膨潤炭の場合には樹脂成分と石炭が反応する機会が多いこと、ならびにアンスラセン油膨潤炭の場合には抽出分解に有効な溶剤成分⁹⁾が多いであろうことに関係づけられよう。

4. 樹脂成分の熱分解について

タール膨潤炭のベンゼン可溶でメタノールに不溶な樹脂成分の熱分解ガスクロマトグラムを Fig. 7 に示す。400°C 分解では少量のガス成分と、相当量のアンス

Bōjuntan: coal/tar = 1/3 (W/W), prepd.
by 0.5 hr. heating at 330°C
Pyrolysis: 30 sec. heating at 600°C
Column [temp.: elevated from 60 to
260°C, by constant rate (8°C/
min.) then kept at 260°C
Sample: 1.7 mg

Fig. 7 Gas chromatogram of pyrolysis products from MeOH insoluble resin from tar bōjuntan

ラセン、ピレン、クリセンなどのほかに、ピセンおよびコロネン位の沸点と思われるピークが検出された。500°C 分解では多量のガス成分の生成とともに、低沸点の芳香族成分が検出され、600°C では低沸点の芳香族成分の検出量が多くなった。これらの結果から低沸点の芳香族成分が樹脂成分の熱分解生成物であつて、高沸点の芳香族成分はメタノールに対する溶解度が低いために樹脂成分と同伴していたものと考えられた。

Fig. 8 に前述の熱分解生成物のピーク面積を示す。配合比 1:3 の場合には、300°C 処理物が最も分解生成物量が多く、330°C では少なくなり、360°C では再び多くなる。また 330°C 処理物の間では配合比 1:1 の場合の分解生成物が最も多く、タールの配合を多くすると次第に少なくなり、タール中の樹脂成分の分解生成物の量に近づく。そしてこのような結果はつぎのように考えることができる。すなわち、タールの配合が少ない場合の樹脂成分の性質はタール中のものとか

coal/tar ratio (W/W) and prepn. temp.
(0.5hr heating) was indicated in the figure.

Fig. 8 Gas chromatogram peak area of pyrolysis products from MeOH insoluble resin from tar bōjuntan

り違い、その中にはタール成分と石炭との反応生成物がかなり含まれているものであろう。

アンスラセン油膨潤炭の場合には、配合比の影響はタール膨潤炭の場合と同様であるが、360°C 以下、0.5hr. 処理のものでは処理温度が高いものの方が熱分解生成物の量が多かった。

5. 酸性成分の影響

原料タール中の酸性成分が膨潤炭成分の性状におよぼす影響を明らかにするため、石炭とアンスラセン油の 1:1 混合物にクレゾール酸またはナフトールをかなり多量に加えて膨潤炭を造り、その揮発性成分とベ

ンゼン不溶分について前項までと同様にして調べた。なおクレゾール酸を混合したものは膨潤炭調製中にほとんど大部分のクレゾール酸分が留出し、残留分は非常に少ないものと思われた。ナフトールを多量に使用した場合にはその蒸発が著しく、その蒸気が反応釜の上部で凝縮して還流するものようで、300°C 附近より処理温度を高くすることができなかつた。それゆえ、ナフトール使用の場合には処理温度を 300°C に限定した。

クレゾール酸を使用した膨潤炭の主な揮発性成分について、検出されたアンスラセンのピーク面積に対するピーク面積比を求め、Fig. 9 に示した。同図から、1:1 アンスラセン油膨潤炭と比較してジメチルナフタリン以下の沸点成分が少なく、カルバゾールピレンの沸点範囲の成分が多くなっていることが知られた。このような結果は膨潤炭の調製中に多量のクレゾール酸が留出し、それに伴ってアンスラセン以下の沸点成分が留出したためのものと考えられ、必ずしもクレゾール酸の存在下で特定の溶剤成分の反応性がよくなったものとは考えられない。

つぎにナフトールを使用した場合について調べた。 β -ナフトールの場合には揮発性成分中のフルオランテンとピレンの含有量が増加しているようであつた。ま

Bōjuntan: coal/anthracene oil/cresol acid
1/1/2 (W/W) prepd. by 0.5hr.
heating at temp. in the figure

