石炭還元メチル化物の構造解析(Ⅲ)

—ゲルパーミエーション クロマトグラフィーによる各種溶剤可溶分の分別—

—1983. 9. 8 受理—

富山大学 加藤 勉, 三宅 博之
厚主 文弘, 塚島 寛

1. 緒 論

石炭を適当な条件下(常温, 常圧)でアニオン化した後, これにハロゲン化アルキルを作用させたものはベンゼンに良く溶解する。著者ら¹⁾²⁾はこのいわゆる還元アルキル化法による石炭の可溶性機構と石炭構造の研究を目的として, これまでに夕張, 太平洋両炭を還元メチル化してこれらの各種溶剤への可溶性と各可溶分の平均構造などについて調べた。

本報では引き続き, 両炭の各種溶剤可溶分をゲルパーミエーション クロマトグラフィー (GPC) により再分別した結果について報告する。

各種芳香族炭化水素のアニオン形成能³⁾やアニオン構造⁴⁾⁵⁾などに関する研究結果を早くにとりいれ, 多環の芳香族化合物よりなる石炭に応用した Sternberg ら^{6)~8)}のこのユニークな石炭可溶化法も, 報告以来既に16年を経て関連報告も30報以上を数えるにいたっている。報告内容は多岐にわたるが, その主たるものに, a) 処理炭の可溶性に関する Niemann ら⁹⁾, Alemany ら¹⁰⁾の研究, b) 可溶性と可溶化物の構造特性に関する Ignasiak ら¹¹⁾, Dogra ら¹²⁾, Wachowska¹³⁾, Ouchi ら¹⁴⁾の研究, この中にはアルカリ金属と直接処理した Lazarov ら¹⁵⁾の研究, テトラヒドロフラン (THF) 還流下に処理した Miyake ら¹⁶⁾の研究などいくらか処理方法の異なるものもある。また c) 反応機構に関するものに Tsukashima ら¹⁷⁾, Franz ら¹⁸⁾ (電子移動剤), Larsen ら¹⁹⁾ (電子移動剤, THF), Spaight ら²⁰⁾, Collins ら²¹⁾ (C-C 結合の切断), Eargle Jr.²²⁾, Itoh ら²³⁾ (エーテル結合の切断), Ignasiak ら²⁴⁾ (Athabasca asphaltene, C-S 結合の切断), 水素化分解物と比較した Kuhlmann ら²⁵⁾, 反応を総括的に考察した Alemany ら²⁶⁾の研究, d) 処理物のコークス化性や含酸素基含量の変化などについて調べた Wa-

chowska ら²⁷⁾の応用的研究がある。しかし可溶性成分を各種の溶剤で逐次抽出し, これらをさらに分子量順に細分別して構造特性を調べた研究はみうけられない。処理生成物がどのような性質の組成, 成分よりなるのかを知っておくことは, 石炭を可溶性にするにも, またこれを利用する際にもきわめて重要なことと思える。

2. 実験方法

溶剤分別系統図を Fig.1 に示した。Fig.1 中の CS

Values in parentheses are those for Taiheiyo coal

Fig. 1 Schematic diagram for solvent-fractionation of methylated Yubari and Taiheiyo coals

Table 1 Preparative GPC-separation conditions of solvent-fractionation products

Sample	Sample taken	Column	Packed gel	Flow rate	Cut vol.
Yubari-CS	2.10 g × 2	(25.4mmφ × 1000mm) × 2	1. Bio beads, S-X4	1ml/min.	5.2ml
Taiheiyo-CS	0.80 g × 2		2. Bio beads, S-X1		
Yubari-ES	0.55 g	(25.4mmφ × 1000mm) × 2	1. Bio beads, S-X8	1ml/min.	5.2ml
Taiheiyo-ES	1.55 g		2. Bio beads, S-X4		
Yubari-AS	1.74 g	(25.4mmφ × 1000mm) × 2	1. Bio beads, S-X4 2. Bio beads, S-X1	1ml/min.	5.2ml
Taiheiyo-AS	0.30 g × 3	13.6mmφ × 820mm	Styragel type 200A	0.3ml/min.	1.6ml
Yubari-EAS	0.26 g × 4	13.6mmφ × 820mm	Styragel type 200A	0.3ml/min.	1.6ml
Taiheiyo-EAS	0.37 g	(13.6mmφ × 820mm) × 2	1. Bio beads, S-X4 2. Styragel type 200A	0.5ml/min.	1.6ml
Yubari-DS	2.17 g	(25.4mmφ × 1000mm) × 2	Bio beads, S-X1	1ml/min.	5.2ml
Taiheiyo-DS	1.43 g				

(シクロヘキサン可溶分), ES (エタノール可溶分), AS (アセトン可溶分), EAS (酢酸エチル可溶分), DS (ジオキサン可溶分) が本報の研究試料である。なお HS (n-ヘキサン可溶分) についてはすでに報告²⁾した。

展開条件をまとめて Table 1 に示した。いずれも可及的少量のベンゼンに溶解した試料をカラム上部から入れベンゼンで展開した。溶出液はフラクションコレクターで所定量を分取し、50℃, 減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲル上で50℃, 48時間以上真空乾燥し、秤量して溶出物の収量を求めた。

