オレフィンを用いる石炭の アルキル化と可溶化

—1981.5.7 受理—

北海道大学* 下村雅人, 牧野英一郎, 真田雄三

1. 緒 言

近年, 石炭の高圧水素化分解反応に関する広範な研究が行われていることは周知の通りであるが, これまで, 有機化学的諸反応を応用した石炭の可溶化も数多く試みられてきた。たとえば, 大内らはp-トルエンスルホン酸とフェノールを用いた解重合反応によって石炭の可溶化を行っているが^{1)~3)}, この種の方法は水素を用いない石炭の可溶化法として非常に興味深い。一方, フリーデル-クラフツ反応などのアルキル化反応⁴⁾⁵⁾やアルカリ金属類とハロゲン化アルキルを用いた石炭の還元アルキル化⁶⁾⁷⁾なども石炭の可溶化に有効であることが知られている。これらの有機化学的手法を用いた石炭の可溶化に関しては, Larsen らの詳しい総説がある⁸⁾。

ところで, 石油系分解油には, オレフィンを多量に含むために不安定で, 燃料油としての価値が低いものもある。この種の分解油を石炭の可溶化に役立てる目的で, 著者らは石炭とオレフィンとの反応を調べた結果, きわめて強い酸を用いることにより比較的穏やかな条件下におけるオレフィン処理で石炭を可溶化しうることを, さらに, この方法はオレフィンを含む分解油を反応試剤として用いた場合にも有効であることを見出した⁹⁾。

本研究では, 超強酸として知られるトリフルオロメタンスルホン酸 (TFMS) と1-デセンとを用いたアルキル化処理を行って石炭の可溶化を試み, 炭素含有量の異なる数種の石炭について可溶化特性を比較すると同時に, 可溶化に関する諸因子を検討した。さらに, 可溶化の機構を明らかにする目的で, 石炭のモデル物質として原炭のピリジン可溶分を選び, 同様な条件下でアルキル化処理を行って反応に伴う構造変化を追跡した。

2. 実 験

2.1 試薬および試料炭

石炭のアルキル化処理に用いた TFMS および1-デセンは市販の試薬特級品であり, 特に精製は行わなかった。その他, ピリジン, n-ヘキサンなどの溶媒も市販品をそのまま使用した。

本実験では, 石炭化度の異なる6種の石炭を用いたが, それぞれ100メッシュ以下に粉碎し減圧下で乾燥したものを試料とした。各試料炭の元素分析値ならびに灰分量を Table 1 に示す。

2.2 石炭のアルキル化処理と可溶化成分の分離

石炭のアルキル化は常圧下, 150°C で行った。還流冷却器を取り付けたフラスコに試料炭1gおよび1-デセン 5ml を入れ, 油浴中で攪拌しながら反応温度に昇

Table 1 Analytical data of coals

Coal sample	Ultimate analysis (wt. %, daf)					Ash (wt. %)
	C	H	N	S	O diff.	
Tenpoku	67.9	5.3	1.6	0.8	24.4	8.0
Western Kentucky	72.8	5.1	1.4	3.9	16.8	9.4
Illinois no. 6	74.9	5.5	1.3	3.9	14.4	10.2
Taiheiyo	77.0	6.0	1.4	0.1	15.5	10.7
Akabira	83.0	6.1	2.0	0.5	8.4	5.0
Yubarishinko	86.6	5.9	2.0	0.3	5.2	5.6

* 工学部付属石炭系資源実験施設 札幌市北区北13条西8丁目

温したのち、1ml (1.13×10⁻²mol) の TFMS を添加して反応を開始した。一定時間後、反応器を水浴中で冷却し、ピリジン 50ml を加え内容物を希釈して反応を停止させた。次いで、抽出操作を容易に行うためにピリジンを加えた内容物を 4 時間煮沸したのち、さらに、ピリジンを用いて 6 時間のソックスレー抽出を行ってピリジン可溶分と不溶分とを分離した。抽出後のピリジン溶液には、石炭抽出物の他に、1-デセンと TFMS のみの反応によって生成する粘稠なポリマー状の物質 (n-ヘキサンに可溶) が含まれているので、まず抽出液を多量の水中に投じて抽出物を析出させ、この析出物を口別し十分に水洗を行って TFMS を除いたのちに、n-ヘキサンを用いてポリマー状の副生物を抽出除去した。一方、この n-ヘキサン可溶分は 1-デセンと TFMS のみの反応による生成物と同様な ¹H-NMR スペクトルを示しており、n-ヘキサンに対する処理炭の溶解性は無視しうると判断した。

