Original Paper

Study on the Existence Form of Hydroxyl Groups in Coals
— Reactivity of Chromic Oxide Ion with Hydroxyl Groups in Coals —

Shigeki FURUKAWA, Masaki OKADA, Satoshi HARADA, and Yohichi SUZUKI

(Received March 11, 2003)

石炭中に含まれる水酸基の存在形態に関する研究
— 石炭中の水酸基に対するクロム酸イオンの反応性 —
古川茂樹, 岡田昌樹, 原田 聡, 鈴木庸一

The reaction of chromic oxide ion in aqueous solution with twelve kinds of coal samples has been studied. It was found that the chromic oxide ion reacted selectively to catechol type compounds at 273K by the experimental result for some kinds of coal model chemical compounds. The existence ratio of catechol type components in each coals was estimated at 273K.

Key Words

Coal, Chromic anhydride, IR spectrum, Phenolic hydroxy group, Catechol type phenols

1. 緒 言

石炭の構造に関する研究は、Krevelen以降今日まで盛んに行われており、このことは未だに石炭構造は複雑で不明瞭な部分が多く、また化学的分析が困難な対象であることを示唆している¹⁻⁸⁾。石炭中の官能基の定量に関しても同様であり、現在でも主として化学分析に頼らざるを得ないのが現状であろう。フェノールに代表される水酸基は石炭中に含まれる官能基の中でも主要なものの一つであり、水素結合による石炭分子同士の非共有結合ネットワークに寄与するなど、石炭構造を決定する大きな要因の一つとなっている。近年 Shinn の石炭構造モデル³⁾や Marzec ら⁷⁾に代表されるように、石炭中の各分子は予想ほど大分子量を持たず、2～4 環程度の芳香族縮合環を単位ユニットとし、そのユニットがメチレン鎖あるいはエーテル結合により 1～3 程度結合しあった程度の分子が、互いに非共有結合によりネットワークを形成し、見かけ上大分子様を呈すると考えられている。石炭構造を理解する上で非共有結合を把握することはきわめて重要である。近年、その一翼を担う水素結合に寄与する水酸基やカルボキシル基等含酸素官能基の定性、定量に関する報告、あるいは石炭中の水素結合分布に関する研究が多数行われている^{9)～16)}。しかしながら石炭中の水酸基の存在状態を直接測定した研究事例は比較的少ないと思われる。

著者らはクロム酸水溶液に石炭粉末を添加すると、石炭は

クロム酸イオンと反応（あるいは吸着）し、水中に溶解しているクロム酸イオンを効率良く分離できることを報告している¹⁷⁾。ここで生じる反応は、一般に考えられるようなクロム酸による酸化反応ではなく、ジョーンズ酸化過程で生じるようなクロム酸エステル形成プロセスで終結しているものと思われる。クロム酸イオンは主として石炭中の水酸基と化学的に反応しているものと考えられる。この特性を利用すれば排水中のクロム酸イオンの除去にも応用が可能となる。さらに反応したクロム酸イオンは、石炭の水素化分解触媒として機能するため、未利用資源、あるいは廃棄物の有効利用技術として期待される。ところがクロム酸イオンとの反応性は石炭の種類によって大きく異なる。これまでの検討結果からクロム酸イオンと石炭との反応は、石炭中の水酸基に由来するものと考えられ、水中で単に両者を混合するだけで、水酸基量に対応した反応量を示すのであれば、非常に簡便な水酸基の定量法として期待できる。しかしながら周知の通り石炭にはさまざまな種類が存在し、その組成や構造、物性等も異なる。言い換えれば石炭の種類が変われば、水酸基量だけでなくすべての状態が変化するといっても過言ではないだろう。本系のように固-液間の相互作用においては固体（石炭）表面の状態が強く影響する。とりわけ石炭はその表面上に多くの細孔を有することが知られている。こうした環境でクロム酸イオンは、石炭中の水酸基に対して化学的に反応するだけでなく

Department of Applied Molecular Chemistry,
College of Industrial Technology, Nihon University
1-2-1 Izumi-cho, Narashino, Chiba 275-8575, Japan

