石炭還元メチル化物の構造解析 (II)

—還元メチル化物より得たn-ヘキサン可溶分の GPC 分別物—

—1981. 3. 16 受理—

富山大学 加藤 勉, 孕石貴幸, 和田清人,
山下 剛, 塚島 寛

1. 緒 論

工業的見地からもまた学問的見地からも、石炭を可溶化することの意義は大きく、ことに石油資源の枯渇に対する懸念や原油価格の高騰ともあいまって、石炭の液化⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾に関する研究には進展著しいものがある。

多環芳香族化合物はアルカリ金属とともにグライム (エチレングリコールのメチルエーテル) その他の溶媒中でかく拌するのみで容易にアニオン化することは比較的早くから知られていたが⁽⁴⁾、石炭にも適用しうることも Sternberg ら⁽⁵⁾により見出されてから、当方法による処理炭の各種溶剤への可溶性、可溶化機構、適用炭種ならびに石炭およびピッチ類の改質に関する研究⁽⁶⁾などが行われてきた。当可溶化法の特徴は、石炭を常温、常圧下に処理してその多くをベンゼンに可溶化することにある。著者らは先報⁽⁷⁾で夕張、太平洋両炭をそれぞれ還元メチル化してベンゼン抽出を行い、これらをさらに6種の溶剤で逐次分別して、

両炭より得た各溶剤分別物の収量と構造特性ならびに両炭ベンゼン不溶分の再還元メチル化による再可溶性と再溶出成分の構造特性などについて調べた。

本報告では還元メチル化物当りの収量がともに25%、またベンゼン可溶分当りではそれぞれ41%と73%を占めた夕張、太平洋両炭のn-ヘキサン可溶分 (Fig. 1, 太棒部分) をさらに GPC により分子量順に再分別し、両炭分別物ならびにこれらと未処理炭分別物⁽⁷⁾との平均構造の差異とうにつき調べた結果を述べた。

2. 実験方法

2.1 ゲル・パーミューション・クロマトグラフィー (GPC) によるn-ヘキサン可溶分の分別

Bio-Rad Lab. 製のスチレン系ゲル Bio-beads S-X8 ($M_{EL}=1000$) ならびにS-X4 ($M_{EL}=1700$) をそれぞれ2本のカラム (25.4φmm×1000mm) にこの順に直列に接続し、カラム上部に、ベンゼン 5ml に溶解した試料2gを充填してベンゼンで展開した。なお流速は1.00~1.15ml/min. とし、溶出液は4.4ml ずつフラクションコレクターで分取して溶媒を留去後、減圧下に乾燥し、重量を測定して溶出曲線を求めた。

2.2 IR-スペクトルは日本分光製の IRA-1 型を用い、KBr 法ないしコーティング法で測定した。NMR-スペクトルは日本電子製の JNM-MH-100 を用い、 $CDCl_3$ (0.5%-TMS) を溶媒として濃度約15%で測定し、積分強度より水素分布を求めた。分子量は蒸気圧平衡法 (VPO) によりベンゼンを溶媒に、日立-Perkin-Elmer 製115型で濃度を変えて3点以上測定し無限稀釈における値を求めた。また元素分析は柳本製の CHN-Corder によった。

3. 結果および考察

夕張ならびに太平洋炭還元メチル化物のベンゼン可溶分—n-ヘキサン可溶分 (以下n-ヘキサン可溶分と略記す) の GPC 溶出曲線と、比較のため横山⁽⁷⁾の赤平炭 (81.3%C) ピリジン抽出物 (収量20.7%) のク

Values in diagram show the yields (Wt%), and those for Taiheiyō coal are in parentheses
Fig. 1 Schematic diagram for solvent-fractionation of methylated products of Yubari and Taiheiyō coals