本実験では、反応後ただちにピリジンを加えているが、このように塩基性溶媒で反応系を希釈することによって反応が停止すると考えるのは妥当と思われる。また、一般にピリジンは親電子試薬に対しては不活性であるため、TFMS の存在下でピリジンが反応に関与する可能性も少ないものと考えられる。これらの点に関連して、反応終了後に水洗によって TFMS を除去してから同様にピリジン抽出操作を行って前述の方法と比較したところ、抽出結果に相違は認められなかった。

2.3 測定および構造解析

ピリジンに可溶な試料については、¹H-NMR スペクトル法を用いて構造解析を試みた。スペクトルの測定は、日立 R-22 型 90MHz NMR スペクトロメータを用いて、重水素化ピリジンを溶媒として行った。なお、スペクトル中の各シグナルはテトラメチルシランのピークを基準として次のように帰属した¹⁰⁾。

芳香族水素 Har : 6.0~9.0ppm

芳香族環に対して α 位にある炭素に結合した水素 H_α : 2.0~4.5ppm

β 位以上の炭素に結合した水素 (末端メチル基の水素を除く) H_β : 1.1~2.0ppm

末端メチル基の水素 H_γ : 0.3~1.1ppm

¹H-NMR スペクトル法を用いる構造解析に関する研究例は多く、種々の構造パラメータが提案されているが^{11)~13)}、ここでは Brown および Ladner によって提案された構造パラメータ¹²⁾に脂肪族側鎖の平均鎖長を表わすパラメータ¹⁴⁾を加えた 4 種の構造パラメー

タを次式によって算出した。

芳香族炭素分率

$$f_a = \frac{\frac{C}{H} - \frac{1}{2} \left(\frac{H_\alpha}{H} + \frac{H_\beta}{H} \right) - \frac{1}{3} \frac{H_\gamma}{H}}{\frac{C}{H}}$$

置換度指数

$$\sigma = \frac{\frac{1}{2} \frac{H_\alpha}{H} + \frac{O}{H}}{\frac{1}{2} \frac{H_\alpha}{H} + \frac{O}{H} + \frac{Har}{H}}$$

芳香族環縮合度

$$\frac{Har_u}{Car} = \frac{\frac{1}{2} \frac{H_\alpha}{H} + \frac{O}{H} + \frac{Har}{H}}{\frac{C}{H} - \frac{1}{2} \left(\frac{H_\alpha}{H} + \frac{H_\beta}{H} \right) - \frac{1}{3} \frac{H_\gamma}{H}}$$

脂肪族側鎖の鎖長

$$n = \frac{\frac{1}{2} \frac{H_\beta}{H} + \frac{1}{3} \frac{H_\gamma}{H}}{\frac{1}{2} \frac{H_\alpha}{H}} + 1$$

ここで、Har/H、H_α/H、H_β/H および H_γ/H は NMR スペクトルから求めた Har、H_α、H_β および H_γ の面積分率、C/H および O/H は元素分析から求めた炭素と水素および酸素と水素の原子数比である。

分子量の測定は Knauer 社の蒸気圧浸透計を用いて行ったが、試料はいずれも 50mg/ml のピリジン溶液とした。装置の較正には種々の濃度に調製したベンジルのピリジン溶液を用いた。

3. 結果および考察

3.1 石炭のアルキル化処理と可溶化の評価

可溶化の程度は処理炭中のピリジン不溶分の量から評価することにし、ピリジン不溶分の値 P I (%) を次式により算出した*。

$$PI = \frac{I - A}{W - A} \times 100$$

ここで、I はピリジン不溶分の重量、A は原炭中の灰分の重量、W は原炭の重量であり、灰分はすべてピリジン不溶分に含まれ反応の前後でその量は不変であると仮定している。