日本大学 生産工学部応用分子化学科
〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1

(化学吸着), 物理吸着する可能性も有する。すなわち石炭に対するクロム酸イオンの反応量が種々の石炭中に存在する水酸基量に対応することを確認しなければならない。これまでは比較的水酸基を多く含むと予想される中山亜炭を試料として検討を行ってきたが¹⁷⁾, 本報告では石炭化度の異なる12種類の石炭に対しクロム酸を作用させ, その反応量とそれに際して生じるIRスペクトル上の変化との相関, あるいはアセチル化法により測定した石炭中の水酸基量との相関について評価した。これらの結果に基づき石炭中の水酸基の存在状態に関する知見を得ることを目的とした。

2. 実験

2.1 石炭および試薬

石炭化度の異なる12種類の石炭を用いた。また石炭中の灰分がCrO₃水溶液中に一部溶解することと, カオリナイトの赤外線吸収スペクトルが900~1000cm⁻¹付近に現われるため脱灰処理したものを試料とした。脱灰処理は, 三浦ら¹⁸⁾の方法を用いて行った。各種石炭の元素分析値および脱灰率をTable 1に示した。無水クロム酸, フェノール, 2-ナフトール, カテコール, *o*-クレゾール, 2,6-ジメチルフェノール, ペンジアルコール, 3,4-ジヒドロキシトルエン, 3,4-ジヒドロキシ安息香酸, 2,6-ジヒドロキシアセトフェノン, 1,2-ジヒドロキシアントラキノン(アリザリン), 1,2,4-トリヒドロキシアントラキノン(ブルプリン), ピロガロールは市販特級品を使用した。

2.2 CrO₃反応物の調製

2.2.1 フェノール類-CrO₃反応物の調製

各種フェノール類(0.01mol)を50mlの水に溶解し, 温浴中で323K(あるいは273K)に保ち, 所定の温度, 濃度に調製したCrO₃水溶液50mlを攪拌しながら徐々に加え, 2時間反応させた。CrO₃水溶液を加えると同時に反応が進行し, 黒色あるいは褐色の沈殿が生成した。反応終了後, ろ別し, CrO₃による色がなくなるまで水洗し, 減圧乾燥したものをフェ

ノール類-CrO₃反応物とした。CrO₃の反応量はルツボに一定量の反応物を精秤し, 電気炉中, 800℃で2時間焼成させ6価のCrO₃を完全に3価のCr₂O₃に変え, その残留量からCrO₃量に換算し, 試料の仕込量中に存在するCrO₃量を算出した¹⁹⁾。

2.2.2 CrO₃反応炭の調製

60mesh以下に粉碎した石炭2gを50mlの水中に分散させ, 温浴中で323K(あるいは273K)に保ち, 所定の温度, 濃度に調製したCrO₃水溶液50mlを攪拌しながら徐々に加え, 2時間反応させた。反応終了後, 反応炭をろ別し, 洗液にCrO₃による色がなくなるまで水洗し, 減圧乾燥したものをCrO₃反応炭とした。CrO₃の反応量はフェノール類の場合と同様に燃焼法により算出した。

2.3 赤外線吸収スペクトルの測定

各種試料のIRスペクトルは錠剤成型法および拡散反射法により測定した。錠剤成型法については, 島津製作所社製FT-IR 8200A(測定条件: 分解能; 2 cm⁻¹, 積算回数; 100)を使用し, 拡散反射法についてはBIO-RAD社製PTS-60A, および拡散反射測定装置(BIO-RAD社製HY-9003-1MTN)を使用して測定した。(測定条件: 分解能; 2 cm⁻¹, 積算回数; 32)詳細は前報と同様に行った¹⁷⁾。

2.4 化学的手法による石炭中の水酸基の定量(アセチル化法)

アセチル化による石炭中の水酸基の定量は畑見らの方法を用いて行った²⁰⁾。石炭試料0.6gを容量200mlの三角フラスコに採取し, 無水酢酸-ピリジン(1:2)混合溶液20mlを加え, 防湿管付きジムロートを取り付けた。ホットプレート上で混合溶液がわずかに沸騰する程度で約20時間加熱し, 石炭中の水酸基をアセチル化した。

$\text{Coal-OH} + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow \text{Coal-O-COCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ (1)
終了後, 冷却した反応液に水を加え, 全量を約200mlになるよう希釈し, 反応した石炭をろ別した。洗浄後, 減圧乾燥し

