石炭の炭化初期段階に関する研究 (X X III)

——赤外吸収スペクトル (4)——

(加熱炭について)

—昭和45年11月5日第7回石炭科学会議講演—

石炭技術研究所 大沢 祥弘・石 栄煒
角田鉄之助

1. 緒 言

加熱にともなう石炭の物性および化学的变化は、コークス製造の実用的な要求と関連して、古くより数多く研究されている。赤外吸収スペクトルが石炭の研究手段として Cannon¹⁾ によつて取り入れられた後、Brown²⁾ が初めて石炭乾留の観察に応用し、加熱炭の赤外吸収スペクトルを比較して、強粘結炭と弱粘結炭の400~460°C間の物性の相違は、フェノール構造の去就が一因であることを指摘した。Durie³⁾、Czuchajawski⁴⁾ も褐炭の加熱による変化を追跡し、一部のOH基が450°Cでなお安定であることや、キレートしたキノイド構造の存在をスペクトルの上から確認した。一方、Friedel⁵⁾ は石炭生成の研究の立場から、炭水化物を熱処理して、それらのチャーが石炭類似の赤外吸収スペクトルを示すことを明らかにした。またOelert⁶⁾ は多種類の純物質を用いて官能基の定量的な基準を算出し、それに基づいて加熱炭のいくつかの吸収強度を定量的に求め、従来の見解と照し合わせて石炭の加熱分解現象を説明している。

日本炭については、加熱炭の赤外吸収スペクトルを主題にした報告はほとんどない。本研究では石炭の総合的研究⁷⁾の一環として、石炭化度の異なる代表的な日本炭を500°Cまで加熱処理した試料について、KBr法で赤外吸収スペクトルを測定し、各吸収帯の加熱処理による変化を検討した。

2. 実 験

2-1 試料炭

異なる石炭化度を代表する日本炭として天北炭(72.7% C)、太平洋炭(77.8% C)、美唄炭(81.1% C)、赤平炭(83.4% C)、夕張炭(86.2% C)、端島炭(87.2)、西川内炭(89.8% C)の7炭種を選び、それらの500°Cまでの加熱炭を使用した。加熱炭の調製法および元素分析値は前報⁸⁾に示すとおりである。

2-2 KBr ペレットの調製方法およびスペクトル測定法

試料炭のKBrペレット調製方法とスペクトル測定法は、原則的には前報⁹⁾に記載したごとくであるが、ペレットの調製は試料濃度0.6%の1種類にした。また測定方法は60°C、5mmHgで2昼夜、ペレットを減圧乾燥したのち、時間の都合上P₂O₅入りデシケーター中での長期乾燥を省いて、直ちに第1回目の測定を行ない、さらに1昼夜減圧乾燥してスペクトルを測定することを2度繰返して計3回測定し、各吸収帯の吸光度の平均値を算出した。

3. 結果および考察

例として夕張炭の原炭と500°Cまでの加熱炭の赤外吸収スペクトルをFig.1に示す。なお吸光度を求めるに際してのベースラインはFig.1に併記したようにFriedel法に従った。各試料炭について求めた主な吸収帯の吸光度をTable1にまとめて示す。原炭に関する数値は、参考までに前報⁹⁾のを用いたため、原炭と200°C加熱炭の間の断絶は主に脱水による試料炭の濃度効果のほかに、既述のペレット乾燥条件の違いによる影響があると思われる。天北炭は試料不足のため、500°Cの加熱処理ができなかったことを付記する。

熱に対する石炭の抵抗は石炭化度によつて異なり、一般に石炭化度の低い石炭ほど加熱変化が早期に起こることが知られている。赤外吸収スペクトルの結果もこのことを示している。すなわち低石炭化度の天北炭から高石炭化度の西川内炭の順に、概して300~400°Cの間に明確な吸光度の変化開始がみられる。加熱炭の赤外吸収スペクトルに現われる変化は、石炭中に存在する低分子物質の単なる留出および石炭の本質的な熱分解による結果であることはいうまでもない。主要な吸収帯について半定量的に考察した結果はつぎのとおりである。ただ3,450 cm⁻¹の吸収の強度は試料炭の

