各種石炭の水添抽出と抽出物の性状

—1979. 1. 19 受理—

公害資源研究所* 伊牟田 和敏, 山川 敏雄

北海道大学** 大内 公耳

日本鋼管(株)*** 塚田鋼二****, 諸 富 秀 俊
志 村 勝, 宮 津 隆

1. 緒 言

近い将来予測される石油資源の不足に対処するため、石炭からクリーンな燃料を得る方法が世界的に注目を集めている。なかでも、溶剤中で石炭を軽度水素化分解し、融点が低く硫黄分の少ない無灰燃料を得る水添抽出法はひとつの有力な手法と考えられ、国内外においてパイロット段階の溶剤精製炭の製造研究が実施されている。

石炭の水添抽出に関しては Uhde 法¹⁾、水素供与性の溶剤を用いた溶剤抽出では Pott-Broche 法²⁾などが著名であるが、その他にも関連した研究は古くから多くあり³⁾、最近では森田ら^{4,5)}、佐藤ら⁶⁾の研究がある。これらの研究は石炭の溶解反応を速度論的に扱ったものや、抽出機構に関するものが多く、石炭とその抽出物の諸性状ならびにその構造との関連について検討された報告は少ない。

本研究では、石炭より無公害燃料の原料あるいは粘結剤等を製造する際の基礎的なデータを取得しようとするものであり、各種石炭化度の石炭を水添抽出し、抽出物の収率、構造ならびに性状と原料石炭との関連性について検討した。

2. 実 験

2.1 試料石炭および溶剤

試料石炭は 60 メッシュ以下に粉碎した後、100℃、10 torr で減圧乾燥し、無水試料として実験に供した。

試料石炭の分析値等を Table 1 に示す。また、溶剤は三菱化成製クレオソート油にトルエンを少量加えて脱水蒸留したものであって、その沸点範囲と分析値を Table 2 に示す。

2.2 抽 出

抽出装置には使用最高温度 500℃、常用圧力 200 kg/cm²、内容積 500ml の SUS-316 製誘導回転式オートクレーブを用いた。抽出条件は、1 回の実験につき無水試料炭 50 g および溶剤 250 g をオートクレーブ内に装入し、水素初圧を 30 kg/cm² (Table 3~5 に示すように一部の石炭では水素初圧を 50 kg/cm² とした) とし、反応温度を 420℃、反応時間を 30 分および攪拌回転数を 1000rpm とした。また、反応温度までの昇温時間を 45 分とし、降温の際には加熱炉を開いて放冷した。オートクレーブを室温にまで放冷した後、終圧を測定してガスを抜き、その一部を捕集して分析試料とした。オートクレーブの内容物は取り出して秤量し、吸引濾過器 (東洋濾紙 No. 5 A) によって残渣と抽出液とに分離した。残渣はトルエンで洗浄し、110℃、10 torr で 6 時間乾燥した。試料石炭の転化率は次式によって求めた。

$$\text{転化率} = \frac{1-A/R}{1-A/100} \times 100$$

但し、 A = 試料石炭の灰分%

R = 残渣の灰分%

抽出液よりの溶剤留去は窒素ガスを通して減圧蒸留 (シリコン油浴中 300℃、5 torr) によって行ない、蒸留の終点は黄色グリース状物質の留出がほとんど止むまでとした。