Table 1 Ultimate analysis of the coals

Coals	Ultimate analysis (wt% d. a. f.)					Ash (wt%)	Demineralized coal		Reacted CrO ₃ (mol/g-coal)***
	C	H	O*	N	OH**		Ash residue	Demineralized rate (%)	
Nakayama	63.0	4.5	31.4	1.1	8.7	12.9	0.20	98.5	1.47E-03
Battleriver	65.4	4.2	29.3	1.0	5.3	6.4	0.17	97.4	1.10E-03
Wyoming	66.8	4.5	27.8	0.8	8.3	6.3	0.14	97.8	1.12E-03
Blair Athol	67.7	4.3	26.8	1.1	7.9	10.7	0.14	98.7	8.97E-04
Taiheiyo	70.7	6.1	22.2	1.1	6.5	16.3	1.65	89.9	7.60E-05
Illinois No. 6	71.9	5.0	21.9	1.1	6.5	11.1	0.87	92.2	4.20E-04
Medicine Bow	73.5	4.1	21.6	0.8	5.8	5.0	0.36	92.9	1.52E-04
Neijyoto	74.1	4.5	20.4	1.0	5.0	10.4	0.55	94.7	1.65E-04
Jiyowan	75.6	3.8	19.8	0.7	4.6	4.0	0.79	80.2	7.14E-04
Celehon	78.2	5.2	15.0	1.5	4.4	1.0	0.32	69.2	3.94E-04
Eveneza	78.4	5.6	14.5	1.5	4.5	14.2	0.46	96.8	3.04E-04
Sunny Side	80.3	5.3	12.7	1.7	4.8	5.2	0.16	96.9	1.41E-04
Paranbahan	81.3	5.3	10.9	2.6	3.3	12.9	0.60	95.3	1.31E-04

* difference, ** by the acetylation method, *** by the combustion method

たものをアセチル化炭とした。得られたアセチル化炭 0.3 ~ 0.5g を精秤し、200ml の三角フラスコに採取し、数滴のメタノールを滴下して湿潤させ、水酸化バリウム 8 水和物 2 g と水 40ml を加え、ジムロートを取り付けた。ホットプレートにより、溶液がわずかに沸騰する程度で 20 時間加熱し、アセチル基を加水分解した。

反応後溶液をろ別し、ろ液と洗液を合わせて 200ml となるように調整した。その溶液からホールピペットを用いて 5 ml を採取し、陽イオン交換樹脂を充填したカラム (14mm ϕ $\times$ 250mm) に 3 ~ 4 ml/min 程度の流速で通過させた。通過液中の酢酸イオンをフェノールフタレインを指示薬として 0.1M 水酸化ナトリウム水溶液により滴定し、水酸基量とした。

3. 結果および考察

3.1 各種石炭と CrO_3 の反応

Table 1 に示した試料炭に対してクロム酸との反応を試みた。その結果を Fig. 1 に示す。前報で述べたように、石炭とクロム酸との反応量は石炭化度に依存し、石炭化度の増加に伴い直線的に減少する。ところがいくつかの石炭はこの傾向から逸脱し、石炭化度が低くても反応しないものが存在する。これらは後述するように、石炭中の水酸基の存在状態や水酸基の種類が異なるためと推察される。この結果から、ここでは便宜上、石炭とクロム酸との反応量が、石炭化度と逆比例する関係を有する系列 (系列 1) とそうではない系列 (系列 2) に分けて考えることとした。

3.2 IR スペクトルによる解析

3.2.1 クロム酸反応量と面積減少率との関係

クロム酸と石炭が反応すると、石炭の IR スペクトル中 1100 ~ 1300 cm^{-1} の C-O 伸縮に帰属される波数領域が減少し、その減少率はクロム酸の反応量に依存することを報告した¹⁷⁾。こ

Fig. 1 Carbon content of coal vs. amount of reacted CrO_3 (Closed circles denote first group coals, Open circles denote second group coals)

こでは今回使用した石炭に対し、同様の評価を試みた。各石炭に対して最大の反応量となるように調製したクロム酸反応炭の IR スペクトルを測定し、前報と同様の操作で面積減少率を求めた。Fig. 2 は各石炭に対する最大クロム酸反応量と面積減少率の関係を示したものである。両者は比較的良好な直線関係を示すことがわかる。しかも Fig. 1 で観測された、2 種類の系列はほぼ一つの直線上にのることがわかった。ここで石炭は天然物であり、その種類が変われば、組成はもとより表面構造や官能基分布等すべてが異なると考えられる。しかしながら、本結果は両者の間に明らかな相関関係を示した。つまり今回用いたすべての石炭に対し、クロム酸は少なくとも同様の作用をしていると考えることができ、そしてそれが主反応であると考えられる。クロム酸イオンがフェノール等の水酸基に対してのみ反応することを考慮すれば、主として石炭中の水酸基とのみ反応すると評価して差し支えないのではないかと考えられる。そして後述するように、系列 1 と 2 の石炭に対するクロム酸の反応は本質的に同じであるが、石炭中の水酸基はクロム酸と反応できるものとそうでないものの、大きく 2 種類に大別されると推察される。