Fig.1 Spectra of original and heat treated coals of Yubari

KBr 調製法で述べたように、 P_2O_5 による長期間の乾燥処理を省いたため正確な結果が得られなかった。このことは $3,450\text{cm}^{-1}$ の吸収（水素結合した OH 基や NH 基による）が特に水分の影響を受け易いので、この吸収を半定量的に論ずるには、このような試料に対する 2 昼夜の 5mmHg 減圧乾燥では水分の排除が不十分であることを示している。それゆえに図示しなかったが、それでも加熱処理温度の上昇につれて $3,450\text{cm}^{-1}$ の吸収が弱くなることは明らかである。

3-1 $3,030\text{cm}^{-1}$ の吸収

$3,030\text{cm}^{-1}$ の吸収は芳香族 CH 水素によるもので、その吸光度の加熱処理温度、HTT にともなう変化は Fig. 2 のごとくである。原炭で吸収がみられなかった

天北炭、太平洋炭の低石炭化度炭は、それぞれ 450、250°C の HTT で吸収が現われ、またその他の石炭も低石炭化度炭から高石炭化度炭の順に、350°C から 400°C にかけてこの吸収が強くなり始める。これはそれぞれの温度で、石炭中に含まれている脂肪族構造に富んだ低分子物質あるいは脂肪族側鎖の分解物が留出することによつて、加熱炭中の芳香族構造の濃度が増えるとともに側鎖が芳香族水素に置換し、またごく一部の脂環構造が脱水素して芳香族構造が増加する結果であり、若い石炭ほど変化が起き易いことを示している。なお 450°C を越えると赤平炭、夕張炭、端島炭では逆に吸光度が減少に転ずることが認められる。