2.3 分析および諸測定

工業分析は JIS-M 8812 (1972)、元素分析は JIS-M

第13回石炭科学会議講演

* 埼玉県川口市川口3-1-1

** 工学部 札幌市北区北13条西8丁目

*** 技術研究所 神奈川県川崎市川崎区南渡田町1-1

**** 京浜製鉄所

Table 1 Analyses of the coals used

NO	Original coals	Proximate analysis (%, dry base)			Ultimate analysis (%, d. a. f. base)					$\bar{R}_o$	Inerts. (%)	Cal (kcal/kg)	H/C
		Ash	VM	FC	C	H	N	S	O(diff.)				
1*	Illinois	10.89	50.40	38.71	73.76	5.80	1.80	1.10	17.54	0.47	3.2		0.937
2*	Kentucky NO 11	7.13	41.37	51.50	75.52	5.85	1.19	3.74	13.70	0.62	3.3		0.923
3	Griffin	2.51	58.76	38.73	75.77	4.00	1.55	0.21	18.47	0.33	39.0	6630	0.629
4	Taiheiyo	13.23	51.29	35.48	77.00	6.02	1.33	0.29	15.36	0.57	6.6	6760	0.932
5	Miike	14.65	43.67	41.68	82.20	6.29	1.34	2.52	7.65	0.79	9.0		0.912
6	Grose valley	14.28	27.60	58.12	83.20	4.79	1.73	0.41	9.87	0.83	60.4	6810	0.686
7	Newdell	8.94	39.52	51.54	83.53	5.79	1.93	0.50	8.25	0.80	20.5	7260	0.826
8	Hwaipei	20.01	27.38	52.61	85.19	4.99	1.31	0.26	8.25	0.99	24.2	6490	0.698
9	Wollondilly($\rho < 1.35$)	6.17			85.92	5.25	1.79	0.53	6.51		35.5	7860	0.728
10	Yubari	2.67	45.98	51.35	86.32	6.21	1.90	0.30	5.27	0.85	9.5		0.857
11	Wollondilly	9.50	28.95	61.55	86.96	5.17	1.77	0.42	5.68	1.11	44.8	7480	0.708
12	Weathered Balmer	11.12	20.85	68.03	88.38	4.43	1.18	0.33	5.68	1.52	41.7	7450	0.597
13	Balmer	9.79	22.66	67.55	89.09	5.51	1.11	0.37	3.92	1.46	32.2	7750	0.737
14	South Yakutian 0-6	7.96	19.92	72.12	89.90	4.61	0.87	0.33	4.29	1.70	22.0	7880	0.611
15	Smoky river	7.74	19.40	72.86	90.56	4.71	1.31	0.50	2.92	1.75	29.1		0.620
16	South Yakutian 10-11	8.86	18.38	72.76	91.66	4.67	1.06	0.39	2.22	1.74	21.9	7750	0.607

* Weathered

Table 2 Solvent used

250~280°C fraction of high temperature coal tar.

C	=	89.96 %
H	=	6.75 %
N	=	1.18 %
O (diff.)	=	2.11 %

8813 (1973) に基づいて行ない、それぞれ無水基準および無水無灰基準で表わした。

総発熱量は吉田製作所製改良型燃研式断熱々量計を用いて測定し、無水基準で表わした。

平均反射率 ($\bar{R}_o$) は油浸 (cedar oil) 下にて Leitz 社製の M. P. E 型反射率測定装置を用いて測定した。なお、試料は 20 メッシュ以下に粉碎してアクリル樹脂に埋め込み成型、研磨したものであって、一試料につき 300 点の等方性部分の測定点の最高反射率を求めて平均した。

不活性成分量の分析は、前記の反射率測定試料を用い、灰分を除いた石炭質について全不活性成分（フジニット、セミフジニットの 2/3、ミクリニット、スクレロチニット）の容量%を ASTM-D 2799-72 に準拠して測定した。

軌化温度は柳本製微量融点測定装置 MP-S 2 型を用いて測定した。空気酸化防止のため、昇温速度を約

30°C/min とし、試料細片の角が丸まる温度を観測して 3 回の観測値を平均した。

分子量の測定には蒸気圧平衡法による Knauer 社製の装置を用いた。ピリジン中の試料濃度を約 0.5 % とし、溶液温度を $90 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、測定し、数平均分子量を求めた。なお、Weathered Balmer(12) および South Yakutian O-6 (14) の抽出物中にはピリジン不溶分があり測定できなかった。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルは日本電子製 JNM-MH-100 型 (100 MHz) を用い、テトラメチルシランを標準とし、10~20 wt% の重水素化ピリジン (Merck 社製、純度 99%) 溶液として室温で測定した。なお、結合状態の異なる各種水素の帰属はそれぞれ H_a を ~ 6.2 ppm, H_α を $4.2 \sim 2.0$ ppm および H_o を $2.0 \sim 0.5$ ppm とし、その含有率はシグナル面積を 5~6 回積分して積分強度の平均値より算出した。