Fig. 2 GPC-chromatograms of n-hexane soluble portions

Table 1 Molecular weights and yields of GPC-fractions

Fr.no.	Yubari		Taiheiyo	
	MW	Yield(%)*	MW	Yield(%)*
1	1906	5.4	1614	4.8
	1140	5.1		
	901	5.2	936	3.6
2	665	4.9	734	4.4
	565	4.8	571	4.9
3	476	6.4	478	5.0
	424	6.3	436	6.0
4	344	7.4	360	6.3
	310	11.9	313	11.3
5	299	7.0	258	7.3
	279	9.4	252	17.4
6	256	15.0		
	273	11.2	259	29.0

*Yield (%, Dry basis) is based on n-hexane soluble portion

ロフロム可溶分 (収量6.6%)—石油エーテル可溶分 (収量1.5%) の溶出曲線をFig. 2に示した。夕張、太平洋両炭n-ヘキサン可溶分の GPC 分別物は、後日さらにシリカ、アルミナカラムで細分別するため、そ

Fig. 3 Elution volume versus molecular weight of GPC-fractions

れぞれ8回ずつ展開したが再現性は良好で、両者には分子量260前後の低分子成分 (Fr. 5 および Fr. 6) が比較的多いのにに対し、赤平炭石油エーテル可溶分の溶出曲線は冠形で、頂点留分の分子量は約300とされている。溶出物は溶出曲線の形状よりFig. 2のように6留分に分別したが、分子量分布をさらに詳細に知るため、両炭の各展開物を細分別して得た11~13留分の結果を Table 1に、また溶出量と分子量との関係をFig. 3にそれぞれ示した。Fig. 3より、何れのn-ヘキサン可溶分も分子量の大きなものから順に良く分離されているのがわかる。最大でどの程度の分子量成分が溶出したかは、石炭の種類とその可溶化法ならびに石炭構造を余り破壊せずに可溶化する所謂石炭構造の研究という観点からも甚だ興味深い。伊藤ら⁹⁾は夕張炭コールタールピッチのn-ヘキサン可溶分の平均分子量は200~280 (芳香族環数 $R_a=2\sim5$) と報告しており、横山ら⁹⁾は Cu-Cr 触媒を用いて赤平炭を温度325, 350, 375℃で、各4時間水素化分解して得たオイルの平均分子量は150~700、アスファルテンの平均分子量は250~3000で、前者では分子量350、後者では分子量1000の成分が最も多量に存在したと報告している。Table 1ならびにFig. 3より、展開開始から収量5~6%範囲の溶出物の平均分子量は、赤平炭石油エーテル可溶分の約1000に対し、夕張炭約1900、太平洋炭約1600なることから、これら分子量の大きな成分は還元メチル化することにより新たに原炭よりn-ヘキサン中に溶

Table 2 Ultimate analyses (% , daf), molecular weight (MW) and yields (% , daf) of GPC-fractions

n-Hexane soluble portion of Yubari coal

Fr.no.	C	H	N	O* ¹	Ash* ²	C/H	O/H	M.W.	Yield* ³
n-Hex. sol.	83.5	8.1	0.4	8.0	0.7	0.87	0.058	430	25.2* ⁴
1	78.3	8.1	0	13.6	0	0.81	0.106	1270	13.0
2	84.9	8.2	0	6.9	0	0.87	0.053	646	8.3
3	82.2	8.7	1.5	7.6	0	0.79	0.055	446	13.4
4	79.7	8.0	0	12.3	0	0.84	0.097	343	23.6
5	91.5	7.9	0	0.6	0	0.97	0.005	272	18.4
6	91.5	7.4	0	1.1	0	1.04	0.009	261	15.8

n-Hexane soluble portion of Taiheiyo coal

Fr. no.	C	H	N	O* ¹	Ash* ²	C/H	O/H	M.W.	Yield* ³
n-Hex.Sol.	86.0	8.6	0.2	5.2	0	0.84	0.034	390	25.5* ⁴
1	78.2	9.6	0	12.2	0	0.69	0.080	1428	9.0
2	80.1	10.4	0	9.5	0	0.65	0.058	585	9.1
3	81.5	9.5	0	9.0	0	0.72	0.060	418	11.6
4	83.9	8.5	0	7.6	0	0.83	0.056	306	17.7
5	90.6	8.3	0	1.1	0	0.92	0.008	263	26.6
6	91.7	8.0	0	0.3	0	0.96	0.002	259	24.6