TFMS 存在下における 1-デセン処理を太平洋炭およびタ張新鉱炭について行った結果を Table 2 に示したが、ここでは比較のために、TFMS の代わりに硫酸を用いた処理ならびに 1-デセンの代わりに n-デカンを用

* アルキル化による重量増加がピリジン不溶分の重量にも寄与しているとすれば、P I の値が過大に評価されている可能性もある。

Table 2 Treatment of coal with some reagents at 150°C for 120 min¹⁾

Coal sample	Acid catalyst	Hydrocarbon	PI (%)	Weight increase (%)
Taiheiyō ²⁾	—	—	85.7	—
Taiheiyō	Sulfuric acid	1-Decene	139.8	41.1
Taiheiyō	TFMS	1-Decene	15.1	28.9
Taiheiyō	TFMS	n-Decane	101.9	5.2
Yubarishinko ²⁾	—	—	71.0	—
Yubarishinko	Sulfuric acid	1-Decene	123.7	51.3
Yubarishinko	TFMS	1-Decene	33.4	28.0
Yubarishinko	TFMS	n-Decane	76.0	14.8

1) One gram of the coal sample, 1.13×10^{-2} mol of the acid and 5 ml of the hydrocarbon were used.

2) Untreated sample.

Fig. 1 Time courses of weight increase and solubilization

いた処理についての結果も含めて載せてある。TFMSの存在下において1-デセンを作用させた場合、いずれの石炭もピリジンに対する溶解性が増大し、PIの値が著しく減少する。ところが、硫酸と1-デセンを用いた場合には重量増加が認められるだけで、可溶化が進行しないばかりか逆にPIの値が増大する。このように、同じ条件下であっても、用いる酸の強さ(TFMS: 硫酸=140:1)によって処理炭の溶解性が大きく左右されることがわかる。一方、超強酸の存在下でアルカンがカルボカチオン中間体を經由して分解するという報告^{15)~17)}やアルカンによって芳香族類がアルキル化されるという報告¹⁸⁾があるので、1-デセンの代わりに

n-デカンを用いた処理も試みたが、石炭の可溶化は認められなかった。

Fig. 1 には太平洋炭および夕張新鉱炭について、TFMS、1-デセンによるアルキル化処理を行った場合の重量増加ならびに可溶化の経時変化を示してあるが、反応時間0分におけるプロットは未処理の試料についての値(以下の図についてもすべて同様)である。この結果を見ると、石炭の重量増加が反応のきわめて初期の段階で認められると同時に、可溶化の進行も反応初期において顕著であることがわかる。次いで、石炭の溶解性は反応時間とともに漸次的に増大しているが、重量増加は反応時間20分位のところで最大となる。このことは、単に1-デセンの二重結合にプロトンが付加して生成したカルボカチオンが石炭と反応してアルキル化が起こるだけではなく、導入されたアルキル基の分解や異性化などを伴う複雑な反応が起きていることを示唆するものと考えられるが、この点に関しては後で論ずることにしたい。ところで、可溶化の温度依存性については既に報告したが⁹⁾、たとえば太平洋炭を50°Cで同様に処理した場合には処理炭のPIの値が原炭のそれを上回る。従って、温度によっても反応様式に相違のあることが推察されよう。

3.2 石炭化度による可溶化特性の変化

石炭化度の異なる各種石炭をTFMSの存在下において1-デセンと120分反応させて得られたアルキル化炭の元素分析結果をTable 3に、また、重量増加ならびにPIの値をそれぞれ原炭の炭素含有量に対してプロットした結果をFig. 2に示した。原炭では石炭化度が異なってもピリジン抽出率にはさほど大きな差異は認められないが、オレフィン処理を行った場合には炭素含有量が75~80%付近にある石炭の可溶化が著しい。本実験で最も顕著な可溶化が認められた石炭は

Table 3 Analytical data of coals treated with 1-decene at 150°C for 120 min

Parent coal	Ultimate analysis (wt.%, daf)				Ash (wt. %)
	C	H	N	(O + S) diff.	
Tenpoku	76.3	5.7	1.5	16.5	6.6
Western Kentucky	80.6	6.3	1.0	12.1	6.8
Illinois no. 6	79.5	6.4	1.0	13.1	7.8
Taiheiyo	79.6	6.7	1.1	12.6	8.7
Akabira	83.8	6.9	1.8	7.5	4.6
Yubarishinko	86.7	6.5	1.7	5.1	4.4