IR スペクトルは日本分光製 IRA-2 型分光光度計を用い、 KB_r 錠剤法（試料濃度、約 0.5 wt %）によって測定した。なお、成型後の錠剤は濁りや割れのないものを選別した後、五酸化リン入り真空デシケーター (2 torr 保持) 中で $3,450\text{cm}^{-1}$ (OH 基) の吸収強度が 1 週間後にも減少しなくなるまで乾燥したものを測定に用いた。また、 $3,030$ および $2,920\text{cm}^{-1}$ の吸収強度の算出に際しては Friedel⁽⁷⁾⁽⁸⁾ のベースライン法を用いた。

Table 3 Conversion and analyses of extracts

NO	Conversion	Proximate analysis (%, dry base)			Ultimate analysis (%, d. a. f. base)					R̄o	Inerts.	Cal	H/C
		Ash	VM	FC	C	H	N	S	O(diff.)				
1**	94.7	0.26	52.31	47.43	84.22	5.98			9.80				0.846
2**	80.6	0.14	53.41	46.45	85.73	5.90			8.37				0.820
3	38.5	0.05	51.54	48.41	90.29	5.23	1.76	0.30	2.42	1.29	0	8690	0.719
4	64.2	0.03	46.54	53.43	88.46	5.34	1.71	0.26	4.23	0.96	0	8852	0.719
5	91.5	0.28	38.00	61.72	88.47	5.46	1.73	1.13	3.21				0.735
6	34.8	0.34	47.90	51.76	88.74	5.31	1.55	0.42	3.98	1.31	0	8700	0.713
7	57.3	0.12	45.27	54.61	88.24	5.48	2.07	0.40	3.81	1.26	0	8810	0.740
8	45.9	0.22	44.96	54.82	89.60	5.19	1.71	0.29	3.21	1.32	0	8830	0.690
9	56.9	0.04	40.62	59.34	89.22	5.17	1.91	0.40	3.30				0.691
10**	95.2	0.10			88.93	5.66			5.41				0.758
11	44.6	0.05	43.29	56.66	88.98	5.27	1.59	0.41	3.75	1.29	0	8510	0.706
12	23.8	0.17	29.68	70.15	91.42	4.67	1.32	0.28	2.31	1.79	0	8910	0.609
13	41.6	0.30	31.75	67.95	90.33	5.13	1.56	0.36	2.62	1.64	0	8710	0.677
14	28.2	0.08	29.89	70.03	90.12	5.00	1.10	0.23	3.55	1.59	0	9010	0.661
15	33.0	0.05	31.39	68.56	90.93	5.06	1.47	0.40	2.14	1.68	0	8870	0.663
16	32.1	0.07	31.51	68.42	91.03	5.20	1.14	0.26	2.37	1.63	0	8980	0.681

* Corresponds to Table 1

** Hydrogen initial pressure, 50 kg/cm²

Table 4 Analyses of residues

NO	Proximate analysis (%, dry base)			Ultimate analysis (%, d. a. f. base)					Cal	H/C
	Ash	VM	FC	C	H	N	S	O (diff.)		
1**	56.04			74.14	4.70			21.16		0.755
2**	38.19			78.74	4.50			16.76		0.681
3	4.02	21.49	74.49	86.40	3.82	2.17	0.36	7.25	7710	0.527
4	29.88	23.38	46.74	83.53	4.74	2.10	0.77	8.86	5410	0.676
5	66.77	19.56	13.67	67.23	4.85	1.96	9.33***	(16.63)		0.860
6	20.35	19.29	60.36	85.24	4.21	1.66	0.49	8.40	6363	0.589
7	18.68	20.02	61.30	86.98	4.17	2.56	0.86	5.43	6620	0.571
8	31.62	17.28	51.10	86.11	4.12	1.67	0.44	7.66	5390	0.570
9	13.24	19.04	67.72	90.81	4.26	2.27	0.50	2.16	7450	0.559
10**	55.00			75.25	5.27			19.48		0.835
11	15.92	19.52	64.56	85.75	4.18	1.77	0.67	7.63	6690	0.581
12	14.10	15.02	70.88	88.05	4.18	1.40	0.35	6.02	7060	0.566
13	15.66	17.30	67.04	89.44	4.48	1.51	0.52	4.05	7130	0.597
14	10.75	21.50	67.75	90.44	4.51	1.17	0.45	3.43	7790	0.594
15	11.13	21.74	67.13	90.96	4.08	1.63	0.64	2.69	7640	0.534
16	12.53	21.99	65.48	90.59	4.54	1.26	0.56	3.05	7590	0.597