3.2.2 石炭中の水酸基に対するクロム酸イオンの反応挙動

石炭の IR スペクトルにおいてクロム酸イオンとの反応に伴い C-O 伸縮振動に影響があらわれるとすれば、当然高波数領域の O-H 伸縮振動にも何らかの影響が観測されと考えられる。各脱灰炭とそれらにクロム酸が反応したときの水酸基の挙動を IR スペクトルにて測定した。Fig. 3 に 2000 ~ 4000 cm^{-1} の領域における原炭と反応炭の差スペクトルを示した。石炭種により形状は異なるものの、クロム酸の反応に伴い、2000 ~ 2800 cm^{-1} の領域が減少し、3000 ~ 3600 cm^{-1} の領域が増加した。三浦らの報告に基づき¹⁴⁾、前者はカルボキシル基同士の会合に伴う水酸基の吸収帯と考えられ、後者は水酸基同士の会合に伴う水酸基 (アルコール、フェノール、水を含む) の吸収帯と考えられる。また 3600 cm^{-1} 以上の領域は水素結合を形成しないフリーな水酸基の領域である。この結果は、

Fig. 2 Relationship between amount of reacted CrO_3 and the proportion of area decreasing (Closed circles denote first group coals, Open circles denote second group coals)

Fig. 3 Difference IR spectra of parent coal and CrO_3 treated coal for various coals

クロム酸イオンが石炭と反応するとき、カルボキシル基間で生じるような比較的強い水素結合が解離していると思われる。つまりクロム酸イオンは、石炭構造内で形成されている水素結合を部分的に破壊しながら反応していると推察される。3000~3600 cm^{-1} 領域の増加は、水素結合の解離によって生じた水酸基等が、クロム酸イオンと反応する一方、もう一方の水酸基等は改めて水やアルコール、フェノール等と会合したことによって生じたものと考えられる。あるいはクロム酸イオンに水和した水が、クロム酸イオンとともに石炭中へ取り込まれた可能性も考えられるが、詳細はよくわかっていない。

3.3 石炭中の水酸基量とクロム酸反応量の関係

石炭中に含まれる水酸基量を化学分析（アセチル化法）により定量し、その水酸基量とクロム酸反応量の関係の評価した。その結果を Fig. 4 に示した。図中の白抜きプロットは系

Fig. 4 Relationship between OH content and the amount of reacted CrO_3 (Closed circles denote first group coals, Open circles denote second group coals, Experimental conditions : Sample quantity; 2g, Reaction temperature; 323K)

列2に属する石炭である。石炭中の水酸基量とクロム酸の反応量には何らかの相関があるようだが、明確な関連性は認められない。これは水酸基とクロム酸の反応が単に水酸基の量的因子だけで決まるのではなく、その他の要因が影響していると思われる。すなわち本反応系において、クロム酸は石炭中のすべての水酸基と反応するのではなく、特定の環境に存在する水酸基とのみ反応すると考えられる。そこでクロム酸がどのような水酸基と反応しているのかを検討するため、石炭のモデル化合物を用い検討した。

3.4 各種フェノール類に対するクロム酸の反応性

ここでは石炭中に含まれると考えられる含水酸基化合物のモデル物質として数種類のフェノールおよびアルコールを試料とし、クロム酸反応量を測定した。Table 2にその結果を示した。表中のデータは分子中に含まれる水酸基あたりのクロム酸反応量である。なおサリチル酸はフェノール性水酸基とカルボキシル基の水酸基を有するが、クロム酸イオンがカルボキシル基とは反応しないことを考慮し、水酸基の数を一つとして示してある。また他のカルボキシル基を有する化合物についても同様の考え方にしたがった。

