(日本化学会誌, 1980, (3), p. 327~332)

© 1980 The Chemical Society of Japan

ゲルパーミエーションクロマトグラフによる 溶剤精製炭の分別と成分分析¹⁾²⁾

(1979 年 9 月 5 日 受 理)

矢 尾 正・内 田 友 申・佐 藤 寛 樹・神 谷 佳 男*

赤平炭を 390~460°C で溶剤抽出液化して得た SRC を GPC により分離・分取した結果 SRC の各フラクションが類似の化学構造を有すること, SRC が石炭基本構造単位の重合体であり, GPC 溶出曲線の高さがその溶出位置での重量濃度にほぼ比例することを明らかにした。

さらに, 反応条件と SRC の性状の関係を検討した結果, 反応温度の上昇により基本構造単位間の分解が促進され, 反応時間の延長により単位間の分解とともに単位自体の分解も促進されること, 水素供与性溶剤の効果は熱分解で生成したラジカルに水素を供与して安定化するばかりでなく芳香環の水素添加反応にも関与していることが明らかになった。

1 緒 言

溶剤精製炭 (Solvent Refined Coal, 以下 SRC と略記する) は石炭を水素供与性溶剤の存在下で 400~450°C に加熱し, 低度の熱分解と水素化反応により得られるピッチ状物質であるが, 原料石炭の炭化度とは無関係に, 融点約 200°C, C86~88% の組成を有することが認められている³⁾。SRC は重油代替用の無灰燃料として注目され, 現在はこれをさらに水素化分解して良質の燃料油を製造する研究がさかに行なわれている⁴⁾。わが国では, これをコークス製造用粘結剤として使用する方法が最近脚光を浴びている。SRC の化学構造については, 石炭の化学構造を研究する立場から, また実用上の見地から多くの報告が発表されているが⁵⁾, GPC による分離成分を分光学的に比較した例は少なく, また SRC の構造に対する反応条件の影響については詳細な報告は見あたらない。

本報では, 石炭液化反応機構研究の一環として, SRC の GPC による分離成分と化学構造の関係および SRC の性状に対する炭種および反応温度, 時間の効果について報告する。

2 実 験

2.1 試 剤

試料石炭は, 赤平炭, 太平洋炭, Liddell 炭を 60~100 メッシュに粉砕し乾燥したものを使用した。その元素分析値を表 1 に示

1) この報文を“石炭の分解抽出に関する研究(第5報)”とする。

2) 前報(第4報), T. Yao, Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 52, 492(1979)。

* 東京大学工学部, 113 東京都文京区本郷

3) ERDA, Rd D Report, Solvent Refined Coal Processes, Vol. III, Part 3, May, 1977; 杉村秀彦, 燃協誌, 56, 878(1977)。

4) ACS Div. Fuel Chem., 23, (1), (1978)。

す。また溶剤であるテトラリン, 1-メチルナフタレンは, 硫酸洗浄後減圧蒸留して使用した。

2.2 実験方法

石炭 20g, テトラリン-1-メチルナフタレン混合溶剤 60g をオートクレーブ (SUS 316 製, 容量 300 ml, 誘導回転式) 中に入れ, 水素初圧 20 kg/cm² で昇温し, 所定温度で所定時間反応した。反応後, オートクレーブをファンにより急速に空冷し, 室温でガス成分, 反応内容物を取り出した。ガス成分はガス量を測定後, 一部をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応内容物は遠心分離後, ガラス濾過器 (G3) で濾過し濾液と残留物にわけた。濾液からガスクロマトグラフィーにより溶剤などの分析を行ない, 残留物はさらに一定量のベンゼンで洗浄し, ベンゼン可溶分と不溶分にわけ, 不溶分を石炭の乾燥と同様の条件で乾燥した。その重量から Given ら⁶⁾と同様の方法により石炭から SRC への転化率を求めた。転化率は次式で示される。

$$\text{転化率 (\%, daf)} = \frac{1 - \text{不溶分 (g) / 石炭 (g)}}{1 - \text{灰分 (\%) / 100}} \times 100$$

SRC は, 濾液とベンゼン可溶分とを Büchi の装置により真空蒸留 (1 mmHg, 200°C, 1 時間) することにより溶剤から分離し

Table 1 Elemental analyses of sample coals

	Akabira	Liddell	Taiheiyo
C (wt% on daf base)	81.67	81.98	73.81
H (wt% on daf base)	5.66	5.40	6.05
N (wt% on daf base)	1.93	1.70	1.47
S (wt% on daf base)	0.37	0.61	0.43
O (wt%, diff.)	10.37	10.34	18.24

5) D. D. Whitehurst, M. Farcasiu, T. O. Mitchell, EPRI, AF-252, Annual Report; 山川敏雄, 伊牟田和敏, 伊藤秀伸, 第 14 回石炭科学会議予稿集, p. 31(1977)。