* Corresponds to Table 1

** Hydrogen initial pressure, 50 kg/cm²

*** Total sulphur (Leco)

Table 5 Molecular weight, softening point, hydrogen distribution and structural parameters of extracts

NO *	MW	Softening point (°C)	D(3000) D(2920)	Har Hal	Ear Eal	Hydrogen distribution				Structural parameters				
						Ha H	H α H	Ho H	fa	Hau Ca	σ	n	M	Rn
1**	536	132	0.198	0.754	0.263	0.430	0.323	0.247	0.758	0.775	0.381	1.8	2.48	5.6
2**	587	146	0.170	0.692	0.246	0.409	0.335	0.256	0.757	0.720	0.386	1.8	2.35	6.7
3	611	148	0.635	1.717	0.370	0.632	0.221	0.146	0.873	0.650	0.232	1.7	2.29	9.2
4	538	225	0.326	0.984	0.331	0.496	0.250	0.254	0.818	0.631	0.310	2.0	1.68	7.6
5	990	285	0.209	0.681	0.307	0.405	0.266	0.329	0.781	0.590	0.354	2.2	2.53	14.1
6	689	217	0.438	1.252	0.350	0.556	0.238	0.206	0.842	0.649	0.275	1.9	2.45	9.9
7	1126	290	0.293	0.912	0.321	0.477	0.281	0.242	0.806	0.660	0.336	1.9	3.86	15.1
8	869	288	0.417	1.119	0.373	0.528	0.253	0.219	0.837	0.613	0.289	1.9	2.68	13.1
9	931	298	0.328	0.815	0.402	0.449	0.318	0.233	0.809	0.601	0.362	1.7	2.60	13.7
10**	1037	322	0.207	0.669	0.309	0.401	0.312	0.287	0.773	0.605	0.350	1.9	2.83	14.4
11	1250	304	0.422	1.041	0.405	0.510	0.295	0.195	0.827	0.640	0.319	1.7	4.26	18.0
12		283	0.713	1.336	0.534	0.572	0.269	0.158	0.870	0.546	0.266	1.6		
13	1156	322	0.474	1.066	0.445	0.516	0.237	0.247	0.836	0.578	0.277	2.0	3.16	18.4
14		303	0.642	1.513	0.424	0.602	0.269	0.129	0.868	0.621	0.261	1.4		
15	1028	328	0.571	1.262	0.452	0.558	0.259	0.184	0.853	0.590	0.265	1.7	2.95	16.4
16	1241	355	0.530	1.577	0.336	0.612	0.258	0.130	0.868	0.630	0.238	1.5	4.26	19.2

* Corresponds to Table 1

** Hydrogen initial pressure. 50 kg/cm²

MW : Molecular weight

fa : Fraction of aromatic carbons per average molecule

 $\frac{Hau}{Ca}$: Atomic hydrogen to carbon ratio of the hypothetical unsubstituted aromatic material σ : Degree of the substitution of the aromatic system

n : Average numbers of carbon atoms per aliphatic substituent

M : Number of fused ring systems per average molecule (degree of polymerization)

Ra : Number of aromatic rings per molecule

Rn : Number of naphthenic rings per molecule

3. 結果および考察

Newdell 炭を試料として各種の抽出条件について検討した結果、いちおう実験の項に示した条件を標準条件と定め、以後はその条件によって各石炭を処理した。また、Newdell 炭を試料として転化率の再現性をみた結果は $58.2 \pm 0.8\%$ であった。

抽出物および残渣の分析値を含めた実験の結果を Table 3, 4 および 5 に示した。なお、各表の左端の番号は Table 1 における石炭の番号に対応させてある。