元素分析, IRならびに¹H-NMRスペクトルなどは先報²⁾と同様に測定した。数平均分子量(平均分子量と以下略記する)はHitachi-Perkin-Elmer 115ならびに Corona 114を用い、蒸気圧平衡法によりベンゼンを溶媒に、槽内温度40℃で濃度を変えて3点以上測定し(0.2~1.0%), 無限稀釈における値を採用した。なお検量線の作製には Benzil (MW, 210, 22) を用い、装置は分解洗浄ごとに新たにこれを作製した。

3. 結果および考察

還元メチル化により各種の溶剤中に溶出してきた HS, CS, ES, AS, EAS, DS のベンゼン可溶分に占め

る割合は、夕張炭41.1%, 10.3%, 2.3%, 3.6%, 2.8%, 27.2%, また太平洋炭は72.6%, 4.3%, 3.4%, 6.0%, 1.1%, 11.4%で、ことにHSと極性成分を多く含むと推定されるES, ASは夕張炭よりも低品位の太平洋炭に多く存在した¹⁾。

5種の溶剤可溶分のGPC溶出曲線を Fig. 2 に示した。GPC分別中に太平洋炭EASはその42.6%がStyragel (排除限界分子量, MW_{EL} ≈ 8000) に吸着されて溶出せず、また真空デンケータに保存していたにもかかわらずDS (MW=47600) の約1/2がベンゼンに不溶となるなど、同種の溶剤可溶分ではあっても夕張炭と太平洋炭とはかなり成分タイプは異なるように思われた。

各溶剤可溶分を平均分子量の大きなものから順に5~8フラクション(Fr.)に分割し, Fr. no. と平均分子量との関係を Fig. 3 に、また分子量範囲を Fig. 4 に示した。Fig. 3 より各溶剤可溶分とも分子量の大きなものから順によく分別されている。両炭ESの分子量は6種の溶剤可溶分中HSに次いでともに低く、しかもこれらが無極性のn-ヘキサンとシクロヘキサンで抽出した後にエタノール中に溶出してきた成分であることから、ES成分は、AS, EAS, DS ないしDIS中の

Fig. 2 Gel permeation chromatograms of solvent-fractionation products

成分と主として双極子間力や水素結合などにより凝集していた極性の低分子量成分ではないかと思われる。

Fig. 4は通常アスファルテンと称する 溶剤分別物の中に最大でどの位の高分子量成分が含まれているのかという見地からも興味のある図である。Ignasiakら¹¹⁾は各種の還元アルキル化物より得たベンゼン抽出物の平均分子量をベンゼンおよびピリジンを溶媒として測定し、Octyl(C_8H_{17} -)ないし Benzyl($C_6H_5CH_2$ -)の導入によって溶質の凝集が妨げられること、ならびに溶媒にベンゼンを使用した場合測定値が若干高く出る傾向があることなどを報告した。本報5種の溶剤可溶分の分子量範囲は、GPC分別前の各種溶剤可溶分の平均分子量の約0.4倍(最小値)~4.3倍(最大値)の範囲にある。この結果と、太平洋炭DSの平均分子量が

Fig. 4 Molecular weight distributions of solvent-fractionation products

47600¹¹⁾であったことを併せて考えた場合に、本報の各測定値が多少高めに出来たとしても10万程度の分子量成分がアスファルテン中に存在するであろうことは十分推察される。なお還元アルキル化物から10万程度の高分子量成分が溶出するの否かについては溶出を示唆する結果がAlemanyら²⁶⁾やCollinsら²¹⁾の報告にもみられる。

各溶剤可溶分のGPC分別物について得られた知見を以下CSより順に記載する。

3.1 シクロヘキサン可溶分(CS)

夕張、太平洋両炭HSの平均分子量はそれぞれ430と390なのに対し、CSの平均分子量はそれぞれ1180と1130とともにHSの約3倍平均分子量は高かった¹¹⁾。両炭CSを8Fr.に分割した。両炭のFr.8は黒色のタール状であったが、他はいずれも黒色の固体であった。

GPC分別物の収量、平均分子量および元素分析値

をまとめて Table 2 に示した。夕張炭 C S の平均分子量範囲は 3110~460 で、この中 MW>3000 の成分が約 20%、MW<1000 の成分が約 29% を占めていたのに対し、太平洋炭 C S の分子量範囲は 4910~440 で、MW>3000 の成分が約 35%、MW<1000 の成分が約 34% と夕張炭よりも太平洋炭の方に低分子量成分も高分子量成分も多く含まれていた。HS では MW>1000 の留分が夕張炭で 13%、太平洋炭で 9% であったのと比べても、シクロヘキサン中には非常に分子量の高い成分が溶出したことを示す。分子量測定の際、夕張炭の GPC. Fr. 2, 3, 6 および太平洋炭の Fr. 7 に濃度依存性があったが、他には

Fig. 3 Fraction numbers versus number average molecular weights of GPC. fractions