この吸収の吸光度とヘリウム密度を用いて算出され

Table 1 Optical Densities of Absorption Bands

HTTC	Coal No.	Tempoku 1	Taiheiyō 3	Bibai 6	Akabira 7	Yubari 9	Hashima 11	Nishikawachi 14
(a) at 3,030 cm ⁻¹								
Original	—	—	—	0.021	0.024	0.044	0.046	0.062
200	—	—	—	0.017	0.023	0.041	0.046	0.060
250	—	—	0.006	0.018	0.027	0.040	0.045	0.060
300	—	—	0.008	0.018	0.030	0.042	0.048	0.068
350	—	—	0.010	0.018	0.027	0.039	0.044	0.061
400	—	—	0.019	0.028	0.030	0.044	0.047	0.069
450	0.023	—	0.032	0.032	0.039	0.054	0.050	0.059
500	—	—	0.035	0.036	0.035	0.049	0.047	0.062
(b) at 2,920 cm ⁻¹								
Original	—	0.185	0.406	0.372	0.346	0.437	0.307	0.218
200	—	0.192	0.393	0.339	0.336	0.425	0.316	0.236
250	—	0.183	0.388	0.350	0.333	0.414	0.321	0.234
300	—	0.167	0.384	0.325	0.343	0.422	0.323	0.207
350	—	0.165	0.405	0.361	0.330	0.408	0.301	0.223
400	—	0.127	0.313	0.273	0.282	0.386	0.289	0.215
450	—	0.066	0.125	0.119	0.138	0.161	0.136	0.162
500	—	—	0.061	0.070	0.086	0.090	0.091	0.109
(c) at 1,600 cm ⁻¹								
Original	—	0.673	0.540	0.523	0.504	0.383	0.372	0.371
200	—	0.688	0.577	0.557	0.526	0.421	0.376	0.372
250	—	0.686	0.572	0.545	0.535	0.423	0.379	0.355
300	—	0.705	0.570	0.558	0.525	0.424	0.385	0.355
350	—	0.704	0.589	0.555	0.528	0.415	0.395	0.366
400	—	0.743	0.597	0.562	0.549	0.424	0.401	0.368
450	—	0.753	0.625	0.592	0.591	0.517	0.479	0.384
500	—	—	0.624	0.616	0.629	0.585	0.526	0.527
(d) at 1,450 cm ⁻¹								
Original	—	0.536	0.518	0.534	0.456	0.494	0.375	0.331
200	—	0.532	0.534	0.525	0.451	0.491	0.384	0.339
250	—	0.522	0.523	0.521	0.449	0.487	0.387	0.335
300	—	0.519	0.520	0.511	0.469	0.491	0.391	0.320
350	—	0.541	0.524	0.533	0.461	0.484	0.384	0.332
400	—	0.520	0.511	0.515	0.455	0.488	0.386	0.337
450	—	0.479	0.482	0.493	0.432	0.433	0.365	0.317
500	—	—	0.411	0.457	0.405	0.458	0.361	0.331
(e) at 1,380 cm ⁻¹								
Original	—	—	0.026	0.026	0.029	0.038	0.033	0.026
200	—	—	0.022	0.033	0.032	0.038	0.036	0.030
250	—	—	0.023	0.032	0.032	0.037	0.036	0.028
300	—	—	0.023	0.032	0.032	0.037	0.034	0.026
350	—	0.013	0.023	0.029	0.032	0.037	0.033	0.028
400	—	0.019	0.025	0.027	0.030	0.039	0.037	0.027
450	—	0.023	0.023	0.023	0.028	0.030	0.035	0.025
500	—	—	0.026	0.020	0.015	0.020	0.034	0.024
(f) at 1,260 cm ⁻¹								
Original	—	0.520	0.385	0.378	0.333	0.234	0.234	0.199
200	—	0.535	0.393	0.370	0.338	0.252	0.239	0.205
250	—	0.522	0.396	0.361	0.339	0.246	0.243	0.211
300	—	0.517	0.388	0.370	0.356	0.245	0.241	0.189
350	—	0.525	0.388	0.376	0.348	0.244	0.244	0.201
400	—	0.487	0.382	0.364	0.351	0.252	0.255	0.203
450	—	0.449	0.373	0.368	0.371	0.297	0.282	0.209
500	—	—	0.363	0.373	0.401	0.326	0.327	0.281
(g) at 870 cm ⁻¹								
Original	—	0.040	0.049	0.074	0.070	0.109	0.089	0.103
200	—	0.041	0.047	0.068	0.065	0.100	0.087	0.104
250	—	0.041	0.049	0.069	0.067	0.099	0.090	0.101
300	—	0.039	0.048	0.067	0.068	0.100	0.090	0.100
350	—	0.042	0.049	0.073	0.069	0.100	0.089	0.110
400	—	0.050	0.060	0.078	0.075	0.106	0.090	0.111
450	—	0.056	0.076	0.091	0.084	0.121	0.097	0.106
500	—	—	0.072	0.089	0.078	0.106	0.100	0.096
(h) at 820 cm ⁻¹								
Original	—	0.040	0.050	0.074	0.089	0.087	0.085	0.105
200	—	0.038	0.042	0.062	0.070	0.084	0.084	0.099
250	—	0.037	0.048	0.066	0.075	0.080	0.087	0.093
300	—	0.036	0.049	0.063	0.077	0.079	0.085	0.093
350	—	0.042	0.049	0.067	0.077	0.080	0.080	0.096
400	—	0.055	0.063	0.065	0.082	0.087	0.080	0.098
450	—	0.065	0.074	0.075	0.084	0.095	0.082	0.095
500	—	—	0.081	0.082	0.079	0.090	0.092	0.095
(i) at 750 cm ⁻¹								
Original	—	—	0.023	0.040	0.046	0.066	0.059	0.088
200	—	0.011	0.022	0.036	0.041	0.059	0.062	0.085
250	—	0.012	0.027	0.035	0.041	0.059	0.062	0.083
300	—	0.012	0.027	0.036	0.044	0.058	0.064	0.084
350	—	0.015	0.026	0.037	0.042	0.060	0.063	0.082
400	—	0.022	0.035	0.038	0.047	0.066	0.062	0.085
450	—	0.038	0.047	0.047	0.053	0.075	0.066	0.086
500	—	—	0.062	0.061	0.062	0.079	0.078	0.099