3.1 原炭と転化率との関係

原炭の C% と転化率との関係を Fig. 1 に示す。多くの石炭では C% の低下に伴って転化率が高くなる傾向にあるが、Griffin 炭(3)は C% が低いにもかかわらず転化率が低く、三池炭(5)および夕張炭(10)では C% は高いが転化率が高い。このように C% と転化率との関係には不活性成分の含量等の種々の因子が関係しており、あまり良い相関関係を示さない。

Fig. 1 Relation between C% in original coal and conversion

横軸に原炭の原子比 H/C をとると Fig. 2 に示すように、全体として H/C の大きい石炭ほど転化率が高くなる傾向を示す。抽出物の実収率（実際に得られた抽出物の原炭に対する重量%）も同様の傾向を示すが、点線からの偏差が大きい。その原因としては低石炭化度炭ではガス、水分、軽質油の生成量が多いこと、また、Griffin 炭(3)などではクレオソート油と抽出物との重縮合などが起こっていることなどが考えられる。

原炭の O/C と転化率との関係は Fig. 3 に示すように O/C の大きい石炭ほど一般に転化率が高い。しかし、上に指摘した Griffin 炭(3)、三池炭(5)および夕

Fig. 2 H/C of original coal versus conversion and extraction yield

Fig. 3 Relation between O/C of original coal and conversion

Fig. 4 Relation between volatile matter in original coal and conversion

張炭(10)などでは一般的な傾向からの偏りが大きい。これは Griffin 炭では不活性分含量が高いために転化率が低下するものと考えられ、一方、三池炭および夕張炭では構造単位体間の結合部分が、脂肪族結合やエーテル結合などの開裂しやすい結合より成っているために転化率が高くなるものと考えられる。

原炭の揮発分と転化率との関係を Fig. 4 に示す。原炭の揮発分の増加とともに転化率も高くなるが、揮発分が50%以上の原炭では逆に転化率が低下の傾向を示すように思われる。同様の傾向は他の実験条件の場合にも認められる。

活性成分の含量と転化率との関係は Fig. 5 のように活性成分の多い石炭の転化率が一般に高い傾向を示すが、賦存状態における風化や石炭化度等の因子も関与するために偏差の幅がやや広い。

原炭の反射率と転化率との関係は Fig. 6 に示すように、反射率の小さい石炭ほど転化率が高い傾向にある。これは反射率が石炭化度(芳香族縮合環の大きさ)と密接な関係にある⁹⁾ ことと、Fig. 1 の関係とから予測される結果である。この場合にも Fig. 1 と同様に三池炭(5)の異常に高い偏位がみられる。

本実験に用いた試料はビトリニット濃縮や脱灰などの特別な操作を施さず、また、賦存状態あるいは貯炭中に風化をうけた石炭をも試料とした。そのために石炭化度等と転化率との関係には、いくつかの偏位する試料も認められた。このことは個々の石炭については、その水添分解性を支配する因子が他にも存在することを示唆するものであるが、全般的には、石炭の実用的な分析値である H/C 、揮発分あるいは活性成分などから、その水添分解性の概要を予測することができることを示した。

3.2 抽出物および残渣の性状

原炭のC%と原炭、抽出物および残渣の H/C との関係を Fig. 7 に示す。原炭のC%が高くなるとともにその H/C は低くなる傾向にあり、この傾向は抽出物の H/C にも認められる。しかし、抽出物の H/C の変化の範囲は原炭のそれに比較して狭くなり、 H/C の高い原炭の抽出物では、その値は原炭より低く、 H/C の低い原炭の抽出物では原炭より高くなる。これは低石炭化度炭の脂肪族構造は抽出過程で容易にメタンなどのガスおよび軽質油などの低分子物質に分解されて除かれるために、その抽出物の H/C が低下するものと考えられる。一方、高石炭化度炭ではガスおよび軽質油分になる部分は比較的少なく、不活性分含量が多いなどの原因とも重なって H/C の高い部分

Fig. 5 Total reactive macerals (vit. + ex. + deg. etc) versus conversion

Fig. 6 Reflection of original coal versus conversion

Fig. 7 H/C versus $C\%$ in original coal

Fig. 8 Oxygen content versus C% in original coal

Fig. 9 Calorific value versus C% in original coal

が抽出され、高縮合度部分を残渣として残すためと考えられる。Illinois 炭 (1)、三池炭 (5) および夕張炭 (10) などの残渣の H/C が他のものと相違するのは、残渣中の灰分含量が多いための誤差と考えられ、また Griffin 炭 (3) の抽出物および残渣では前に指摘した石炭の特殊性も、その原因のひとつと考えられる。