Fig. 9 Relative GLC peak area of volatile components in cresol acid bōjuntan

た α - または β -ナフトールを使用した場合のベンゼン不溶分の熱分解を行ない、そのガスクロマトグラムを調べた。そのクロマトグラム上の主要成分はナフトールおよびナフタリンであり、そのほか少量のメチルナフタリン～フルオランテンの沸点成分が検出された。ここでガスクロマトグラム上のナフトールは膨潤炭の調製に使用したものがベンゼン不溶分に強く吸着され、それが再びガスクロマトグラフで検出されたのではないかとの疑問が持たれる。それゆえアンスラセン油にナフトールを混合し、150°C で融解して均一なものにしてからベンゼンで抽出し、その不溶分の熱分解を行なった。しかしナフトールは検出されなかった。それゆえ前記の熱分解ガスクロマトグラム上のナフトールは明らかにベンゼン不溶分の熱分解によって生成したものであり、そのベンゼン不溶分中には熱分解によってナフトールを生成するような原子団が存在し、それは膨潤炭の調製に用いたナフトールが反応してできたものであると考えられた。

Bōjuntan: coal/anthracene oil/naphthol
=1/1/0~1 (W/W) prepd,
by 0.5hr. heating at 300°C

○—○— } β-Naphthol
×—×— }
●—●— } α-Naphthol
□—□— }

Fig. 10 Gaschromatogram perk area of pyrolysis products from C_6H_6 extraction residue from naphthol bōjuntan

つぎにナフトールの配合比を変え、熱分解により生成した成分のピーク面積を求めた。それらの中でナフ

トールのピーク面積は Fig. 10 のように配合比が多くなると増加し、配合比が 0.5 以上では飽和してくるようであったが、他成分は配合比とほとんど無関係であった。

IV. ま と め

膨潤炭の揮発性成分および溶剤分別成分の性状について、昇温および熱分解ガスクロマトグラフィーにより検討した。その結果膨潤炭中の揮発性成分の組成は使用した溶剤のものに類似しているが、後者よりもフルオレンからピレンまでの沸点の成分が幾分少なく、また溶剤の配合が多いか、あるいは処理温度が高い場合にはナフタリンからアセナフテン位の低沸点成分がやや少ないことが知られた。またベンゼン不溶分には熱分解によりナフタリンその他を生成しやすい原子団があり、膨潤炭化が十分進んだものではそのような原子団が少なく、その原子団の性質は原料の一つである溶剤によって多少違うことが知られた。ベンゼンに可溶でメタノールに不溶な樹脂成分には熱分解してベンゼン～ナフタリンの沸点範囲の芳香族化合物を生成する原子団があり、原料用溶剤中の樹脂成分とはかなり性質の違うものであつて、配合比と処理温度によって熱分解しやすい原子団の量が違うものと考えられた。さらに原料用溶剤中の酸性成分の影響について調べ、ナフトールの存在はベンゼン不溶分の性質を本質的に変えることを明らかにした。

付記 本研究の実験の一部は当所 三木敏晴技官の助力によるものである。また三井鉱山、三井化学、八幡化学、東海電極、日鉄化学の各社には試料の御恵与と種々の御便宜を賜わつた。さらに資源技術試験所、渡真治郎技官、福岡県福岡工業試験場 山上良彦技師、ならびに膨潤炭ブロック 国枝繁技術顧問には有益な御教示ならびに御便宜を賜わつた。関係の諸氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) 馬場, 照井, 本田, 吉田, 太刀川, 鈴木, 川村 “石炭化学工業” p. 338~54 (昭38). 産業図書
- 2) 馬場有政, 燃料協会誌, 28, 225 (昭24)
- 3) 和佐伯, 松沢, 同上, 232
- 4) 渡部俊美, “ ” 251
- 5) 渡部俊美, “ ” 257
- 6) 広田, 笠松, “ ” 264
- 7) 松沢真太郎, “ ” 269
- 8) 渡, 結城, 1959石炭利用技術会議録, p. 29
- 9) A. P. Oele et al., *Fuel*, 30, 169 (1951)

討 論

座長 大 内 公 耳 (資源試)

座長 Fig. 3 の CS_2 可溶分の GC で、注入成分の何%がピークとして現われていますか。

中川(九工試) 試料 $10\mu\text{l}$ 中に溶けている量は少ないのに、ピーク面積はかなり大きいので、大部分は出ています。沸点がピレン以下のものは確実に出ています。