6) M. B. Abdel-Baset, R. F. Yarzab, P. H. Given, *Fuel*, 57, 89(1978)。

て得たが、溶剤からの分離は GPC 溶出曲線から観察されるかぎり完全であったと判定される。

2.3 SRC の分析

2.3.1 SRC の元素分析：元素分析は湘南分析センターに依頼した。

2.3.2 SRC の GPC 溶出曲線：Dupont 830 Liquid Chromatography を使用した。溶出溶媒はテトラヒドロフランを用い、使用したカラムは HSG 15+20 である。また GPC の検出器としては UV を使用した。

2.3.3 SRC の分子量の測定：Mechrolab Model 301 A (蒸気圧法) を使用し、テトラヒドロフランを溶媒として用いた。また、GPC 分取サンプルを用いて検量線を作製し、GPC 溶出曲線から重量平均分子量を求めた。

2.3.4 SRC の水素分布の測定：Varian EM 360 A を使用し、ピリジン- d_5 を溶媒として、テトラメチルシランを内部標準物質として用いた。

水素の帰属は文献⁷⁾を参照して、芳香族水素 (以下 H_a と略記する)：8.5~6.5(δ) ppm, 芳香族 α -位の水素 (H_α と略記する)：3.5~1.9 ppm, その他の水素 (以下 H_o と略記する)：1.9~0.7 ppm とした。

3 実験結果および考察

3.1 GPC による SRC の分離、分析

GPC により SRC の分子量分布が直接的な形として観察できることを、フェノール類を添加剤として使用すると SRC の分子量分布が低分子側へ移行することなどを既報⁹⁾に示したが、その分子量分布についてはポリスチレンを規準としたものであり実際の SRC を用いたものではなかった。本報告では GPC により SRC を分子量に差のあるフラクションに分別して、オスモメーターにより分子量を測定し、あわせてそれらフラクションの性状について検討した。

GPC の検出器として UV を使用した。既報⁹⁾と同様に 260 nm の波長により測定した。代表的な反応条件 (反応温度 435°C, 反応時間 30 分, 溶媒：テトラリン 15 g, 1-メチルナフタレン 45 g) で得られた SRC (赤平炭からの転化率 51%) を、GPC により 10 のフラクションに分離し分取した。分取した各フラクションをふたたび GPC により分析したところ、図 1 に示されるように、いずれのフラクションも鋭いピークとして観察され、GPC による分離が良好に行なわれていることが確かめられた。

各分取サンプルの UV スペクトルはその前後のサンプル、およびもとの SRC の UV スペクトルと酷似しており、その代表的な UV スペクトルを図 2 に示した。この事実は SRC の基本構造単位が類似しているためと推定される。表 2 に分取サンプルの性状を示したが、単位重量あたりの 260 nm における吸光度は試料量の少ない両端の 2 点を除いてほぼ一定値 $4.0 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1}$ である。

したがって、GPC 溶出曲線の高さによりその溶出位置での重量濃度を推定することが可能である。オスモメーターによりこれら分取サンプルの分子量を測定し、SRC の分子量がフラクション 2 の 3500 からフラクション 8 の 120 までの範囲にあり、分子量に差のあるフラクションに分別されたことを確かめた。溶出位置

Fig. 1 G.P. Chromatograms of GPC fractions of SRC derived from Akabira coal
Formation conditions of SRC: at 435°C, 30 min

Fig. 2 UV spectra of SRC and GPC fractions derived from Akabira coal

と分子量の関係から検量線を作製し以後の実験に利用した。分子量一定のポリスチレンを規準試料とした検量線と比較したところ、低分子側では若干異なるがほぼ同様な結果であることを認めた。

さらに、 $^1\text{H-NMR}$ により分取サンプルの水素分布状態を検討し、それぞれの水素分率を示した。溶出位置が速いほどすなわち分子量が大きいほど H_a の割合は減少するが、武谷⁹⁾が提案した芳香族側鎖の長さを示す指数である n はほぼ一定値 2.5 を示している。

SRC をクロマトグラフィーにより分別した Hathaway¹⁰⁾ も同様に芳香族性の減少を認め、さらに Wooten¹¹⁾ は芳香族

9) 武谷 愿, 伊藤光臣, 鈴木 章, 横山 晋, 燃協誌, 43, 837(1964).

10) C. D. Hathaway, C. W. Curtis, S. Meng, A. R. Tarrer, J. A. Guin, *ACS Div. Fuel Chem.*, 23, (4), 185(1978).

11) D. L. Wooten, W. M. Colemann, L. T. Taylor, H. C. Dorn, *Fuel*, 57, 17(1978).

7) たとえば, 前河涌典, 石油誌, 18, 22(1975).