Table 2 Yields (% db), number average molecular weights (MW) and ultimate analyses (% daf) of CS-GPC. fractions

a) Yubari-CS							
Fr. no.	Yield	MW	C	H	O*	Atomic ratio	
						H/C	O/C
1	9.6	3110	81.6	7.6	10.8	1.11	0.099
2	10.6	3090	83.5	7.4	9.1	1.05	0.082
3	11.4	2440	83.6	7.4	9.0	1.05	0.081
4	14.2	2040	83.2	7.3	9.5	1.04	0.086
5	13.9	1690	82.2	7.1	10.7	1.03	0.098
6	10.9	1330	82.1	7.1	10.8	1.03	0.099
7	18.5	790	83.2	8.3	8.5	1.19	0.077
8	10.6	460	79.5	8.6	11.9	1.29	0.112
b) Taiheiyo-CS							
Fr. no.	Yield	MW	C	H	O*	Atomic ratio	
						H/C	O/C
1	6.5	3640	80.7	9.1	10.2	1.34	0.095
2	13.1	4910	79.9	8.6	11.5	1.28	0.108
3	15.2	3260	79.2	8.0	12.8	1.20	0.121
4	18.1	2060	78.6	7.5	13.9	1.14	0.133
5	9.7	1480	78.3	7.2	14.5	1.09	0.139
6	14.5	970	79.0	7.7	13.3	1.16	0.126
7	11.4	540	78.0	8.0	14.0	1.22	0.135
8	8.4	440	78.5	7.7	13.8	1.17	0.132

* By difference

Table 3 Structural parameters of CS-GPC. fractions

a) Yubari-CS

Fr. no.	Structural parameter						
	fa	σ_{al}	σ_o	Hau/Ca	Ho/H α	M(Us)	n
1	0.53	0.40	0.23	0.83	1.7	254	12.2
2	0.56	0.39	0.19	0.78	1.5	273	11.3
3	0.58	0.39	0.18	0.81	1.3	241	10.1
4	0.57	0.44	0.18	0.82	1.2	240	8.5
5	0.58	0.41	0.20	0.83	1.1	228	7.4
6	0.59	0.38	0.21	0.83	1.2	227	5.9
7	0.52	0.38	0.16	0.93	1.7	195	4.1
8	0.46	0.30	0.25	0.99	3.0	202	2.3

b) Taiheiyo-CS

Fr. no.	Structural parameter						
	fa	σ_{al}	σ_o	Hau/Ca	Ho/H α	M(Us)	n
1	0.40	0.44	0.22	1.06	2.2	198	18.4
2	0.42	0.46	0.26	1.01	2.0	210	23.4
3	0.46	0.46	0.27	0.97	1.6	209	15.6
4	0.51	0.44	0.26	1.00	1.2	180	11.4
5	0.53	0.43	0.26	0.99	1.1	176	8.4
6	0.50	0.41	0.26	0.98	1.5	188	5.2
7	0.47	0.34	0.30	0.96	2.4	211	2.6
8	0.53	0.32	0.25	1.01	1.7	168	2.6

H α ; δ =9.0–6.0ppm, H α ; δ =4.6–2.0ppm, Ho; δ =2.0–0.1ppm

fa; Carbon aromaticity

σ ; The degree of the substitution of the aromatic system

σ_{al} ; Aliphatic substitution

σ_o ; Substitution by oxygen containing groups

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

Ho/H α ; Average length of aliphatic carbon chains

M(Us); Structural unit weight

n = MW/M(Us)

とんど認められなかった。GPC. Fr. 中、濃度依存性が認められた Fr. と認められなかった Fr. の IR スペクトルと各構造パラメータを比較して両 Fr. 間にはとくに差異はみられなかった。また還元メチル化によって石炭中のフェノール性 OH のほとんどが CH₃O 基に変化していると考えられることから⁶⁾、溶質分子会合の原因は水素結合以外の分子間力によるのではないかと考えられた。

GPC. Fr. の各構造パラメータとその推移を Table 3 と Fig. 5 にそれぞれ示した。なお Fig. 5 には比較のため HS の結果を併記した。HS と比較して両炭 CS の各構造パラメータの分布範囲は狭く、ことに夕張炭 Fr. 2~6 (収率 61%) の fa, σ_{al} , σ_o , Hau/Ca の分布範

囲は、平均値 $\pm$ 0.03 でこれらはきわめて単位構造の類似した成分からなると推定された。他方構造単位質量 M(Us) と重合度 n との関係からは、夕張、太平洋両炭 HS の [M(Us)]_n がそれぞれ [124~315]_{2.0~4.0}, [121~208]_{2.1~7.6} のに対し、CS ではそれぞれ [195~273]_{2.3~12.2}, [168~211]_{2.6~23.4} と、両炭 CS とも HS に比べて n の範囲が広く、また炭種間では夕張炭よりも太平洋炭の方が M(Us) は若干小さく、n は大きかった。

3.2 エタノール可溶分 (ES)

前述のように、この可溶分は夕張炭よりも低品位の太平洋炭に比較的多く、アセトン可溶分と同じく極性成分を多く含むと推定される留分である。酸素含量は 6 種の溶剤可溶分中で最も高かった¹⁾。

Fig. 5 Structural parameters versus fraction no. of GPC. fractions
○ Yubari, △ Taiheiyo

夕張炭のGPC溶出曲線は3つの極大値を有し他とはやや異なる形状を示した(Fig.2)。両炭ESを7~8 Fr.に分割した。夕張炭GPC. Fr.4~7は褐色ないし橙色の、また Fr.8は黒色のそれぞれタール状物質であったが、他は太平洋炭も含めていずれも黒色の固体であった。

GPC分別物の収率、平均分子量ならびに元素分析値をまとめて Table 4 に示した。両炭ESでは、MW < 600 の留分が太平洋炭約 16% なのに対し、夕張炭では約 58% でその多くが低分子量の成分で占められていた。なお太平洋炭のGPC. Fr.1および Fr.4~7には平均分子量測定時に濃度依存性がなかった。