Fig. 2 Relation between heat treatment temperature and optical density of 3,030 cm^{-1} band

Fig. 3 Relation between aromatic carbon fraction and optical density of 3,030 cm^{-1} band

た試料炭の芳香族炭素分率, $fa^{10)}$ との関係を求めると Fig. 3 のごとくなる。芳香族炭素が増えるにつれて芳香族水素が増えるのは当然のことであるが、同じ fa

値でも高石炭化度炭である夕張炭, 端島炭の方が, 低石炭化度炭の太平洋炭, 美唄炭よりも吸収が強い。これは前者の芳香族核に置換基が少ない理由のほかに, 前者の平均縮合環構造が後者に比べて, よりカタ型の構造であることを示しているとも考えられる。またこの図からも, 炭種によっては加熱炭の芳香族炭素分率が, ある値を越えると芳香族水素が減少することがわかる。つまりその温度領域において縮合環構造が大きくなり, あるいはなんらかの構造変化をとまなうのであろうと推察される。

3-2 2,920 cm^{-1} の吸収

この吸収は脂環族および脂肪族 CH 水素に由来するもので, HTT の影響は Fig. 4 に示すように, 温度の上昇につれて次第に弱くなる傾向にある。2,920 cm^{-1} の吸収が弱くなることは, 上述した 3,030 cm^{-1} の吸収が強くなるのと同理由に帰納できるが, 全炭種を通じて 350°C から吸光度の減少が明確になり, 400°C から 450°C の間が最も急激であり, 450°C を越えると吸光度の減少がまたゆるやかになる。脂環族構造は一般に 500°C 以上の温度で脱水素するから, この場合の吸光度の減少を主に脂肪族構造の変化によるものとみなせば, 400°C から 450°C にかけて脂肪族構造の離脱脱出が激しく起こることを示しているものと思われる。

Fig. 4 Relation between heat treatment temperature and optical density of 2,920 cm^{-1} band

原炭ではこの吸収の強度は必ずしも石炭化度の順序に沿っていないが、500°C 加熱炭ではほぼ原炭の石炭化度の高い順に吸光度が大きい。これは高石炭化度炭ほどその側鎖が熱分解しにくいことを示していると考えられる。

3,030 cm^{-1} と 2,920 cm^{-1} との吸光度の比 D_{3030}/D_{2920} は試料炭中の芳香族 CH 水素と脂肪族 CH 水素との比を代表するもので、Fig. 2 および Fig. 4 から推測できるように、400°C 以上の加熱で急激に大きくなる。だが D_{3030}/D_{2920} と各試料炭の炭素含有量との関係を求めると Fig. 5 のごとくになり、400°C まで

Fig. 5 Relation between carbon content and ratio of optical densities of 3,030 and 2,920 cm^{-1} band

の加熱炭は原炭を結んだ曲線上にあるが、450°C 以上の加熱炭は大きくはずれて独自の曲線を形成する。石炭の赤外吸収スペクトルの中でも、3,030 と 2,920 cm^{-1} の吸収はよく定量的に論ぜられており、広範囲にわたる石炭化度の石炭について、この2吸収の吸光度の比が石炭化度に対してかなり正確に一つの曲線上にあることが知られている⁹⁾¹¹⁾¹²⁾。当然のことながら、Fig. 5 から 400°C を越えた加熱が石炭に対してはたぶん石炭化作用と異なった効果を有することが察せられる。