8) 佐藤寛樹, 神谷佳男, 燃協誌, 57, 21(1978).

Table 2 Characterization of GPC fractions of SRC^{a)} derived from Akabira coal

Fraction	2	3	4	5	6	7	8
Yield (%)	10.5	13.2	13.1	13.2	13.1	11.2	7.4
Elution volume (ml)	21.4	23.6	26.2	28.4	31.4	34.6	36.6
Molecular weight ^{b)}	3490	1670	732	456	381	307	120
Absorbance ^{c)} (10^{-3} g^{-1})	3.25	4.09	3.93	4.13	3.82	4.30	2.74
Hydrogen distribution							
H_a/H^d	0.18	0.32	0.35	0.35	0.36	0.41	0.42
H_a/H^e	0.35	0.27	0.27	0.25	0.26	0.25	0.23
H_o/H^f	0.49	0.41	0.38	0.40	0.38	0.34	0.34
Structural parameter							
n^g	2.5	2.5	2.4	2.6	2.5	2.4	2.5

a) SRC: Reaction condition of SRC formation; Coal 20g, Tetralin 15g, 1-Methylnaphthalene 45g, Temp. 435°C, Time 30min, Conversion of coal 51%.

b) Molecular weight: Obtained by Osmometry. c) Absorbance: UV at 260nm. d) H_a : Aromatic hydrogen. e) H_a : Hydrogen bonded to α -position of aromatic ring. f) H_o : Other hydrogen. g) n : Chain length.

側鎖がそれほど長くないことをも認めている。UV 吸収パターンが分子量の大小にかかわらず一定であったことから、この分別フラクションは同様の芳香族構造をもつ構造単位の重合体として存在しており、分子量の増加は重合単位の増加によると推定される。この場合、両端に構造単位があると仮定すると重合度の増加は、芳香族性の減少をもたらすことになる。

SRC の GPC 分別物と赤平炭のピリジン抽出物中のクロロホルム、石油エーテル可溶分である r_1 成分の GPC 分別物¹²⁾とを比較すると、分子量の範囲は SRC がベンゼン可溶分であるために広い。また NMR の結果から SRC には一定の傾向が認められたが、 r_1 成分では値にばらつきが認められ、とくに n ではいちじるしい。SRC は 400°C 以上の温度で処理されたために、熱分解反応などにより、 n が小さくなるとともに構造単位も類似した化合物に変化したと考えられる。

3.2 反応条件と SRC の性状

既報¹³⁾では反応条件と石炭の溶解率、反応生成物中の気相成分、溶剤組成などの変化との関連について検討を行ない、SRC 生成の最適条件が反応温度 435°C、反応時間 30 分、溶剤中のテトラリン濃度が 20% であることを述べたが、本報では SRC の性状に注目して検討を行なった。反応温度上昇の効果は表 3 に示されるように、石炭の転化率、テトラリンの消費量、メタンの生成量の増加であり、これは既報¹³⁾と一致している。

そこで、SRC の性状の変化について検討を行なったところ、元素分析値からヘテロ原子の減少と C/H の増加の傾向が認められ、NMR から H_a/H の増加とそれに対応した H_o/H の減少の傾向が認められる。Brown-Ladner¹⁴⁾、武谷ら⁹⁾の提案した方法で求められた構造指数の傾向から、芳香族炭素分率 (f_a) は増加するが、芳香環縮合度 (H_{au}/C_a) は変化せず芳香環置換指数 (ϕ)、 n は減少することが認められる。さらに GPC 溶出曲線から求められた平均分子量は減少している。この GPC 溶出曲線を図 3 に示すが、この溶出曲線の縦軸は溶出濃度に石炭から SRC への転化率を乗じた値であるので石炭から SRC への転化量を相

Fig. 3 G.P. Chromatograms of SRC derived from Akabira coal at temperatures 390~460°C

対的な面積として表わすとともに分子量分布を表わしている。反応温度の上昇につれて、ベンゼン不溶分から可溶分への転化量の増加と、その分子量分布が低分子側へ移行している事実が直接的に観察できる。

これらのことは、反応温度が上昇すると低分子化合物の生成量が増加するが、 H_{au}/C_a はそれほど変化せず、石炭の基本構造単位間の結合たとえばメチレン、エーテル結合が熱分解して低分子化するとともに脱置換反応、酸素原子の脱離が起きていると推定される。しかし、SRC 中の窒素含有量は逆に増加している。これは石炭中に含まれる窒素原子はおもに複素環として存在しており¹⁵⁾、このような窒素原子は溶剤抽出法の条件下では安定であると推定されている¹⁶⁾ので、石炭からの転化量の増加とともに SRC 中の窒素量が増加したと推定され、Schiller ら¹⁷⁾も石炭から

15) D. W. van. Krevelen, "Coal", Elsevier Pub. Comp., Amsterdam (1961) p.170.