構造パラメータを Table 5 に示した。石炭中のアルキルエーテル(Ar. OR)より生成した高沸点の長鎖アルキルエーテル(ROCH₃)はn-ヘキサンならびにシクロヘキサン中にとどまり、低沸点エーテルは溶媒留去中に逸散したと思われるが、ジアリルエーテルならびにフェノール類より生成した Ar. OCH₃、およびジサルファイド類から生じた Ar. SCH₃などがこの

Table 4 Yields (% db), number average molecular weights (MW) and ultimate analyses (% daf) of ES-GPC. fractions

a) Yubari-ES

Fr. no.	Yield	MW	C	H	O*	Atomic ratio	
						H/C	O/C
1	7.2	(2400)	74.3	7.4	18.3	1.19	0.185
2	13.3	1800	73.6	6.9	19.5	1.11	0.200
3	20.3	1090	71.9	6.7	21.4	1.11	0.224
4	9.9	530	74.2	8.1	17.7	1.30	0.179
5	10.1	410	74.1	8.8	17.1	1.42	0.173
6	9.5	370	72.0	8.0	20.0	1.32	0.209
7	13.4	310	69.8	7.5	22.7	1.27	0.245
8	14.9	—	75.9	7.8	16.3	1.22	0.161

b) Taiheiyo-ES

Fr. no.	Yield	MW	C	H	O*	Atomic ratio	
						H/C	O/C
1	18.3	2580	76.5	6.9	16.6	1.08	0.163
2	16.4	1920	73.7	6.7	19.6	1.09	0.200
3	31.0	1450	72.2	6.5	21.3	1.08	0.221
4	10.1	950	77.4	6.3	16.3	0.97	0.158
5	5.9	670	77.2	7.3	15.5	1.12	0.151
6	6.9	530	76.6	6.7	16.7	1.05	0.163
7	9.0	420	76.3	6.9	16.8	1.08	0.165

* By difference

Table 5 Structural parameters of ES-GPC. fractions

a) Yubari-ES

Fr. no.	Structural parameter						n
	fa	σ_{al}	σ_o	Hau/Ca	Ho/H α	M(Us)	
1	0.50	0.31	0.34	1.11	1.8	158	—
2	0.55	0.32	0.33	1.09	1.4	150	12.0
3	0.55	0.31	0.35	1.15	1.3	141	7.7
4	0.46	0.27	0.33	1.17	2.7	157	3.4
5	0.39	0.27	0.33	1.31	3.4	152	2.7
6	0.46	0.25	0.36	1.28	2.7	140	2.7
7	0.49	0.23	0.38	1.30	2.6	133	2.3
8	0.51	0.28	0.29	1.11	2.0	151	—

b) Taiheiyo-ES

Fr. no.	Structural parameter						n
	fa	σ_{al}	σ_o	Hau/Ca	Ho/H α	M(Us)	
1	0.55	0.38	0.30	1.00	1.1	171	15.1
2	0.55	0.37	0.33	1.10	1.1	150	12.8
3	0.56	0.36	0.33	1.17	0.9	132	10.9
4	0.62	0.37	0.28	0.94	0.8	171	5.6
5	0.54	0.36	0.28	1.01	1.4	170	4.0
6	0.57	0.33	0.31	0.92	1.5	196	2.7
7	0.58	0.27	0.30	0.96	1.8	177	2.3

Table 6 Yields (% db), number average molecular weights (MW) and ultimate analyses (% daf) of AS-GPC. fractions

a) Yubari-AS

Fr. no.	Yield	MW	C	H	O*	Atomic ratio	
						H/C	O/C
1	6.0	3120	79.5	6.5	14.0	0.98	0.133
2	6.4	3070	80.3	6.4	13.3	0.94	0.125
3	17.5	2860	80.8	6.4	12.8	0.94	0.119
4	22.0	2270	81.1	6.4	12.5	0.94	0.116
5	18.4	1670	82.0	6.3	11.7	0.92	0.107
6	17.1	1170	82.0	6.3	11.7	0.92	0.108
7	8.7	580	79.8	6.6	13.6	0.98	0.129

b) Taiheiyo-AS

Fr. no.	Yield	MW	C	H	O*	Atomic ratio	
						H/C	O/C
1	8.5	5580	77.0	6.8	16.2	1.06	0.158
2	21.7	5350	77.4	6.8	15.8	1.05	0.153
3	23.7	4010	77.7	6.7	15.6	1.02	0.152
4	19.5	3100	77.6	6.6	15.8	1.01	0.153
5	12.6	2350	77.3	6.5	16.2	1.01	0.158
6	6.1	1570	77.9	6.6	15.5	1.00	0.149
7	5.2	1410	76.7	6.8	16.5	1.05	0.162

* By difference

エタノールと次のアセトンの両可溶分中に多く存在すると推定される。夕張炭ESは6種の溶剤可溶分中で最もfa, σ al, M(Us)が低く、かつ σ oの大きな成分よりなり、しかも夕張炭faが太平洋炭faより低いのもこのESのみであった (Fig.6)。

3.3 アセトン可溶分 (AS)