3-3 1,600 cm^{-1} の吸収

1,600 cm^{-1} の吸収は石炭の赤外吸収スペクトルの最も特徴あるものの一つで、この吸収に関する議論は少

なくないが、キレートしたカーボニル構造のほかに芳香族 $\text{C}=\text{C}$ 結合も関与するものとされている。加熱による各炭種の吸光度の変化は Fig. 6 で明らかなように 500°C までいずれも後上がりの傾向にあり、Czuchajawski¹³⁾ の結果とは異なるが、Roy¹³⁾ の報告とは一致している。HTT が高いほど加熱炭の炭素含有量が増加し、酸素含有量が減少する事実から、すなわち加熱炭の場合では 1,600 cm^{-1} の吸収の吸光度と炭素含有量とは正の関係に、酸素含有量とは負の関係にあつて、原炭の場合とは逆の傾向にある。1,600 cm^{-1} の吸収の一因と考えられているカーボニル基については、Angelova ら¹⁴⁾ が加熱炭の化学分析値に基づいて高石炭化度炭、特に粘結炭が軟化溶融の温度領域で一たんカーボニル基が増加することを報告しており、本実験に用いた試料炭の一部からも似た分析値¹⁵⁾が出ているが、いずれにしても一般的にはカーボニル基は加熱にともなつて減少し、500°C 前後で極度に減少するとみるのが妥当であろう。この見解によれば、Fig. 6 に示されている後上がりの傾向は、加熱炭のこの吸収が多分に芳香族 $\text{C}=\text{C}$ に関与することを示唆している。Oelert⁶⁾ も 1,600 cm^{-1} の吸収をカーボニル基および芳香族炭素に帰属するものとして定量を行なっているが、いま 1,600 cm^{-1} の吸収の吸光度と試料炭の前述芳

Fig. 6 Relation between heat treatment temperature and optical density of 1,600 cm^{-1} band

Fig. 7 Relation between aromatic carbon fraction and optical density of 1,600 cm^{-1} band

香族炭素率との関係を図示すれば Fig. 7 のごとくになり、かなり直線的な関係が成立つ。同一炭種の加熱炭間にも直線関係が成立するのは、改めて石炭の複雑な一面を示すものだが、1,600 cm^{-1} の吸収の吸光度が原炭の場合では酸素含有量に対して正比例の関係にあるのに、片や加熱炭の場合は芳香族炭素と正比例関係にあることは興味深い実験結果である。

3-4 1,450 cm^{-1} の吸収

1,450 cm^{-1} の吸収は、基本的には脂肪族と脂環族 CH 水素の変角振動によると考えられていて、純物質の場合は概して同構造の伸縮振動による 2,920 cm^{-1} の吸収よりも弱く出る。しかし石炭の場合は、逆に 1,450 cm^{-1} の吸収が 2,920 cm^{-1} の吸収より常に強く出るが、その理由はなお不確定であり、芳香族構造が関与しているとも Friedel¹⁶⁾ により推定されている。500°C までの HTT では、この吸収の変化は Fig. 8 にみられるように、概して吸光度は減少の傾向にある。代りに縦軸に 2,920 cm^{-1} の吸収の吸光度との比、 $D_{1,450}/D_{2,920}$ をとると Fig. 9 のように 400°C から急激な立ち上がりを見せる。この現象は、400°C 以上の HTT では脂肪族および脂環族 CH 水素が急激に減少し (Fig. 4)、一方芳香族構造が増加する (Fig. 2) ことを総合すればある程度納得でき、Friedel の推定を支持するものとも解される。

Fig. 8 Relation between heat treatment temperature and optical density of 1,450 cm^{-1} band

Fig. 9 Relation between heat treatment temperature and ratio of optical densities of 1,450 and 2,920 cm^{-1} band

3-5 1,380 cm^{-1} の吸収

CH_3 基に由来するとされているこの吸収の吸光度の HTT に対する変化は Fig. 10 のとおりである。起伏のあるデータであるが、一番石炭化度の低い天北炭の吸収が 350°C から現われ、HTT の上昇につれて吸光度が増加するのに対して、その他の石炭では一般に高

温で吸光度が減少することを示している。この吸収の吸光度が $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ 以上で明確な減少を示すのは、熱作用により石炭中の CH_3 基が離脱、留出するためと考えられ、一方天北炭においてこの吸収が 350°C から現われその後吸光度が増加するのは、この温度範囲内では、低石炭化度炭に多い長い側鎖の短縮のほかに、 COOH 基などの CH_3 基でない側鎖の末端が分解して CH_3 基を生成する割合が大きいためであろう。なお CH_3 基と CH_2 基の総計である $2,920\text{cm}^{-1}$ の吸収の吸光度と $1,380\text{cm}^{-1}$ の吸収の吸光度との比を HTTP に対しプロットすると、 350°C からこの比の低減が始まり、一般に CH_2 基が CH_3 基に先んじて減少する側鎖の離脱機構を如実に表わしているように思える。