原炭、抽出物および残渣の O% と原炭の C% との関係を図 8 に示した。抽出物の O% は原炭の C% にかかわらず 4% 以下に減少し、C85% 以下の石炭より得た残渣の O% は、ほぼ一定 (約 8%) となる。このことは水添抽出反応によって脱酸素反応が起こったことを示している。三池炭 (5) の残渣が他のものと相違するのは、前述の理由によるものと考えられる。また、Illinois 炭 (1) および Kentucky 炭 (2) の抽出物の O%

が他に比較して大きくなっているのは窒素、硫黄を酸素に含めて表わしたことも一因と考えられるが、両炭種の C% が比較的低いこと、また、分子量からみられるように、低分子化反応は十分に進んでいるにもかかわらず抽出物中の酸素含量は高いことからみて、酸素は本抽出条件下では安定な構造として存在しており、米高揮発分瀝青炭の特殊性とも考えられる。

Table 1, 3, および 4 によると、硫黄含量は一般に残渣が最も多く、以下原炭、抽出物の順となるが、抽出物中の窒素含量は原炭とあまり変わらない。抽出物の揮発分は原炭の揮発分よりも約 10% 高い。残渣の揮発分は低く、原炭の石炭化度による差がほとんどない。

発熱量に関しては Fig. 9 に示した。抽出物の発熱量は原炭の種別によってあまり変化せずほぼ 9000 kcal/kg 程度である。これは低石炭化度炭よりの抽出物では C% がやや少ないが、H% の増加によって発熱量が補償されている結果と思われる。残渣の発熱量では転化率および残渣中の灰分含量を考慮する必要がある。また Griffin 炭 (3) の残渣の異常に高い値は Fig. 2 および 3 で指摘した理由によるものと考えられる。

原炭の C% と抽出物の軟化温度との関係は Fig. 10 のように原炭の C% の低下に伴って、その抽出物の軟化温度が低くなる。また、抽出物の軟化温度と分子量との関係は Fig. 11 に示すように、抽出物の軟化温度の低下に伴って、その分子量が低くなる。Fig. 10 と Fig. 11 とから原炭の C% が高くなるとともに、その抽出物の分子量が高くなることが知られる。

Fig. 10 Softening temperature of extracts versus C% in original coal

Fig. 11 Softening temperature of extracts versus molecular weight

Table 1 と 3 によると抽出物の反射率と原炭の反射率の間には正の相関があることがわかる。

以上、抽出物は、灰分含量0.3%以下、発熱量約9000 kcal/kg、軟化温度 130~350℃ のピッチ状の物質であり、副生ガスはメタンを主成分とする低級炭化水素である。残渣は非粘結、低揮発分で燃料または水素製造原料としての利用が考えられる。

3.3 抽出物の化学的構造

抽出物は原炭に比べて相当狭い分子量分布をもつものであり、また、各試料炭からの抽出物相互の性状ならびに組成についても、これまでに述べたように石炭

Fig. 12 fa of extracts versus conversion

化度による差が小さくなっている。次に抽出物の諸性状等とその構造との関連性について考察する。Table 5 に、Brown-Ladner¹⁷⁾、武谷ら¹⁸⁾の方法を用い、 $x=y=2$ 、環系を cata 型と peri 型の中間として算出した抽出物の構造指数を分子量、軟化温度などの測定値とともに示した。

Fig.12に fa と転化率との関係を示し、Fig.13に赤外スペクトルにおける $\frac{D_{3030}}{D_{2920}}$ と転化率との関係を示した。図は炭素分布、水素分布のいずれから、高い転化率を与える石炭の抽出物は脂肪族部分に富んでいること、すなわち、切れやすい脂肪族構造に富む石炭は多くの抽出物を与え、得られた抽出物も脂肪族構造を多く含むことを示す。