両炭ASをともに7Fr.に分割した。各GPC分別物の収率、平均分子量ならびに元素分析値をTable 6に示した。両炭ASのO/Cは6種の溶剤可溶分中ESに次いで大きく、しかもESでは夕張炭の方が大きかったが、ASでは逆に太平洋炭の方が大きかった。炭種間における差異は炭素含量 (夕張炭 $80.8 \pm 1.3\%$ 、太平洋炭 $77.3 \pm 0.6\%$) のみならず分子量分布にも認められ、夕張炭 (MW=3100~580) よりも太平洋炭 (MW=5600~1400) に高分子量成分が多くしかも分子量1400以下の成分がきわめて少なかった。なお平均分子量測定の際、両炭ES以降のいずれの溶剤可溶分 (AS, EAS, DS) のGPC分別物にも濃度依存性は認められた。

GPC分別物の構造パラメータをTable 7に、またその推移をESの結果と併せてFig.6に示した。Fig.6より、夕張炭ASは太平洋炭ASよりも芳香族性が

炭の各構造パラメータはそれぞれ横ばい状態でESと比較してその変化は小さい。おそらく分子量の比較的小さい成分やタイプの異なった成分の多くがES中にすでに溶出してしまったためと思われる。Table 7か

Fig. 6 Structural parameters versus fraction no. of GPC. fractions

Table 7 Structural parameters of AS-GPC. fractions

a) Yubari-AS							
Fr. no.	fa	σ al	σ o	Hau/Ca	Ho/H α	M(Us)	n
1	0.61	0.34	0.26	0.83	1.2	223	14.0
2	0.63	0.37	0.23	0.83	0.9	214	14.4
3	0.63	0.37	0.23	0.81	1.0	228	12.5
4	0.64	0.38	0.22	0.84	0.8	206	11.0
5	0.65	0.37	0.21	0.79	0.8	233	7.2
6	0.66	0.38	0.20	0.83	0.7	203	5.8
7	0.63	0.32	0.25	0.85	1.2	206	2.8
b) Taiheiyō-AS							
Fr. no.	fa	σ al	σ o	Hau/Ca	Ho/H α	M(Us)	n
1	0.56	0.42	0.28	1.02	0.9	162	34.5
2	0.57	0.40	0.27	0.99	0.9	167	32.1
3	0.58	0.40	0.28	0.96	0.9	174	23.0
4	0.59	0.39	0.26	0.98	0.8	163	19.0
5	0.59	0.40	0.28	0.96	0.8	172	13.6
6	0.58	0.42	0.28	0.93	0.9	186	8.5
7	0.57	0.38	0.28	1.01	1.0	162	8.7

ら、両炭 A S の単位構造に、夕張炭[200~230]_{3~14}、太平洋炭[160~190]_{9~35}のような差異がみられる。

3.4 酢酸エチル可溶分 (EAS)

夕張、太平洋両炭ベンゼン可溶分中 それぞれ 2.8%

(MW=2910) と 1.1% (MW=1120) を占めた留分である¹⁾。GPC 展開時の試料回収率は夕張炭は 99.7% であったが、太平洋炭は 57.4% とその 4 割程度が充填剤に吸着され、試料不足から分子量その他が測定でき

Table 8 Yields (% db), number average molecular weights (MW) and ultimate analyses (% daf) of EAS-GPC. fractions

a) Yubari-EAS

Fr. no.	Yield	MW	C	H	O*	Atomic ratio	
						H/C	O/C
1	4.2	—	82.2	6.3	11.5	0.91	0.104
2	14.3	4020	83.6	6.7	9.7	0.95	0.087
3	21.1	3260	84.0	6.7	9.3	0.94	0.083
4	21.1	2600	84.3	6.7	9.0	0.95	0.080
5	17.4	2080	84.0	6.4	9.6	0.91	0.086
6	8.9	1120	83.4	6.9	9.7	0.98	0.087
7	12.7	1030	80.8	6.9	12.3	1.02	0.114

b) Taiheiyō-EAS

Fr. no.	Yield	MW	C	H	O*	Atomic ratio	
						H/C	O/C
1	2.3	—	—	—	—	—	—
2	10.9	—	78.5	6.7	14.8	1.02	0.142
3	14.1	—	78.6	6.8	14.6	1.03	0.139
4	11.9	—	78.8	6.8	14.4	1.03	0.137

Yield of fraction, Fr. 5; 6.3%, Fr. 6; 4.1%, Fr. 7; 7.8%

* By difference

Table 9 Structural parameters of EAS-GPC. fractions

a) Yubari-EAS

Fr. no.	Structural parameter						
	fa	σal	σo	Hau/Ca	Ho/Hα	M(Us)	n
1	0.64	0.34	0.22	0.71	1.4	330	—
2	0.64	0.36	0.17	0.77	1.1	251	16.0
3	0.65	0.36	0.17	0.79	0.9	226	14.4
4	0.64	0.38	0.17	0.77	0.9	246	10.6
5	0.66	0.36	0.17	0.76	0.9	248	8.4
6	0.62	0.36	0.18	0.76	1.3	266	4.2
7	0.59	0.35	0.24	0.82	1.4	237	4.3

b) Taiheiyō-EAS

Fr. no.	Structural parameter						
	fa	σal	σo	Hau/Ca	Ho/Hα	M(Us)	n
2	0.60	0.32	0.27	0.89	1.3	196	—
3	0.62	0.33	0.23	0.97	0.9	156	—
4	0.58	0.39	0.27	0.91	1.0	192	—