*1 ; By difference, *2 ; % dry basis

*3 ; Yields are based on n-Hexane soluble portions

*4 ; Yields are based on methylated preducts

出してきた成分と推定された。

両炭 GPC 分別物の元素分析結果, 平均分子量ならびに収量をまとめて Table 2 にあげた。分別物は夕張炭の Fr.1 および Fr.2 (黒褐色固体) 以外は何れもタール状で, しかも Fr.1 から Fr.6 となるにしたがって暗褐色から次第に鮮かな橙色を呈した。両炭 n-ヘキサン可溶分の展開による試料損失率は 8 回平均で, 夕張炭 7.5%, 太平洋炭 1.4% であった。夕張炭は展開回数を重ねるにしたがってカラム上部のゲルが次第に淡灰色になったことから, この未溶出成分の残存が損失の原因になったのではないと思われた。

Table 2 において, 両炭 GPC 分別物を比較した場合, たとえば太平洋炭の炭素含量は Fr.no. が大きくなるにつれて徐々に増加しているのに対し, 夕張炭では起伏がみられること, 夕張炭では Fr. 1 以外の Fr. 4 にも含酸素成分 (イオウを含む) が多く存在すること, また太平洋炭では平均分子量約 260 の成分が全体の約 50% を占めているのに対し, 夕張炭では平均分子量約 340 のやや大きな成分が約 24% と比較的多く存在するなどの差異がみられた。

両炭 GPC 分別物の H/C と O/C の関係に, n-ヘキサン可溶分当りの収量を併記して Fig. 4 に示した。Fig.

Fig. 4 H/C versus O/C diagrams of GPC-fractions

4より, 両炭GPC Fr. 1~Fr. 4ならびにFr. 5~Fr. 6の収量はそれぞれともとのn-ヘキサン可溶分の約1/2を占め, かつ類似の分布(形)を示すが, 指向方向(傾き)は両炭若干異なり, 概して太平洋炭が Propoxy (Fr. 1~Fr. 4) と Depropoxy (Fr. 5, Fr. 6) 方向に位置するのに対し, 夕張炭はEthoxy と Deethoxy 方向に位置する。

石炭中のジアルキルエーテルとジアリルエーテル(環状エーテルを含む)の含量に関しては, 本邦炭12種のピリジン抽出物につき含酸素基含量とNMR-スペクトルから推定した横山ら¹⁰⁾の報告があるが, アルキル

アリル型エーテルについてはこれまでほとんど知見が得られていない。当還元メチル化によるエーテル結合の解裂においては[下式(2)], ジアルキルエーテルがほとんど解裂せず, ジアリルないしアルキルアリルエーテルの解裂を主とすることが知られている¹¹⁾。しかもジアリルエーテル中ジフェニールエーテルなどは解裂により短鎖のアニゾールとトルエンしか生成しないため, Fig. 4の傾きは, 太平洋炭にはピロピル, 夕張炭にはエチル相当のアルキルアリル型エーテルが存在することを示唆するのではないかと考えられる。

Reductive methylation of Coal (Ar; Coal, R; Alkyl)

GPC分別物の NMR-スペクトルと IR-スペクトルを Fig. 5 ならびに Fig. 6 に, Brown-Ladner-武谷らの方法より求めた構造要素を Table 3 に示した。Fig. 5 ならびに Fig. 6 より, 両炭 GPC 分別物はFr. 1からFr. 6になるに従って, a) $\delta=2.0\sim0.5\text{ppm}$ のシグナルが次第に小さくなり逆に $\delta=9.3\sim6.3\text{ppm}$ ならびに $\delta=4.0\sim2.0\text{ppm}$ シグナルが大きくなっている。b) 3030cm^{-1} (CH 伸縮振動), 1580cm^{-1} , 1490cm^{-1} (フェニール骨格振動) などの芳香族吸収の漸増, c) Fr. 3~Fr. 6 に認められる $2000\sim1660\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の形状および $770\sim730\text{cm}^{-1}$ の吸収増加(隣接水素)などから, 側鎖が次第に短くかつ少なくなる傾向が認められる。なお Fr. 3 ならびに Fr. 4 に認められる $\delta=4.3\text{ppm}$ のシグナルは出現に際ししばしば δ 約 7.6 と 7.4 ならびに 1.6ppm のシグナルをとめない, かつ 1700cm^{-1} 近辺の吸収も大きくなることから, カルボキシル, キノンないしエーテル系化合物と推定されるが, 現在のところこれが単一化合物なのかあるいは混合物なのか明らかでない。