Fig. 2 Effect of coal rank on weight increase and solubilization

Illinois no. 6 炭(C ; 74.9%) で P I の値はわずかに 9.9%であったが、これより石炭化度の低い天北炭(C ; 67.9%)では60.3%, 石炭化度の高い夕張新鉱炭(C ; 86.6%)では33.4%といずれも P I の値が大きくなっている。

一方、石炭化度による可溶性特性の相違が処理炭の重量増加と良く対応していることは注目すべき結果である。すなわち処理炭の溶解性は導入されたアルキル基の量に依存していると解釈できるが、炭素含有量が 75~80%の石炭を処理した場合に重量増加ならびに溶解性が最大となることは原炭の化学構造と密接に関連しているに違いない。たとえば、石炭化度の低いものでは、脂肪族側鎖や架橋構造に富んでおり含酸素置換基も多いために芳香族水素は少なく、カルボカチオンによる芳香族置換反応が起こりにくいと同時に立体障

Fig. 3 Relation between weight increase and solubility

害も大きくなっていると考えられる。逆に石炭化度の高いものでは、芳香族環の縮合構造が発達しているため、アルキル置換されうる芳香族水素がやはり少なくなっていると推察できる。しかしながら、このような解釈は定性的なもので、議論の余地が十分にあるところでもあり、詳細は今後の研究に待たなければならない。

ところで、反応時間が短い場合には、Fig. 2に示したような原炭の石炭化度と処理炭の重量増加ならびに可溶性特性との関係は認められず、重量増加と可溶性の相関性についても反応時間 120 分の場合とは異なっていた。反応時間 3 分および 120 分の場合について、各種処理炭の P I の値を重量増加率に対してプロットした結果を Fig. 3 に示す。反応時間 3 分の場合には、かなり大きな重量増加が見られるにもかかわらず、処理炭の溶解性は反応時間 120 分の場合よりも低い。石炭の可溶性が反応時間とともに進行するのに対して比較的初期の段階で重量増加が最大となることは Fig. 1 に示したとおりであるが、Fig. 3 に示した関係もこれと矛盾しない。これらの結果より、炭種によってアルキル基の導入量に差はあるものの、初期に導入されたアルキル基の分解や異性化などが経時的に進み、このようなアルキル基の構造変化に対応して反応初期と後

Fig. 4 Structural parameters of solubilized fraction in coal treated with 1-decene: ○, Taiheiyō coal; ●, Yubarishinko coal

期で石炭の溶解性に違いが生ずるものと考えられる。

3.3 可溶化反応に伴う石炭の構造変化

TFMS存在下における1-デセン処理を行った太平洋炭ならびに夕張新鉱炭のピリジン可溶分について構造解析を行い、反応時間による各種構造パラメータの変化を調べた結果をFig. 4に示した。処理炭のピリジン可溶分では、原炭のピリジン可溶分と比べて芳香族炭素分率 fa が若干低下しており、さらに、反応時間が短い場合には脂肪族側鎖の鎖長 n が増大していることも認められる。これらの結果はいずれもアルキル化反応に起因していると考えられるが、反応時間が長くなるにつれて n は減少し、これと対応して置換度指数 σ が増大していることから、反応初期において芳香族環に導入されたデシル基が反応時間の経過とともに幾つかの短いアルキル基に変化しているものと推察される。一方、芳香族環縮合度 Haru/Car の値については、処理炭のピリジン可溶分の方が原炭のピリジン可溶分よりも小さくなっていることがわかる。

ところで、原炭ではピリジン可溶分の割合がわずかなであるために、NMR などによって原炭の平均構造を正確に把握することが困難であり、反応の前後で石炭全体の構造を比較することができない。このような理

由から、石炭のモデル物質として原炭のピリジン可溶分を選び、これを出発物質として石炭の場合と同じ条件下でオレフィン処理を行い、反応の前後での構造変化を調べることとした。