なくなった。

両炭EASをそれぞれ7Fr.に分割し、測定した各GPC分別物の収率、平均分子量ならびに元素分析値をTable 8に、構造パラメータとその推移をTable 9とFig.7にそれぞれ示した。石炭成分の溶剤による分別効果が逐次抽出のあとになるほど明瞭になるためかGPC. Fr.の元素分析値ならびに構造パラメータの分布範囲が概して次第に狭まってくる傾向がみられる。夕張炭GPC. Fr. 1~7におけるC%のR' (=最大値-最小値)は3.5%, H%のR'は0.6%であるが、Fr.1とFr.7を除くFr.2~6のR'c%は0.9%, R'h%は0.5%となり、かつこれらの構造パラメータも比較的類似していた(fa, σ al, σ o, Hau/Caの各R'は0.04以内にある)。

3.5 ジオキサン可溶分(DS)

夕張炭DSは27.2%(MW=6070)、また太平洋炭DSは11.4%(MW=47600)を占め、ともにベンゼン可溶分中n-ヘキサン可溶分に次いで多量に存在する留分である¹⁾。前述のように高分子量成分を含む太平洋炭DSは保存中に46.6%がベンゼンに不溶化し、そのすべてを展開できなかった。Sternbergら⁷⁾はPocahontas(lvb)Coal(88.3%C)還元エチル化物(BS収

Fig. 7 Structural parameters versus fraction no. of GPC. fractions

Table 10 Yields (% db), number average molecular weights (MW) and ultimate analyses (% daf) of DS-GPC. fractions

a) Yubari-DS

Fr. no.	Yield	MW	C	H	O*	Atomic ratio	
						H/C	O/C
1	18.6	20400	83.6	6.6	9.8	0.94	0.087
2	19.3	16700	83.6	6.8	9.6	0.96	0.087
3	14.4	14600	83.3	6.6	10.1	0.94	0.091
4	12.9	12000	83.4	6.4	10.2	0.91	0.092
5	15.7	10700	83.7	6.4	9.9	0.91	0.088
6	16.5	2670	84.0	6.7	9.3	0.94	0.083

b) Taiheiyo-DS

Fr. no.	Yield	MW	C	H	O*	Atomic ratio	
						H/C	O/C
1	11.2	32600	78.8	6.6	14.6	1.00	0.139
2	10.2	29600	77.6	6.8	15.6	1.04	0.150
3	12.0	25000	77.8	6.8	15.4	1.05	0.148
4	10.5	20300	78.3	6.6	15.1	1.01	0.145
5	9.0	1020	78.3	8.3	13.4	1.26	0.128
DS-BIS	46.6	—	77.0	6.7	16.3	1.04	0.159

* By difference

Table 11 Structural parameters of DS-GPC. fractions

a) Yubari-DS

Fr. no.	Structural parameter						n
	fa	σ_{al}	σ_o	Hau/Ca	Ho/H α	M(Us)	
1	0.64	0.35	0.18	0.74	1.2	279	73.1
2	0.62	0.37	0.18	0.76	1.1	265	63.0
3	0.63	0.36	0.19	0.76	1.1	263	55.5
4	0.64	0.36	0.21	0.70	1.2	337	35.6
5	0.65	0.36	0.19	0.71	1.1	314	34.1
6	0.63	0.37	0.18	0.72	1.2	309	8.6

b) Taiheiyō-DS

Fr. no.	Structural parameter						n
	fa	σ_{al}	σ_o	Hau/Ca	Ho/H α	M(Us)	
1	0.59	0.37	0.27	0.87	1.1	208	156.7
2	0.57	0.38	0.28	0.94	1.1	186	159.1
3	0.57	0.37	0.28	0.94	1.2	184	135.9
4	0.58	0.37	0.28	0.87	1.2	212	95.8
5	0.42	0.40	0.33	0.92	2.7	259	3.9

率, 95%) の分子量分布を調べて900~48000 (最多留分の平均分子量は3300) の成分を得ており, この48000の成分が当ジオキサン可溶分に相当するのではないかと考えられる。高分子量の成分であるため最初MW_{EL} 40万のゲル (G-4000HG) を用いて分別を試みたが, ゲルの試料吸着が甚だしく使用に耐えなかった。溶出曲線 (Fig. 2) の形がよくないのは適当なゲルがみあたらずMW_{EL} 3500のゲルを用いたことによるが分子量順にはほぼ分離されている (Fig. 3)。

両炭DSを分子量の順に5~6Fr. に分割し, 収率, 平均分子量ならびに元素分析値を Table 10に, 構造パラメータを Table 11と Fig. 8にそれぞれ示した。Table 10より, 太平洋炭は夕張炭よりもC%は平均で5%程度低く, O%は高い。また夕張炭の上限分子量 (GPC. Fr. 1) が太平洋炭の下限に近い。GPC. Fr. 4の平均分子量に相当するなど元素分析値においても分子量分布においても両炭種間に差異がみられる。

同様の差異は構造パラメータ (Table 11, Fig. 8) にも認められ, 太平洋炭は夕張炭よりもfaとM(Us)が低く, σ_o とnが大きい。しかし各構造パラメータの分布範囲はやはり狭く, 太平洋炭の Fr. 5を除くと両炭Ho/H α のR'は0.1以内, その他のR'は0.07以内にある。Fig. 3より, 夕張炭のFr. 6と太平洋炭のFr. 5はそれぞれ他と著しく異なるが, Table 11ならびに Fig. 3から, 夕張炭 Fr. 6は分子量が小さいだけで単位構