Fig.14は高い転化率を与える石炭の抽出物は芳香族

Fig. 13 $\frac{D_{3030}}{D_{2920}}$ of extracts versus conversion

Fig. 14 $\frac{Hau}{Ca}$ of extracts versus conversion

Fig. 15 σ of extracts versus conversion

Fig. 16 Mean molecular weight of unit structure versus C% in original coal

Fig. 17 Softening temperature of extracts versus number of aromatic rings

環の縮合度が低いことを示す。この場合にも三池炭(5)と夕張炭(10)は例外で、環の縮合度が高いにもかかわらず転化率が高い。このことは三池炭と夕張炭では比較的均質な構造を有し、前述のように構造単位体間の結合が開裂されやすいためと考えられる。

Fig.15 は σ (芳香族環の置換指数) と転化率との関係を示す。図は高い転化率を与える石炭の抽出物は芳香族環が置換されている割合が高いことを示す。このことは Table 5 において n (側鎖脂肪族基の平均炭素個数) の大きさが炭種によって大差がないことと、Fig.12 との関係とから妥当な結果といえる。

原炭の C% と抽出物の芳香族環の縮合度ならびに平均分子量 (Table 5) との間には正の相関があり、また原炭の H/C と抽出物の fa ならびに Ha/H および原炭の固定炭素と抽出物の fa との間にも相関関係が見られる。

これらのことは、原炭の石炭化度が高くなるに伴って抽出物の芳香族環数と縮合度が大きくなること、すなわち、原炭の種類による抽出物の構造の変化を示している。

抽出物の平均分子量を構造単位体の重合度で除した値 (MW/M), すなわち、構造単位体の平均分子量と原炭の C% との関係を示す Fig.16 に示す。図によると MW/M の値は 200 と 400 の間にある。これらの値は高圧水素化分解生成物の構造解析によって得られた値^{(10)~(13)} および van Krevelen の値^{(14)~(16)} と大差がないが、高石炭化度炭では後者の値より低い。これは本実験では高石炭化度炭よりの抽出物収率が低いために抽出物が石炭全体を代表していないことに原因があるように考えられる。

前述のように抽出物の軟化温度と分子量との間には直線関係があり、また、Fig.17 によると R_a (芳香族環数) と軟化温度との間にも直線関係がある。同様の関係は Ca (芳香族炭素数) および MW/M (構造単位体の分子量) との間にもみられる。さらに H_{au}/Ca の大きい (芳香族環の縮合度の小さい) 抽出物は軟化温度が低い傾向にある。このことより、抽出物の軟化温度に大きな影響を与えるものは、その分子量と芳香族環の環数および縮合度であると考えられる。

Fig.18 に赤外スペクトルにおける芳香族 CH 基の吸収バンド 3030cm^{-1} と脂肪族 CH 基の吸収バンド 2920cm^{-1} の分子吸光係数の比 $\epsilon_{ar}/\epsilon_{al}$ と H/C との関係を示した。図は H/C 0.6~0.9 の範囲で比較的よい相関を有している。この曲線は、吉田らの指摘⁽¹⁹⁾ のように $\epsilon_{ar}/\epsilon_{al}$ を一律に 0.5⁽²⁰⁾ とすることができないことを示

Fig. 18 $\epsilon_{ar}/\epsilon_{al}$ of extracts versus H/C

すものであり、 H/C 0.9~1.10の範囲で同氏らによって求められた曲線と連続している。従って、これらの関係によって、NMR 測定溶媒に不溶の石炭系物質でも H/C 0.6~1.10の範囲であれば、赤外スペクトルによって fa 等を求めることができる。

以上のことは原炭の種顔によって抽出物の構造は大きく変化し、それに伴って諸性状も変化することを示している。なお、本報では抽出物を均質な構造の物として、その平均的な構造について述べた。しかしながら抽出物は少なくとも n -ヘキサン可溶分、ベンゼン可溶分、ベンゼン不溶分等に分別できる成分より成るものであるため、これらの比率および、それぞれの構造指数の算出によるさらに詳細な検討が今後の課題と考えられる。

4. 総 括

C74%からC92%に至る16種の石炭を420℃で30分間、水素初圧30kg/cm²のもとでクレオソート油を溶剤として水添抽出を行ない、転化率ならびに抽出物の性状および構造との関連性について検討した。