Fig. 5は、太平洋炭原炭および夕張新鉱炭のピリジン可溶分を TFMS の存在下において1-デセンで処理し、処理の前後で各種構造パラメータを比較したものである。また、反応に伴う分子量の変化をFig. 6に示した。Fig. 4とFig. 5とを対比してみると、各種構造パラメータの変化に類似した傾向が認められ、 fa , σ および n の変化から、先にも述べたように、初期に導入された長いアルキル基が反応の後期には幾つかの短いアルキル基となって芳香族環に結合していることがわかるが、このようなアルキル基の転位、異性化に伴ってアルキル基の一部が石炭から失われるためにFig. 1に見られるような処理炭の重量変化が生ずるものと思われる。一方、Fig. 6に示した結果からは、反応による分子量の低下は認められず、反応後の試料ではいずれも分子量が未反応の試料の2倍程度に増大しているが、反応後の重量増加が20~30%であったことから、アルキル化反応の他に、架橋反応が起こって分子量が増大している可能性も示唆される。しかしながら、ピリジン可溶分を出発物質として用いた反応では、このように分子量が増大しているにもかかわらずピリジン不溶分の生成は観察されなかった。Fig. 4と同様に、Fig. 5においても反応による Haru/Car の低下が認められるが、この理由としても、芳香族縮合反応だけではなく、ある種の架橋反応が考えられる。Brown-Ladner法では、酸素はすべてフェノール性水酸基の形で存在するとしているが¹²⁾、石炭化度が低い場合にはカルボキシル基の存在も無視できない¹³⁾。そこで、これらの酸素含有基の間で脱水、縮合が起こったと仮定すると、芳香族縮合環の骨格構造に変化がなくても、Haru/Car の値が小さく計算される結果となり、さらに、このような反応が分子間で起こるとすれば、Fig. 6で示した分子量の増大についても説明できる。

以上の考察をまとめてみると、TFMSの存在下におけるオレフィン処理がもたらす石炭の化学的な変化は、基本的には、オレフィンへのプロトン付加によって生成したカルボカチオンによるアルキル化と導入されたアルキル基の部分的な転位に伴う再アルキル化であるといえる。種々の石炭についてアルキル化処理による重量増加を調べた結果をFig. 2で示したが、この重量増加の値から計算すると、石炭1gに対して1.5

Fig. 5 Structural parameters of pyridine-extract treated with 1-decene: ○, extract from Taiheiyō coal; ●, extract from Yubarishinko coal

Fig. 6 Molecular weight of pyridine-extract treated with 1-decene: ○, extract from Taiheiyō coal; ●, extract from Yubarishinko coal

$\times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol}$ の 1-デセンに相当するアルキル基が導入されたことになる。ところが、導入されたアルキル基が異性化してデシル基よりも短くなっていると考えられるので、実際に石炭に導入されているアルキル基の mol 数はさらに多いものと推定される。また、原炭のピリジン可溶分を出発物質として用いた実験では低分子化を示唆する結果が得られていないことから、石炭のアルキル化処理過程においても低分子化が起きている可能性は少ないと考えるのが妥当であ

ろう。可溶化に関しては、導入されたアルキル基によって石炭中に存在する芳香族縮合環の凝集力が弱められ、その結果として石炭の溶媒溶解性が増大するものと考えられる。一方、このようなアルキル化の他に、可溶化には負に寄与すると思われる架橋反応も起きている可能性があり、両者の競合関係によって石炭の溶解性が支配されることも指摘されよう。

4. 総括

酸触媒として TFMS を用いることにより、 150°C 、常圧下という比較的穏やかな条件下におけるオレフィン処理で石炭を可溶化することができる。本方法での可溶化はオレフィンによるアルキル化反応に起因するものであり、実際的には、オレフィン含有量の多い分解油をアルキル化試剤として用いることが可能である⁹⁾。炭種によっては90%以上がピリジンに可溶となるものもあったが、きわめて短い反応時間 (Fig. 1 の結果では3分程度) で著しい可溶化が認められたことも特に強調しておきたい。