クロム酸との反応性は、モデル化合物の種類によって明らかに異なる。一価フェノール類に対する反応性はいずれも低い。前報で報告したように、一価フェノール類との反応は、溶液中のクロム酸初濃度に依存する。今回はクロム酸初濃度を比較的低く抑えたために、反応性が低下したと考えられる¹⁷⁾。またベンジルアルコールは、他の一価フェノール類に比較すればわずかに反応した。これはベンジルアルコールの一部がクロム酸により酸化されているためと考えられる。次に単環系に水酸基を二つ持つ二価フェノール類は概ね反応性が高く、カテコールおよびその誘導体については、一つの水酸基につ

Table 2 Amount of reacted CrO_3 for coal model compounds

Model compounds	Number of OH group	Reacted CrO_3 (mol/mol-OH)	
		Reaction Temp. (K)	
		323	273
Phenol	1	0.13	—
<i>o</i> -Cresol	1	0.11	—
2, 6-Dimethylphenol	1	0.04	—
2-Naphtol	1	0.17	0.13
Salicylic acid	1	0.36	—
Benzyl alcohol	1	0.55	—
Catechol	2	0.98	0.98
3, 4-Dihydroxytoluene	2	0.99	0.81
3, 4-Dihydroxybenzoic acid	2	0.91	0.77
Biphenyl-2, 2'-diol	2	0.35	—
2', 6'-Dihydroxy acetophenone	2	0.72	—
Alizarin	2	—	—
Purpurin	3	—	—
Pyrogallol	3	0.75	0.58

— : no reaction

き、ほぼ一つのクロム酸イオンが反応することを見出した。すなわちカテコール分子とクロム酸イオンの反応比はほぼ1:2であることがわかった。ところが、構造中にキノン骨格を有するアリザリンやプルプリンは、カテコール類似の構造を有するにも関わらず、まったく反応しなかった。しかしながらカルボニル基と水酸基との配置がアリザリンに類似している2,6-ジヒドロキシアセトフェノンに対しては、わずかに反応した。これらの結果に対する詳細な理由は定かではないが、分子軌道計算により、水酸基の酸素原子上の電子密度を計算したところ、キノン骨格は水酸基酸素の電荷密度を上げる傾向が見出された。先述したようにクロム酸イオンと水酸基の相互作用は水酸基酸素の電荷密度（静電的陰性）が低い状態のときに生じるようである。したがってクロム酸イオンと水酸基との反応は一概に化学量論的に決まるものではなく、水酸基が結合している構造環境によって大きく変化することが示唆された。

また分子中に水酸基を二つ有するものの、一価フェノール型構造を有するピフェニル-2,2'-ジオールは、サリチル酸程度の反応性にとどまった。すなわちクロム酸との反応にはカテコールのように水酸基が隣接することが必要なかもしれない。

3.5 フェノールアルコール混合系に対するクロム酸の反応性

石炭中に存在する水酸基は、IRスペクトルからもわかるように、さまざまな石炭構造部位と相互作用しており、フリーな状態で存在するものはごくわずかであると考えられる。ここでは、モデルとしてカテコール（フェノール）とベンジルアルコール（アルコール）の混合物を試料としてクロム酸水溶液中に添加し、性質の異なる水酸基の混合系に対するクロム酸反応性を検討した。なお、混合においては常に系内の全水酸基量が一定となるように調整し、クロム酸との反応量も単位水酸基あたりの反応量として算出した。その結果をFig. 5に示した。プロットは反応時間20分以降、定常状態となったデータを平均したものである。クロム酸反応量は共存するアルコール性水酸基量の増加に伴い減少した。この結果はあたかもクロム酸とアルコールの反応が進行せず、フェノールとの反応に対してのみ選択性を有するように見える。例えば石炭中にカテコール型の構造が存在し、その水酸基に対してアルコール性水酸基が水素結合等の相互作用していたとしても、クロム酸イオンはその水素結合を断ち、カテコール水酸基にのみ反応すると推察される。しかしながらアルコールのみの時には少なくともその一部は反応することを確認している。つまりカテコール型のようなフェノール類がアルコール性水酸基と水素結合しているような場合、クロム酸はアルコール性水酸基よりもフェノール性水酸基に対して優先的に反応すると考えられる。

3.6 反応温度の影響

クロム酸水溶液中に有機物が混合した場合、どうしても酸

Fig. 5 Change of amount of reacted CrO₃ for Catechol-Benzyl alcohol mixture (Experimental conditions: Initial CrO₃ concentration; 0.02 mol/dm³, Reaction temperature; 323K)