転化率は石炭の種顔によって95%から24%と大きく変化する。転化率の高い石炭は、組織学的な活性成分を多く含み、脂肪族構造が多く、その芳香族構造は縮合度が低く置換度の高いことが結論された。

抽出物の元素組成の変化の範囲は原炭のそれに比較して狭くなる。

抽出物の灰分含量は0.3%以下、軟化温度は、130~350℃、発熱量は原炭の種顔によってあまり変化せず約9,000 kcal/kg であるが、有機硫黄および窒素の除

去にはなお問題がある。

原炭のC%の低下に伴って、抽出物の平均分子量、芳香族環数および縮合度ならびに構造単位体の平均分子量等が小さくなり、その結果、抽出物の軟化温度が低下する。

文 献

- 1) F. Uhde, Brit. Pat. 489, 664
- 2) A. Pott, H. Broche, *Glückauf*, **69**, 903 (1933)
- 3) 馬場有政, 資源技術試験所報告, 第27号 (1955) など
- 4) 森田幹雄, 広沢邦男, 燃協誌, **53**, 263, 640, 774 (1974); **54**, 677 (1975)
- 5) 森田幹雄, 広沢邦男, 日化誌, **1975**, 1555; **1976**, 1256
- 6) 佐藤寛樹, 神谷佳男, 燃協誌, **56**, 103 (1977); **57**, 21 (1978)
- 7) R. A. Friedel, J. A. Queiser, *Anal. Chem.*, **28**, 22 (1956)
- 8) R. A. Friedel, *Brenn. Chem.*, **44**, 23 (1963)
- 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) 前河涌典, 上田成, 石井忠雄, 武谷愿, 燃協誌, **56**, 329 (1977)
- 11) 前河涌典, 石井忠雄, 武谷愿, 燃協誌, **51**, 1233 (1972)
- 12) 坂部孜, 大内公耳, 左雨六郎, 本田英昌, 燃協誌, **36**, 712 (1957)
- 13) 坂部孜, 資源技術試験所報告, No.49 (1961)
- 14) D. W. van Krevelen, H. A. G. Chermin, *Fuel*, **33**, 79, 338 (1954)
- 15) J. Schuyer, D. W. van Krevelen, *Fuel*, **33**, 176 (1954)
- 16) D. W. van Krevelen, Cal pp 313 and 343 Elsevier; Amsterdam (1961)
- 17) J. K. Brown, W. R. Ladner, *Fuel*, **39**, 79, 87 (1960)
- 18) G. Takeya, M. Itoh, A. Suzuki, S. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1222 (1963)
- 19) 吉田諒一, 前河涌典, 横山晋, 武谷愿, 燃協誌, **54**, 332 (1975)
- 20) J. K. Brown, *J. Chem. Soc.*, 744 (1955)

Extractive Chemical Disintegration of Various Coals under Hydrogen Pressure and the Properties of the Extracts

Kazutoshi IMUTA, Toshio YAMAKAWA, Koji OUCHI*, Koji
TSUKADA**, Hidetoshi MOROTOMI**, Masaru SHIMURA** and
Takashi MIYAZU**

(National Research Institute for Pollution and Resources. *The Faculty of
Engineering, Hokkaido University. **Nippon Kokan K.K.)

SYNOPSIS:—Extractive chemical disintegration of various coals (C: 74-92%) in creosote oil has been studied at the reaction temperature of 420°C, the hydrogen initial pressure of 30 kg/cm² and the reaction time of 30 min., using 500 ml batch type autoclave.

According to the analytical results of its chemical structure, the difference in the chemical structure of the extract from the different coals, and correlation of the original coal and the properties of the extracts were discussed.

The conversion of 95%-24% were obtained, and show a general increase with the increase of H/C ratio, O/C ratio, volatile matter content and reactive macerals content of original coals.

Calorific value, ash content and softening temperature of the extracts were 9000 kcal/kg, ~0.3% and 130-350°C respectively.

A definite correlation between softening temperature and the molecular weight of the extract was found and other correlation of the properties of the extracts and original coals were discussed.

Extracts prepared from different coals have a comparatively similar elementary composition. However, it was considered that the aromatic ring structure of extracts inherited the characteristic chemical structures of each original coal.