造のほぼ同じものからなるのに対し, 太平洋炭Fr. 5は芳香族性, 置換度, 側鎖長さいずれも他より大きく異質の成分と思われた。

6種の各溶剤可溶分中に存在する種々の分子量成分

Fig. 8 Structural parameters versus fraction no. of GPC. fractions

(GPC, Fr.) の構造パラメータが逐次抽出によってどのように変化するかを分布の範囲とその平均値をもって Fig.9 に示した。これら構造パラメータの範囲はもちろん分画数によって大きく変化するが、できるだけ条件を同じくしたため両炭のおおよその傾向は読みとりうるものと考えられる (平均値が上下範囲の中心にない場合には、その中に特異な値を有する Fr. が 1 ~ 2 Fr. 存在することを意味する)。詳細に観察した場合種々両炭の差異を指摘できるが、概して太平洋炭では平均分子量に大差があるにもかかわらず¹⁾, HS ~ DS にかけては M(Us) が、また CS ~ DS では Hau/Ca がほぼ一定であること、他方夕張炭は ES に特徴があり、その各構造パラメータ平均値は HS ~ DS において最大値ないし最小値を示すことが多くかつ M(Us) の分布範囲は狭いにもかかわらず Ho/H α の分布範囲は比較的広いことなどがあげられる。

各側鎖炭素数について、単位構造と fa との関係を図 10 に示した。両炭 HS ならびに ES は比較的広範囲に分布し、太平洋炭 CS, AS, EAS, DS の多くが 1 ~ 2 環の芳香環に側鎖炭素が 4 ~ 8 個付いたものからなるのに反し、夕張炭は全体に太平洋炭よりも下方に位置し、2 ~ 3 環の芳香環に側鎖炭素が 5 ~ 9 個付いたものからなっている。なお太平洋炭 HS の各 GPC. Fr. は fa 0.70, CS(Us) 3 から fa 0.26, CS(Us) 10 まで規則的に配列しているが、夕張炭 HS にはこの傾向が認められないことも炭種間における差異のひとつにあげうる。

次に両炭各 GPC. Fr. の重合度 n について、構造単位質量 M(Us) と平均分子量との関係を Fig.11 に示した。DS-GPC. Fr. を除くその他の GPC. Fr. は、夕張炭では M(Us) 120 ~ 330, n $\leq$ 16, 太平洋炭では M(Us) 120 ~ 210, n $\leq$ 35 と、炭種間では後者の方が単位質量範囲が幾分狭く、逆に重合度は高かった。なおこれらにはベンゼン不溶成分すなわち太平洋炭 DS の約 50 % ならびにベンゼン可溶分の約 13 % を占める夕張炭 DIS の結果が記載されていないことから、これらを含めるとベンゼン可溶分の重合度範囲はさらに広がるものと考えられる。

4. 総 括

4.1 平均分子量が 870 ならびに 520 とされる夕張、太平洋両炭ベンゼン可溶分中に、それぞれ MW 12000 と 10⁵ 程度の非常に高分子量の成分が存在した。

4.2 両炭シクロヘキサン可溶分の分子量範囲 (440 ~ 4910) は n-ヘキサン可溶分の分子量範囲より広がったが、各構造パラメータの分布範囲は狭く、ことに夕

Fig. 9 Parameter ranges of the solvent-fractionation products

張炭 GPC. Fr. 2 ~ 6 (約 61 %) は、Ho/H α を除いて平均値 $\pm$ 0.03 の範囲にあった。

4.3 夕張炭エタノール可溶分は、6 種の溶剤可溶分中 fa, Gal, M(Us) が最も低く、かつ σ の大きな成分よりなっていた。概してこれらの各構造パラメータ平均値は最大値ないし最小値をとることが多く、M(Us) の分布範囲は狭かったが、Ho/H α の分布範囲は割に広がった。

4.4 太平洋炭アセトン可溶分 (MW, 5600 ~ 1400) は夕張炭アセトン可溶分 (MW, 3100 ~ 580) に比べて低分子量成分が非常に少なく、炭素含量にも夕張炭 $80.8 \pm 1.3\%$ 、太平洋炭 $77.3 \pm 0.6\%$ のような差異が炭

Fig. 10 Relation between unit structures and no. of aliphatic carbons attached to them of GPC. fractions of each solvent-fractionation product

Fig. 11 Structural unit weights and their polymerization degrees of GPC. fractions

種間にみられた。

4.5 太平洋炭の各溶剤可溶分は概して平均分子量にかなり差があるにもかかわらず、HS, CS, ES, AS, EAS, DSの $M(Us)$ が、またCS, ES, AS, EAS, DSでは Hau/Ca がほぼ一定であった。

4.6 太平洋炭 CS, AS, EAS, DS の多くが1～2環の芳香環に側鎖炭素が4～8個付いたものからなるのに対し、夕張炭では2～3環の芳香環に側鎖炭素が5～9個付いたものからなっていた。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金（エネルギー