横山ら¹²⁾は住吉炭(75.5%, C)ピリジン抽出物の石油エーテル可溶分(原炭当りの収量, 約3%)を活性アルミナカラム(勾配溶出法)で5成分に分別し, 約7%のパラフィンを検出している。遊離のパラフィンは両炭 Fr. 1~Fr. 6 の何れの分別物中にも多少は存在すると考えられ, ことに両炭の Fr. 1 ならびに Fr. 2 では, NMR-スペクトル中 $\delta=9.3\sim6.3\text{ppm}$ 領域のシグナルが小さいこと, またIR-スペクトルには 2920,

1460 , ならびに 1380cm^{-1} の飽和炭化水素の吸収が比較的明瞭に認められることなどから多く存在するようには思われた。しかしその存在量が正確に把握出来ぬため, 補正せずに従来どおり $x=y=2$ として解析した。

Fig. 5 NMR-spectra of GPC-fractions

Fig. 6 IR-spectra of GPC-fractions

Table 3 Hydrogen distribution and structural parameters of GPC-fractions
n-Hexane soluble portion of Yubari coal

Fr.no.	Hydrogen distribution			Structural parameters					
	Ha/H	H α /H	Ho/H	fa	σ	σ_{al}	σ_o	Hau/Ca	Ho/H α
1	0.063	0.238	0.699	0.42	0.78	0.41	0.37	0.84	2.9
2	0.172	0.363	0.465	0.52	0.58	0.45	0.13	0.89	1.3
3	0.161	0.323	0.516	0.47	0.57	0.43	0.14	1.01	1.6
4	0.243	0.321	0.436	0.55	0.51	0.32	0.19	1.09	1.4
5	0.398	0.429	0.173	0.69	0.36	0.35	0.01	0.92	0.4
6	0.473	0.460	0.067	0.75	0.34	0.33	0.01	0.92	0.1

n-Hexane soluble portion of Taiheiyō coal

Fr.no.	Hydrogen distribution			Structural parameters					
	Ha/H	H α /H	Ho/H	fa	σ	σ_{al}	σ_o	Hau/Ca	Ho/H α
1	0.050	0.281	0.669	0.31	0.82	0.52	0.30	1.29	2.4
2	0.034	0.263	0.703	0.26	0.85	0.59	0.26	1.35	2.7
3	0.138	0.302	0.560	0.40	0.60	0.43	0.17	1.20	1.8
4	0.268	0.373	0.359	0.56	0.48	0.37	0.11	1.10	1.0
5	0.381	0.428	0.191	0.66	0.37	0.36	0.01	0.99	0.4
6	0.421	0.452	0.127	0.70	0.35	0.35	0	0.96	0.3

Ha ; δ =9.3-6.3ppm., H α ; δ =4.6-1.8ppm., Ho ; δ =1.8-0.2ppm.

fa ; Carbon aromaticity

σ ; The degree of the substitution of the aromatic system.

σ_{al} ; Aliphatic substitution, σ_o ; Substitution by oxygen contg. groups.

Hau/Ca ; The aromatic hydrogen to carbon ratio of the hypothetical unsubstituted aromatic material.

Ho/H α ; Average length of aliphatic carbon chains.