化プロセスが関与することを考えなければならない。そこで酸化反応をできるだけ抑える目的で、反応温度を下げ実験を試みた。Table 2に試料として各種石炭モデル化合物を用い、反応温度を273Kとした場合のクロム酸反応量の結果を示した。このときの溶液中に存在する三価のクロム酸量を確認したところ、まったく確認されなかった。つまりクロム酸によるフェノール類の酸化はほとんど進行していないと考えられる。またTable 2よりカテコールおよびカテコール誘導体以外のフェノール類は、反応温度の低下に伴いほとんど反応しなくなることを見出した。また同様の反応条件下、カテコールフェノール混合系に対するクロム酸イオンの反応を試みたところ、やはりカテコールのみが選択的に反応することがわかった。以上の結果から、273K程度の温度領域では、ほとんどの場合カテコール型の水酸基のみが選択的にクロム酸イオンと反応すると予想され、石炭とクロム酸との反応においても同様に、クロム酸イオンは石炭構造中のカテコール型水酸基に対してのみ反応するのではないかと考えた。

3.7 石炭中のカテコール型水酸基量の推定

上記の結果を利用すれば、石炭中に存在するカテコール型二価フェノールの水酸基量を概算できると考え、各種石炭を試料として先と同様の反応を試みた。初めにモデル化合物の時と同様、本条件下でクロム酸による石炭の酸化反応の有無を確認したところ、まったく進行しなかったことを確認した。Table 3には反応温度323Kと273Kにおける各種石炭に対するクロム酸の平衡反応量を示した。対象としたすべての石炭において反応温度の低下はクロム酸反応量を低下させることがわかった。モデル化合物の結果に基づけば、273Kにおける結果は、すべてカテコール型の二価フェノール類と考えることができる。そこでこの結果をカテコール型二価フェノール量とし、さらにアセチル化法により算出した水酸基量に対する存在割合を算出し、Table 3に示した。特に太平洋炭と樟炭

Table 3 Estimation of Catechol type OH group in coals

Coals	Reacted CrO ₃ (mol/g-coal)			Catechol type OH group in coals* (mol/g-coal)	Catechol type OH group in coals* (%)
	Reaction Temp. (K)				
	323	273			
Battlriver	1.5E-03	2.3E-04		2.3E-04	4.7
Wyoming	1.1E-03	1.2E-04		1.2E-04	3.8
Nakayama	1.1E-03	9.5E-04		9.5E-04	1.9
Illinois No. 6	4.2E-04	5.0E-05		5.0E-05	1.3
Taiheiyo	7.6E-05	0		0	0
Neijyoto	1.7E-04	3.9E-07		3.9E-07	0

* These data were estimated as that the reacted CrO₃ at 273K only reacted for dihydric phenols in coals.

塔炭は273Kではほとんど反応せず、カテコール型フェノール類はほとんど存在しないものと思われる。それ以外の特にクロム酸反応量が多い石炭については、石炭中の1～4%程度存在することが予想された。しかしながらその含有量は全体に少ないように思える。これはアセチル化法による水酸基の定量はアルコール性水酸基やカルボキシル基の水酸基等をも含むためと考えられる。また今回得られたカテコール型水酸基量はバトルリバー炭が最も多く、最もクロム酸反応量が多かった中山炭は約2%と比較的少なく、イリノイNo.6炭と同程度であることが明らかとなった。この結果から、石炭構造中のカテコール型フェノール類の存在は石炭に対するクロム酸反応量に影響を与えるものの、明確な相関は認められなかった。特に中山炭はバトルリバー炭やワイオミング炭に比較して、カテコール型水酸基以外的高温領域(～323K)でクロム酸と反応する水酸基の寄与が高いと考えられるが、その正体は現段階では明らかではなく、今後の検討課題である。

4. 結 言

産地や石炭化度の異なる12種類の石炭に対しクロム酸を作らせ、その反応量とその際に生じるIRスペクトル上の変化との相関、あるいはアセチル化法により測定した石炭中の水酸基量との相関について評価した。その結果以下の点を明らかにすることが出来た。

- (1) クロム酸イオンは低温(273K)で石炭中に存在するカテコール型水酸基と選択的に反応する。
- (2) カテコール型二価フェノール類に対するクロム酸イオンの反応量は水酸基とほぼ1:1で反応し、クロム酸反応量が石炭中の二価フェノール類含有量を推定できることが示唆された。