Fig. 10 Relation between heat treatment temperature and optical density of $1,380\text{cm}^{-1}$ band

3-6 $1,260\text{cm}^{-1}$ の吸収

$1,260\text{cm}^{-1}$ 近辺の吸収は芳香族エーテルやフェノール性構造によるものとされているが、石炭では他の吸収との重なりのため幅の広い吸収となる。図を省略したが、吸光度と HTTP との関係は約 350°C より変化が始まり、低石炭化度炭から高石炭化度炭に移るにつれて、吸光度は減少から増加する傾向に変わる (Table

Fig. 11 Relation between heat treatment temperature and optical densities of longwave aromatic bands

1)。さらに吸光度と試料炭の酸素含有量との関係を求めると、各炭種別に直線関係が成立し、石炭化度の低い炭種ほど吸光度と酸素含有量は正比例関係にあり、石炭化度の高い炭種になるほど反比例関係に変わり、最も石炭化度の高い西川内炭では酸素含有量は不変で HTTP が高くなると吸光度は大きくなる。このことは、少なくとも加熱炭の場合、この吸収が従来考えられている含酸素構造以外の影響を受けるのではないと思われる。

3-7 $870, 820, 750\text{cm}^{-1}$ の吸収

この三つの吸収はいわゆる芳香族面外吸収と呼ばれ、単なるベンゼノイド構造または多環芳香族構造によるものと考えられており、 $870, 820$ および 750cm^{-1} の吸収はそれぞれ単離した1個の芳香族水素、隣接した2個の芳香族水素および3個ないし4個の隣接芳香族水素に起因すると解釈されている。これらの吸収の吸光度と HTTP との関係を Fig. 11 に示す。原炭に対する 200°C 加熱炭の急激な吸光度の減少を前述の水分による濃度影響とみなせば、原炭から 350°C までは最も石炭化度の低い天北炭を除いて、ほとんどの炭種について吸光度の変化は微々たるものである。しかし 350°C を越えると 450°C まで概して明確に吸光度は増加する。450 から 500°C の間の変化は各吸収によりそれぞれ特色がある。すなわち 750cm^{-1} の吸収の吸光度は各炭種すべて引続き増加するが、 870cm^{-1} の吸収の吸光度は逆にほとんどの炭種が減少を示し、 820cm^{-1} の吸収の吸光度は炭種によつて増加するものもあり、また減少するものもある。この現象は芳香族環につい

Fig. 12. Relation between optical density of 3,030cm⁻¹ band and sum of densities of long-wave aromatic bands

ている置換基のほとんど完全に近い状態までの消滅と、さらに芳香族環の縮合配列の変化による結果と推察されるが、詳論するにはデータが不足である。なおこの三つの吸収の吸光度の和を 3,030 cm⁻¹ の吸収の吸光度に対してプロットすると、Fig. 12 に示されるように、原炭についてのみでなく、すべての加熱炭を含めてかなり明確な直線関係が成立する。つまり、870cm⁻¹ から 750cm⁻¹ の領域に出る面外変角振動による各吸収の吸光度をそのまま加算した和が、3,030cm⁻¹ に出る同構造の伸縮振動による吸収の吸光度と同様、芳香族水素の定量に使えることを示している。直線が原点をはずれるのは、形の異なる吸収を吸光度で比較したことが一因ではないかと思われる。

4. 総 括

石炭化度の異なる代表的な日本炭 7 炭種の 500°C までの加熱炭について、KBr 法で赤外吸収スペクトルを測定し、吸光度に基づいて主要吸収の半定量的な考察を行なった。その結果下記の知見を得た。

(1) 加熱炭の吸収スペクトルは概して 300~400°C の間で吸光度の変化が明確に現われ始め、低石炭化度炭ほど変化が低温で起こる。

(2) 3,030cm⁻¹ の吸収の吸光度は加熱にともなうて増加するが、一部の高石炭化度炭では加熱処理温度、HTT が 450°C を越えると減少する。また芳香族炭素