横川(京大工) Fig. 3 は分別してないから、アンスラセン油そのもののチャートが出ていてのではないですか。

中川 そのとおりです。しかし、各成分の量はアンスラセン油のみを加熱したものとは異なります。

横川 Fig. 5 はベンゼンで抽出してあるから、タール分は除去されていると考えられる。したがって、 500°C で石炭質からできた揮発分とみてよいのですか。そうだとすると、熱分解生成物が整理されすぎていて、通常の低温タールとは全く異なるようにみえますが……。低温タール中には 4% 位の酸性成分がありますが、Fig. 5 にはピークがたくさんあるのにそれがないのは不思議です。Fig. 5 の各成分が石炭からきたのかどうか、タールの縮合物が残っていて GC にかかっているのではないですか。

中川 熱分解 GC に用いた試料は 1.5~4 mg であり、その一部のみ分解して出ているにすぎません。石炭のみ加熱し、ベンゼン抽出残渣の熱分解 GC をとると、ピークの数も面積もずつと小さくなります。Fig. 5 の膨潤炭でのピークは、同一条件で加熱および抽出処理した石炭またはタールのみの GC 熱分解とは異なっており、石炭と溶剤が何らかの形で反応したものの末端が熱的に切れたものではないかと考えています。

横川 Fig. 7 はタールの分解物のみからきたもので

はないのですか。ベンゼン、トルエンなどは、高温で 2 次的に生成すると考えられており、 500°C 位でできるとは考えられないのですが。

中川 タールのみの場合とは違っています。石炭と溶剤が何らかの形で反応して、熱的に切れやすくなっていると考えられないですか。

藤井(早大理工) 石炭のように複雑なものに複雑な溶剤を加えてやるのは不利ではないのですか。単一の溶剤でやってみてはどうですか。

中川 純物質でもやってみたいと思います。ナフトールはその一例です。

藤井 この研究の目的についてですが、石炭が溶剤中で切れることを強調するのなら、純粋なものでやった方がよいと思います。工業的な立場なら、石炭からピークが出たというより、溶剤中のあるものが石炭中に選択的に吸収されたと考えた方がよいのではないですか。

中川 石炭からピークが出たといっているのではありません。ベンゼン抽出残渣の量から、石炭と溶剤がくつついたものがあると考えられ、それから熱分解によつてピークが出たと考えています。

本田(資源試) タールとアンスラセン油では、どちらがよい膨潤炭ができるのですか。

中川 今のところわかりません。ここでは、両者でどのように違うかを検討したかつたのです。

本田 タールを使うとベンゼン不溶分が多くなるという原因を調べるのですか。

中川 膨潤炭製造時のめやすとなるものをみつけるのが目的です。

本田 膨潤炭は石炭が単にコロイド的に分散したものではなく、反応も起こっていることを証明しようとしているのですか。

中川 そのとおりです。

Studies on the Properties of the Bōjuntan Constituents by Gaschromatography

by Masanao Nakagawa, Yasuhiro Yamada

(Government Industrial Research Institute, Kyushu)

SYNOPSIS: — The present studies were undertaken to make clear the composition and the pyrolysis properties of the bōjuntan constituents closely related to some physical and chemical properties of original bōjuntan. Bōjuntan was prepared from Miike coal and typical solvents of coal tar such as dehydrated tar anthracene oil free from crystalline anthracene and phenanthrene, etc., or pitch oil. The volatile components, the solvent extracts and their residues from the bōjuntan, or their pyrolysis products at 400~600 °C were examined by programmed temperature gaschromatography. The volatile component was composed of many aromatic compounds, of which boiling points ranged from that of naphthalene to pyrene, and the main constituents were anthracene (most abundant one), fluoranthene, pyrene, etc.. The pyrolysis products of the benzene extraction residue was mainly composed of highly volatile compounds unidentified and aromatic compounds, of which boiling point ranged from that of benzene to pyrene. The pyrolysis product of the resin, soluble in benzene and insoluble in methanol, was composed of highly volatile compounds unidentified and rather small amount of aromatic compounds, of which boiling points ranged from that of benzene to naphthlene. The amount of each aromatic compound in those pyrolysis product was varied by different conditions of the pyrolysis and of the preparation of bōjuntan.

The appearance of those aromatic compounds suggests the presence of certain labile aromatic groups in the structure of the solvent extraction residue and the resin. The properties observed on the gaschromatogram, therefore, might have certain relations with the other chemical and physical properties of the constituents, and also with those of bōjuntan.