一特別研究)を得て実施したものである。研究にあたり、本学部学生、坂井幸生君ならびに富山医科薬科大学、有機微量元素分析室の小川誠技官の協力を得た。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 加藤 勉, 橋本茂樹, 塚島 寛, 燃協誌, **60**, 426 (1981)
- 2) 加藤 勉, 孕石貴幸, 和田清人, 山下 剛, 塚島 寛, *ibid.*, **60**, 968 (1981)
- 3) Wawzonek, S. and Wearing, D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2067 (1959)
- 4) Paul, N.E., Lipkin, D. and Weissman, S. I., *ibid.*, **78**, 116 (1956)
- 5) Velthorst, N.H. and Hoijsink, G.J., *ibid.*, **87**, 4529 (1965)
- 6) Sternberg, H.W. and Delle Donne, C.L., *Amer. Chem. Soc., Div. Fuel chemistry reprints*, Vol.12, No.4, 13 (1968)
- 7) Sternberg, H.W., Delle Donne, C.L., Pantages, P., Moroni, E.C. and Markby, R.E., *Fuel*, **50**, 432 (1971)
- 8) Sternberg, H.W. and Delle Donne, C.L., *ibid.*, **53**, 172 (1974)
- 9) Niemann, K. and Hombach, H.P., *ibid.*, **58**, 853 (1979)
Niemann, K. and Richter, U.B., *ibid.*, **61**, 423 (1982)
- 10) Alemany, L.B. and Stock, L.M., *ibid.*, **61**, 250 (1982)
- 11) Ignasiak, B.S. and Gawlak, M., *ibid.*, **56**, 216 (1977)
- 12) Dogru, R., Erbaturo, G., Gaines, A.F., Yurum, Y., Icli, S. and Wirthlin, T., *ibid.*, **57**, 399 (1978)
- 13) Wachowska, H., *ibid.*, **58**, 99 (1979)
- 14) Ouchi, K., Hirano, Y., Makabe, M. and Itoh, H., *ibid.*, **59**, 751 (1980)
- 15) Lazarov, L., Rashkov, I. and Angelov, S., *ibid.*, **57**, 637 (1978)
Lazarov, L., Stefanova, M. and Petrov, K., *ibid.*, **61**, 58 (1982)
- 16) Miyake, M., Sukigara, M., Nomura, M. and Kikkawa, S., *ibid.*, **59**, 637 (1980)
- 17) Tsukashima, H. and Kato, T., *Research on effective use of energy*, Vol.2, 447 (1982)
- 18) Franz, J.A. and Skien, W.E., *Fuel*, **57**, 502 (1978)
- 19) Larsen, J.W. and Urban, L.O., *J. Org. Chem.*, **44**, 3219 (1979)
- 20) Speight, J.G. and Moschopedis, S.E., *Fuel*, **59**, 440 (1980)
- 21) Collins, C.J., Hombach, H.P., Maxwell, B., Woody, M.C. and Benjamin, B.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 851 (1980)
Collins, C.J., Hombach, H.P., Maxwell, B.E. and Benjamin, B.M., *Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochemie*, **35**, 386 (1982)
- 22) Eargle, Jr., D.H., *J. Org. Chem.*, **28**, 1703 (1963)
- 23) Itoh, M., Yoshida, S., Ando, T. and Miyaura, N., *Annual report of coal research institute*, No.1, 32 (1975)
- 24) Ignasiak, T., Kemp-Jones, A.V. and Strausz, O.P., *J. Org. Chem.*, **42**, 312 (1977)
- 25) Kuhlmann, E., Boerwinkle, E. and Orchin, M., *Fuel*, **60**, 1002 (1981)
- 26) Alemany, L.B., King, S.R. and Stock, L.M., *ibid.*, **57**, 738 (1978)
Alemany, L.B. and Stock, L.M., *ibid.*, **61**, 1088 (1982)
- 27) Wachowska, H. and Pawlak, W., *ibid.*, **56**, 422 (1977)
Wachowska, H.M., Nandi, B.N. and Montgomery, D.S., *ibid.*, **58**, 257 (1979)

Structural Analysis of the Methylated Product of Coal (Ⅲ)

—GPC. Separation of Solvent-fractionation Products
from Reductive Methylation Products—

Tsutomu KATO, Hiroyuki MIYAKE, Fumihiro KOUNUSHI
and Hiroshi TSUKASHIMA

(Faculty of Engineering, Toyama University)

SYNOPSIS : —In cases of carrying out investigation on the solubilization mechanism of coals, and of also making highly utilization of soluble products of coals as fuel and chemicals, it is desirable for us to obtain more detailed information about soluble product from coal.

Structural parameters and others of six solvent-fractionation products which were fractionated by GPC, were examined and compared.

Asphaltenes prepared from methylated Yubari and Taiheiyo coals contained components of number average molecular weight having 20400 and 32600, respectively.

As to Taiheiyo coal, solvent-fractionation products differed markedly with regard to their molecular weights (MW. range, 390~47600), but HS (n-hexane sol.), CS (Cyclohexane sol.), ES (Ethanol sol.), AS (Acetone sol.), EAS (Ethyl acetate sol.), and DS (Dioxane sol.) nevertheless resembled closely one another in structural unit weight, M(Us), and CS, ES, AS, EAS, and DS in the degree of condensation in aromatic ring, Hau/Ca.

In general CS, AS, EAS, and DS of Taiheiyo coal consisted of 1~2 aromatic ring with 4~8 aliphatic side chain carbons, whereas those of Yubari coal, 2~3 aromatic rings with 5~9 aliphatic side chain carbons.

Moreover structural characteristics of each solvent-fractionation product were discussed.

.....

Key Words

Reductive methylation, Solvent-fractionation,
Gel permeation chromatography, Structural analysis