分率とこの吸光度との関係が、炭種によつて異なることから、石炭の芳香族縮合環構造にかなり違いがあると思える。

(3) 2,920cm⁻¹ の吸収の吸光度は HTT が高くなると減少する。原炭の本吸収の吸光度は石炭化度に対して不規則であつたが、500°C 加熱炭では規則性を示し、高石炭化度炭ほど脂肪族側鎖が分解し難いものと思われる。3,030cm⁻¹ の吸収と 2,920cm⁻¹ の吸収との吸光度の比は、試料炭の炭素含有量に対して、HTT 450°C 以上で異なつた曲線を形成し、自然における石炭化作用がこの温度以下で進行したことを示すものと考えられる。

(4) 1,600cm⁻¹ の吸収の吸光度は HTT の上昇につれて増加し、さらに芳香族炭素分率と比例関係にあり、加熱炭では原炭の場合と異なり、1,600cm⁻¹ の吸収がより芳香族 C=C に由来するものと思われる。

(5) 1,450cm⁻¹ の吸収の吸光度は HTT の上昇に従つてほぼ減少するが、2,920cm⁻¹ のそれとの比は高温で急激に増加し、加熱炭ではこの吸収に芳香族構造がある程度関与するものと考えられる。

(6) 1,380cm⁻¹ の吸収の吸光度は一般に加熱によつて減少する。また低石炭化度炭にあつては、この吸収が原炭では明瞭ではないが、HTT の上昇につれて吸光度が増加する。このことは、この温度領域において長い側鎖が短縮するのと、CH₃ 基でない側鎖が分解して、新しく CH₃ 基ができるためと解される。

(7) 1,260cm⁻¹ の吸収の吸光度は加熱炭では必ずしも酸素含有量に関係なく、含酸素構造以外の関与があると思える。

(8) 870, 820, 750 cm⁻¹ の吸収の吸光度は HTT 450°C まで全般的に増加するが、それ以上になると炭種によつて特色ある変化を示す。なお三つの吸収の吸光度の和と、3,030cm⁻¹ の吸収の吸光度との間に直線関係が成立する。

終わりに本研究に関し、御指導、御協力を賜つた石炭研究グループの各位ならびに石炭技術研究所浮間試験場の所員に対し、深く感謝致します。

文 献

- 1) G. G. Cannon & G. B. B. M. Sutherland, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 279 (1945); *Nature*, **156**, 240 (1945)
- 2) J. K. Brown, *J. Chem. Soc.*, 752 (1955)
- 3) R. A. Durie & S. Sternhell, *Aust. J. Chem.*, **12**, 205 (1959)
- 4) L. Czuchajawski, *Fuel*, **40**, 361 (1961)

- 5) R. A. Durie, Y. Shewchuk & R. A. Friedel, *Fuel*, **46**, 53 (1967)
- 6) H. H. Oelert, *Brennstoff-Chem.*, **48**, 331 (1967)
- 7) 本田, 藤井, 島野, 燃協誌, **45**, 185 (1966)
- 8) 杉村, 大沢, 畑見, 佐藤, 本田, 燃協誌, **45**, 618 (1966)
- 9) 大沢, 杉村, 藤井, 燃協誌, **48**, 303, 694, 703 (1966)
- 10) 藤井, 新畑, 燃協誌, **45**, 868 (1966)
- 11) J. K. Brown, *J. Chem. Soc.*, 744 (1955)
- 12) J. K. Brown & P. B. Hirsch, *Nature*, **175**, 229 (1955)
- 13) M. M. Roy, *Fuel*, **36**, 250 (1957)
- 14) Von G. Angelova et al., *Brennstoff-Chem.*, **46**, 204, 372 (1965)
- 15) 畑見, 大沢, 杉村, 燃協誌, **46**, 819 (1967)
- 16) R. A. Friedel, "Applied Infrared Spectroscopy", p. 326, Reinhold, New York, (1966)
- 17) 大沢, 石, 未発表