Fig. 7 Structural parameters vs fraction no. of GPC-fractions

したがって芳香族性 fa は過小に、また側鎖長さを示す構造要素 (Ho/H α) は過大に評価される恐れがある。Table 3 の結果は両炭とも Fr. 1 から Fr. 6 になるにしたがって側鎖が次第に短く、かつ少なくなり、芳

香族性は逆に増加することを示唆している。

芳香族環縮合度 (Hau/Ca) が 1 以上の値を示すことについては、当構造解析法を n-ヘキサン可溶分のような脂肪族成分を多く含む留分に適用した場合にしば

Table 4 Structural parameters of GPC-fractions by Williams' method
n-Hexane soluble portion of Yubari coal

Fr.no.	Aromatic ring structure			Aliphatic Side chains					M(US)	n
	Ca	C ₁	R	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C _s		
1	28.8	17.4	6.7	7.8	3.0	20.9	9.9	41.6	315	4.0
2	29.5	17.7	6.9	7.0	1.7	9.5	1.9	20.1	209	3.1
3	17.9	12.0	4.0	4.6	1.1	6.7	2.2	14.6	178	2.5
4	15.5	10.8	3.4	3.4	0.6	3.8	1.4	9.2	141	2.4
5	19.6	12.8	4.4	3.5	0.7	1.4	0.3	5.9	136	2.0
6	20.6	13.3	4.6	3.5	0.6	0.6	0.0	4.7	124	2.1

n-Hexane soluble portion of Taiheiyo coal

Fr. no.	Aromatic ring structure			Aliphatic side chains					M(US)	n
	Ca	C ₁	R	C ₁	C ₃	C ₄	C ₅	C _s		
1	42.7	24.4	10.2	13.3	4.0	30.6	10.0	57.9	189	7.6
2	12.6	9.3	2.6	5.9	1.4	17.0	3.0	27.3	208	2.8
3	15.8	10.9	3.4	4.3	1.1	7.6	2.3	15.3	154	2.7
4	16.8	11.4	3.7	3.6	0.8	3.4	0.9	8.7	128	2.4
5	19.2	12.6	4.3	3.5	0.8	1.7	0.2	6.2	121	2.2
6	20.1	13.0	4.5	3.7	0.7	1.2	0.1	5.7	122	2.1

H₁; $\delta=9.3-6.3$ ppm., H₂; $\delta=4.6-2.3$ ppm., H₃; $\delta=2.3-1.8$ ppm.,

H₄; $\delta=1.8-1.0$ ppm., H₅; $\delta=1.0-0.2$ ppm.

Ca; Aromatic ring C., C₁; Peripheral arom. C., C₂; α alkyl C. except CH₃

C₃; Ring methyl C., C₄; Alkyl C. $\geq \beta$ except CH₃ $\geq \gamma$, C₅; Chain methyl C.,

C_s; Total alkyl C., R; Aromatic rings

M(US); Structural unit mass, n; M/M(US)

しば観察される¹³⁾¹⁴⁾。置換基付加の度合 σ ならびに環縮合度(Hau/Ca)は試料中に遊離の飽和炭化水素が存在しても変化せぬ筈である。しかし計算に際して(Hau/Ca)値は、芳香族環側鎖の長短によりほとんど影響を受けぬが、置換度が高くなると値は大きくなり、しかも $x=y=2$ の仮定と、計算式中に(Ha/H), (O/H), (Ha/H), (C/H), (Ho/H)など多くの項を含むため、バラツキも大きくなる傾向がある。遊離の飽和炭化水素が混在する場合にも、 α 位以上の水素HOが他の項にも影響して(Hau/Ca)を大きくせしめる。

Fr. 1からFr. 6にいたる構造要素の推移を比較のため赤平炭石油エーテル可溶分の結果と併せてFig. 7に示した。夕張、太平洋両炭は大きく分画されている上に、赤平炭ではパラフィン補正がしてあるので詳細な比較は出来ないが、全体的な傾向は3者大体一致している。両炭GPC分別物の差異をさらに詳細に知るた