本結果は簡単な操作により石炭中のフェノール性水酸基量の存在形態を類推できる方法として期待できる。しかしながら、クロム酸とフェノール類との複合体(錯体)構造が不明な点、石炭構造中のキノン骨格近傍に水酸基が存在する場合、その量を把握できないこと、カテコール型水酸基以外にもクロム酸と比較的反応しやすい水酸基の存在が考えられること、等問題点も多く、本法を石炭中のフェノール性水酸基の存在

形態の測定法として確立するためには更なる検討を必要とする。

文 献 : References

- 1) Van Krevelen, D. W., *COAL* (Elsevier), (1981)
- 2) Wiser, W. H., *Proceedings of the Electric Power Research Institute Conference on Coal Catalysis*, Palo Alto California, p. 3 (1973)
- 3) Shinn, J. H., *Fuel*, **63** (9), 1187 (1984)
- 4) 加藤隆, 大内公耳, 日エネ誌, **71**, 1193 (1992) : Kato, T., Ouchi, K., *J. Jpn. Inst. Energy*, **71**, 1193 (1992)
- 5) Nakamura, K., Takanohashi, S., Sanada, Y., *Energy & Fuels*, **9**, 1003 (1995)
- 6) Kovac, J., Larsen, J. W., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, **22** (5), 181 (1977)
- 7) Given, P. H., Marzec, A., Barton, W. A., Lynch, L. J., and Gerstein, B. C., *Fuel*, **65**, 155 (1986)
- 8) Iino, M., *Fuel Proc. Tech.*, **62** (2000), 89-101
- 9) Schwager, L., Yen, T., *Anal. Chem.*, **51** (4), 569-571 (1979)
- 10) Snape, C. E., Smith, C. A., Bartle, K. D., Matthews, R. S., *Anal. Chem.*, **54** (1), 20-25 (1982)
- 11) 細川正博, 村田聡, 野村正勝, 石炭学会議, **35th**, 79-82 (1998) : Hosokawa, M., Murata, S., Nomura, M., *Conference of Coal Science*, **35th**, 79-82 (1998)
- 12) 米田昌広, 山西一誠, 相田哲夫, 石炭学会議, **35th**, 87-90 (1998) : Yoneda, M., Yamanishi, K., Aida, T., *Conference of Coal Science*, **35th**, 87-90 (1998)
- 13) 三浦孝一, 前一広, 草川拓己, 石炭学会議, **35th**, 271-274 (1998) : Miura, K., Mae, K., Kusakawa, T., *Conference of Coal Science*, **35th**, 271-274 (1998)
- 14) Miura K., Mae, K., Li, W., Kusakawa, T., Morozumi, F., Kumano, A., *Energy & Fuels*, **15**, 599-610 (2001)
- 15) Miura, K., Mae, K., Hasegawa, I., Chen, H., Kumano, A., Tanuma, K., *Energy & Fuels*, **16**, 23-31 (2002)
- 16) Murata, S., Hosakawa, M., Kidena, K., Nomura, M., *Fuel Proc. Tech.*, **67**, 231-243 (2000)
- 17) 古川茂樹, 岡田昌樹, 原田聡, 鈴木庸一, 日エネ誌, **80** (9), 835-842 (2001) : Furukawa, S., Okada, M., Harada, S., Suzuki, Y., *J. Jpn. Inst. Energy*, **80** (9), 835-842 (2001)
- 18) 三浦孝一, 徐継軍, 手銭雄太, 永井裕久, 橋本健治, 燃協誌, **66**, 264 (1987) : Miura, K., Jyo, K., Tezeni, Y., Nagai, H., Hashimoto, K., *Nenryo Kyokaishi*, **66**, 264 (1987)
- 19) 鈴木庸一, 菅原素紀, 穴沢一郎, 分析化学, **23**, 1137 (1974) : Suzuki, Y., Sugawara, Y., Anazawa, I., *Bunsekikagaku*, **23**, 1137 (1974)
- 20) 畑見正男, 大沢祥弘, 杉村秀彦, 燃協誌, **46**, 819-827 (1957) : Hatami, M., Osawa, Y., Sugimura, H., *Nenryo Kyokaishi*, **46**, 819-827 (1957)
- 21) Gu, G., Xu, Z., Nandakumar, K., Masliyah, J. H., *Fuel*, **81**, 1859-1869 (2002)