討 論

座長 横 川 親 雄 (関西大)

竹下(九大生研)：石炭を加熱するとタールが出るが、タールは除いてあるのか。このような試料についての赤外吸収スペクトルで石炭の本質を論ずるのは可能か。

石：タールは一応自然留出で除いてある。本報告は加熱炭の赤外吸収スペクトルの変化を検討したものであり、仮にタールを赤外で調べても、これのみで石炭の本質や熱分解機構を結論づけることはむずかしい。

前河(北開試)：自然の石炭化作用には圧力の影響があるから、Fig. 5 によつて 400°C 以下で石炭化作用が起こつたといえるか。

石：化学変化の観点からは温度の影響が大きい。圧力の影響も考慮すると、実際に実験してみなくてはならない。

武本(住金)：石炭を使用する立場からの要望として、このような研究から天北炭、太平洋炭を熱処理して原料炭として使えるか否かの手掛りが得られないものか。

石：そのような実用目的に対してグループ研究を行なつており、本研究もその一環である。最終的な報告は作成中である。

有田(九工試)：Fig. 1 で 450°C 以上から 1,700 cm⁻¹ に吸収が出ているのは酸化のためではないか。

石：多数の試料炭についてその吸収が認められる。450°C 以上の加熱炭は本質的に石炭でなくなつてい

懸念はある。

有田：450°C で脂肪族水素が変化しているのか。

座長：アロマチゼーションのことだが、この場合あくまでも相対的なことであつて、脂肪族水素が芳香族水素に変わることはない。

大沢(石炭技研)：芳香族化までという言い過ぎになる。本研究はあくまでも加熱炭の性状分析という立場から論じている。

吉村(大阪府大)：赤外スペクトルのバックグラウンドが意外に小さいがなぜか。また 3,030 cm⁻¹ の吸収を測つたベースラインに問題はないか。

石：石炭技研の大沢らが苦心の末、確立した測定技術である。ベースラインは Friedel の方法にしたがつた。

大沢：原炭について試料濃度と 3,030 cm⁻¹ の吸光度との間に原点を通る直線関係が成立することを確かめている。また外国文献との比較上からも Friedel 法を採用した。

横山(北大工)：原炭では高石炭化度炭の方が平均縮合環構造が大きいことがわかっている。Fig. 3 で夕張炭、端島炭が太平洋炭、美唄炭より 3,030 cm⁻¹ の吸収が強いのは、芳香族置換基が前者が後者より少ないことが主な原因ではないか。

石：原炭では低石炭化度炭には 3,030 cm⁻¹ に吸収が認められず、美唄炭より現われる。Fig. 3 が *f_a* を横軸にとつている以上、置換基の数だけではその説明はできないと思う。

Chemical Structure and Properties of Heat Treated Coal in the Early State of Carbonization (XXIII)

— Infrared Spectra (4) —

(Heat Treated Coal)

by Yoshihiro Ōsawa, Jung Wei Shih and

Tetsunosuke Tsunoda

(Coal Mining Research Centre)

SYNOPSIS: — The infrared spectra of the heat treated coals, prepared by heating 7 different ranks of Japanese coal at temperatures of 200~500°C were measured by KBr method. Spectra changes began mostly at the temperature range of 300~400°C; the lower the rank of the original coal is, the earlier the changes began.

In general, increasing the heat treatment temperature resulted in increasing the optical densities of the absorption bands at 3030, 1600 and 870~750 cm^{-1} with some reversals beyond the temperature of 450°C, and decreasing those at 2920, 1450 and 1380 cm^{-1} .

From the informations obtained, some inferences were drawn as that there should be significant differences in structure and behavior of the condensed aromatic ring among different ranks of coal; the absorption band at 1600 cm^{-1} had a close connection with aromatic carbon content at least for the heat treated coals, and that the natural coalification might develop at temperatures lower than 450°C.

The structural assignment for the 1260 cm^{-1} band remained controversial. Also worthy of note was the rectilinear correlation between the optical density of the 3030 cm^{-1} band and the arithmetical sum of those of the bands at 870, 820 and 750 cm^{-1} .