石炭の可溶化は灰分の除去法としても重要である。現在、種々の有機溶媒に対する処理炭の溶解性を調べているが、さらに、溶媒の超臨界状態下での抽出¹⁰⁾など多面的な展開が期待される。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金 (特定研究 エネルギーの有効利用に関する工学的研究) によって行った。また、研究を進めるにあたり、群馬大学工業短期大学部教授太田悦郎博士から多くの御助言を賜った。ここに記して謝意を表したい。

文 献

- 1) K. Ouchi, K. Imuta, Y. Yamashita, *Fuel*, **44**, 29 (1965)
- 2) K. Ouchi, K. Imuta, Y. Yamashita, *Fuel*, **44**, 205 (1965)
- 3) K. Ouchi, K. Imuta, Y. Yamashita, *Fuel*, **52**, 156 (1973)
- 4) C. Kröger, H. de Vries, *Liebigs Ann.*, **652**, 35 (1962)
- 5) R.H. Schlosberg, M.L. Gorbaty, T. Aczel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 4188 (1978)
- 6) H. W. Sternberg, C.L. Delle Donne, P. Pantages, E.C. Moroni, R.E. Markby, *Fuel*, **50**, 432 (1971)
- 7) H.W. Sternberg, C.L. Delle Donne, *Fuel*, **53**, 172 (1974)
- 8) J.W. Larsen, E.W. Kuemmerle, *Fuel*, **55**, 162 (1976)

- 9) M. Shimomura, Y. Sanada, *Fuel Proc. Technol.*, **4**, 229 (1981)
- 10) 神谷佳男, 真田雄三, 富田 彰, “石炭と重質油
その化学と応用”, 講談社, p. 39 (1979)
- 11) R. B. Williams, “Symposium on Composition
of Petroleum Oils, Determination and
Evaluation,” ASTM Spec. Tech. Publ., **224**,
168-94 (1958)
- 12) J. K. Brown, W. R. Ladner, *Fuel*, **39**, 87
(1960)
- 13) K. Ouchi, T. Chikada, H. Itoh, *Fuel*, **58**,
37 (1979)
- 14) 武谷 愿, 伊藤光臣, 鈴木 章, 横山 晋, 燃協
誌, **43**, 839 (1964)
- 15) G. A. Olah, J. Lukas, *J. Amer. Chem. Soc.*,
89, 2227 (1967)
- 16) G. A. Olah, J. Lukas, *J. Amer. Chem. Soc.*,
89, 4739 (1967)
- 17) G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y. K. Mo,
J. Amer. Chem. Soc., **93**, 1256 (1971)
- 18) G. A. Olah, P. Shilling, J. S. Stral, Y. Halpern,
J. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 6807
(1975)
- 19) L. Brom, L. Edelhausen, D. W. van Krevelen,
Fuel, **36**, 135 (1957)
- 20) K. D. Bartle, T. G. Martin, D. F. Williams,
Fuel, **54**, 226 (1975)

Solubilization of Coal by Alkylation with Olefin

Masato SHIMOMURA, Eiichiro MAKINO and Yuzo SANADA

(Coal Research Institute, Faculty of Engineering, Hokkaido University)

SYNOPSIS:—The treatment of coal with 1-decene has been carried out in the presence of trifluoromethanesulfonic acid at 150°C under atmospheric pressure. A considerable portion of the organic material in coal was converted into pyridine-soluble product at an extremely early stage of the reaction. Subbituminous coals having 75–80% of carbon content show a maximum solubility in the case of the treatment for 120 min.

Chemical structure of the solubilized product was analyzed by using ^1H -NMR spectroscopy on the basis of Brown-Ladner method. Furthermore, the treatment of pyridine-extract from parent coal was also carried out under the same condition as the treatment of the parent coal, and structural change in the coal extract was investigated.

It was confirmed from the structural analysis that alkyl groups were introduced into coal by the treatment. Increased solubility of the treated coal was attributed to the role of these alkyl groups to weaken cohesive force in coal. The alkylation mechanism that long alkyl groups were introduced initially and then rearranged into many short alkyl groups was proposed according to the analytical data. Elucidation of structural change in coal extract by the treatment allowed the consideration that some cross-linking reactions, which are regarded to decrease solubility of coal, occurred competing with the alkylation reaction.