めウィリアムス法により構造要素($f=6$ と仮定)を算出し、これに構造単位質量M(US)と重合度 n を付記してTable 4に示した。両炭分別物を比較した場合、太平洋炭ではFr. 1からFr. 2において、また夕張炭ではFr. 2からFr. 3において各構造要素に急激な変化が認められ、とくに太平洋炭の芳香族環数Rは10環から3環に減少している。これらの結果は分離限界以上の高分子量成分とタイプを異にする高分子量成分が含まれているためと思われる。太平洋炭はFr. 2より、また夕張炭はFr. 3よりFr. no. が大きくなるにつれて芳香族炭素Caが次第に多くなり、同時に側鎖長が短く(C₄, C_s)、かつ置換アルキル基(C₂)が少なくなる傾向を示す。

横山ら¹⁵⁾の方法から求めた単位構造モデルをFig. 8に示した。赤平炭のFr. 1~Fr. 14における構造単位質量は130~330の範囲にあり、平均分子量が400以下の分別物は構造単位がそのまま分子構造をなすとされて

Fr.no.	Yubari	Taiheiyo
1	Yield; 13.0%, M(Us); 315	Yield; 9.0%, M(Us); 189
2	Yield; 8.3%, M(Us); 209	Yield; 9.1%, M(Us); 208
3	Yield; 13.4%, M(Us); 178	Yield; 11.6%, M(Us); 154
4	Yield; 23.6%, M(Us); 141	Yield; 17.7%, M(Us); 128
5	Yield; 18.4%, M(Us); 136	Yield; 26.6%, M(Us); 121
6	Yield; 15.8%, M(Us); 124	Yield; 24.6%, M(Us); 122

Fig. 8 Possible model structures of n-hexane soluble portions

いる。本報、夕張、太平洋両炭の構造単位質量はそれぞれ124~315、121~208の範囲にあり、赤平炭とは類似の単位質量範囲にあったが、平均分子量400以下の分別物（両炭Fr. 4~Fr. 6）における重合度は約2であった。なお両炭間では Fr. 1 に最も大きな差異が認められ、夕張炭は構造単位質量約300のものが4個結合したものでなるのに対し、太平洋炭は構造単位質量約200のものが約8個結合したものでなっていた。

4. 総 括

(1) 夕張、太平洋両炭還元メチル化物のベンゼン可溶分-n-ヘキサン可溶分（第一回還元メチル化物当りの収量はともに約25%、平均分子量はそれぞれ430と390）をGPCによりそれぞれ6成分に分別し、Brown-Ladner-武谷らの方法ならびに Williamsの方法により構造解析を行った。

(2) 両炭n-ヘキサン可溶分はGPC 処理により、ともに分子量の大きなものから順に順序よく分別され、構造解析結果からは Fr. 1 から Fr. 6 になるにしたがって芳香族性が次第に増加し、同時に側鎖は短くかつ少なくなる傾向が認められた。

(3) GPC 分別物 Fr. 3~Fr. 6 の構造要素は両炭きわめて類似していた。また Fr. 1 ならびに Fr. 2 の炭種間における構造要素の差異は、還元メチル化処理による両石炭のn-ヘキサンへの可溶性性と GPC ゲルの排

除限界とも密接な関係があると推定された。

(4) 太平洋炭のFr. 1~Fr. 6と夕張炭の Fr. 2~Fr. 6 は重合度（ $n=2\sim 8$ ）を異にするが、構造単位質量M(US) は120~210 とおおよそ同じ範囲のものからなっていた。しかし夕張炭のFr. 1のみはM(US) 約300のものが4個結合したものでなっていた。

(5) 横山らの赤平炭ピリジン抽出物のクロロフォルム可溶分-石油エーテル可溶分の上限分子量は約1000であるのに対し、本報夕張、太平洋両炭のn-ヘキサン可溶分ではそれぞれ約1900と1600であった。すなわち還元メチル化法で可溶化すると分子量のかなり大きなものがn-ヘキサン中に溶出してくることを示している。

(6) 赤平炭石油エーテル可溶分の構造要素と比較して、夕張、太平洋両炭のn-ヘキサン可溶分は側鎖が幾分短く、重合度は若干高かった。

本研究は昭和54年度、文部省科学研究（特定研究2）補助金をえて実施した。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 神谷佳男, 燃協誌, **56**, 319 (1977)
- 2) 大内公耳, 化学工業, **41**, 352 (1977), 炭素, No. 93, 69 (1978)
- 3) 真田雄三, 学術月報, **32**, 167 (1979), 機械の研究, **31**, 207 (1979)
- 4) D.E. Paule, D. Lipkin, S.I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 116 (1956)
- 5) H.W. Sternberg, C.L. Delle Donne, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chemistry reprints*, Vol. 12, No. 4, 13 (1968), *Fuel*, **53**, 172, (1974), H.W. Sternberg, C.L. Delle Donne, P. Pantages, E.C. Moroni, R.E. Markby, *Fuel*, **50**, 432 (1971)
- 6) 塚島寛, 加藤勉, 橋本茂樹, 燃協誌, **60**, 426 (1981)
- 7) 横山晋, 大西憲司, 武谷愿, 日化誌, No. 10, 1963 (1973)
- 8) 伊藤博徳, 平山精孝, 武谷愿, 大内公耳, 日化誌, No. 7, 1105 (1976)
- 9) 横山晋, 大西憲司, 伊藤博徳, 武谷愿, 燃協誌, **53**, 1033 (1974)
- 10) 横山晋, 伊藤光臣, 武谷愿, 日化誌, (4), 735 (1974)
- 11) Mitsuomi Itoh, Shigeo Yoshida, Toshiharu Ando, Norio Miyaaura, 北大工学部, 石炭系資源実験施設報告 (No. 1), 32 (1975)
- 12) 横山晋, 山本芳彦, 武谷愿, 燃協誌, **49**, 932 (1970)

- 13) 前河涌典, 石井忠雄, 武谷暦, 燃協誌, **51**, 1233 (1972) **56**, 329 (1977)
14) 前河涌典, 上田成, 石井忠雄, 武谷暦, 燃協誌, (1973) 15) 横山晋, 大西憲司, 武谷暦, 燃協誌, **52**, 906 (1973)
-

Structural Analysis of the Methylated Product of Coal (II)

—Fractionation of n-hexane Soluble Portion from Methylated Product
by GeI Permeation Chromatography—

Tsutomu KATO, Takayuki HARAMIISHI, Kiyoto WADA,
Tsuyoshi YAMASHITA and Hiroshi TSUKASHIMA

(Faculty of Engineering, Toyama University)

SYNOPSIS:—The purpose of this work is to obtain additional information about molecular structure and solubilization of coal. Two reductive methylation products, one Yubari and the other Taiheiyo, were highly soluble in benzene, and contained n-hexane soluble portion (about 25%).

These n-hexane soluble portions were fractionated by the preparative GPC procedure into six fractions according to their molecular size, respectively. The GPC fractions obtained were examined by nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. Fraction mean molecular weights and elementary composition were also measured.

From the results of the structural analyses of the fractions, average molecular structures of fractions showed the gradually decreasing tendency of the numbers of condensed rings and the degree of substitution, and then also the shortening tendency of aliphatic side chains with the increase of fraction number. Structural unit weight of these fractions ranged from 124 to 315 for Yubari, and from 121 to 208 for Taiheiyo. These observations were in agreement with results of petroleum ether soluble portion from original Akabira coal.

It has been revealed for Akabira coal that structural unit itself of each fraction which had average molecular weight less than 400, formed one molecule, but as for Yubari and Taiheiyo coals, each fraction molecule less than 400 (Fr. no. 4 to 6) consisted of approximately dimer of structural unit. Average molecular weights of n-hexane soluble portions prepared from Yubari and Taiheiyo coals by reductive methylation were similar to those of the oils by hydrogenation using red mud catalyst, nevertheless n-hexane soluble portions from Yubari and Taiheiyo coals had smaller structural units and more high polymerization degree than the oils.

Moreover differences in chemical structure between two n-hexane soluble portions were discussed.