16) B. M. Benjamin, V. F. Raaen, P. H. Maupin, L. L. Brown, C. J. Collins, *Fuel*, 57, 269(1978).

17) J. E. Schiller, D. R. Mathiason, *Anal. Chem.*, 49, 1225(1977).

12) 横山 晋, 大西憲明, 武谷 愿, 日化, 1973, 1963.

13) 佐藤寛樹, 神谷佳男, 燃協誌, 56, 103(1977).

14) J. K. Brown, W. R. Ladner, *Fuel*, 39, 79(1960).

Table 3 Effect of reaction temperature on the dissolution of Akabira coal and the character of produced SRC

Run No.	1	2	3	4
Reaction temperature (°C)	390	410	435	460
Analyses of reaction products				
Conversion of coal (%)	11	37	51	55
Conversion of tetralin (%)	22	33	63	88
Conversion of 1-methylnaphthalene (%)	4	5	18	27
Yield of methane (ml)	100	310	800	1850
Characterization of SRC				
Elemental analyses (wt%, on daf base)				
C	86.1	86.2	86.2	88.1
H	7.1	6.8	6.3	5.8
N	1.5	1.7	1.8	2.1
S	0.5	0.4	0.4	0.4
O (diff.)	5.3	5.3	5.3	3.6
C/H	1.0	1.1	1.1	1.3
Hydrogen distribution				
H _a /H	0.18	0.20	0.27	0.38
H _{ar} /H	0.28	0.29	0.32	0.31
H _o /H	0.54	0.51	0.42	0.31
Structural parameters				
$f_a^{a)}$	0.59	0.62	0.68	0.76
$H_{au}/C_a^{b)}$	0.61	0.59	0.63	0.60
$\sigma^{c)}$	0.51	0.49	0.44	0.34
n	2.9	2.8	2.3	2.0
Molecular weight ^{d)}	860	730	510	420

a) f_a : Ratio of the aromatic to the total carbons.

b) H_{au}/C_a : Atomic hydrogen to carbon ratio of the hypothetical unsubstituted aromatic material.

c) σ : Fraction of the available aromatic edge atoms occupied by substituents.

d) Molecular weight: Weight average molecular weight obtained by GPC.

Reaction conditions: Coal 20g, Tetralin 15g, 1-Methylnaphthalene 45g, Time 30 min.

Fig. 4 G.P. Chromatograms of SRC derived from Liddell coal at temperatures 390~460°C

Fig. 5 G.P. Chromatograms of SRC derived from Taiheiyo coal at temperatures 390~460°C

ら SRC への転化量の増加とともに窒素含有量が増加する傾向を認めている。SRC の f_a の値は外国炭から得られた SRC の f_a の値とくらべていずれも小さい値となっているが、これは国内炭の性質によるものと推定した¹⁸⁾。

また、図 4, 5 には太平洋炭, Liddell 炭の GPC 溶出曲線にお

ける反応温度の効果を同様の方法により示した。反応温度の上昇につれてベンゼン可溶分への転化量の増加し、分子量分布が低分子側へ移行している。この事実は、赤平炭の場合と一致している

18) 木村英雄, 藤井修治, “石炭化学と工業”, 三共出版 (1976) p. 220.

Table 4 Effect of reaction time and tetralin concentration on the dissolution of Akabira coal and the character of produced SRC

Run No.	5	6	3	7	8	9
Reaction conditions (at 435°C)						
Time (min)	30	120	30	120	30	120
Tetralin concentration (%)	0	0	25	25	100	100
Analyses of reaction products						
Conversion of coal (%)	20	24	51	52	60	75
Conversion of tetralin (%)			63	90	23	38
Conversion of 1-methylnaphthalen (%)	11	23	18	33		
Characterization of SRC						
Elemental analyses (wt%, on daf base)						
C	87.6	90.1	86.2	88.1	86.6	88.6
H	6.2	6.0	6.3	5.8	7.0	6.7
N	1.4	0.9	1.8	1.4	1.4	1.9
S	0.4	0.3	0.4	0.2	0.2	0.2
O (diff.)	4.8	2.7	5.3	4.5	4.8	2.6
C/H	1.2	1.3	1.1	1.3	1.0	1.1
Hydrogen distribution						
H _a /H	0.37	0.51	0.27	0.44	0.29	0.39
H _o /H	0.36	0.33	0.32	0.34	0.35	0.33
H _o /H	0.27	0.16	0.42	0.22	0.36	0.28
Structural parameters						
f _a	0.73	0.80	0.68	0.80	0.66	0.75
H _{au} /C _a	0.69	0.70	0.63	0.66	0.75	0.72
σ	0.38	0.27	0.44	0.33	0.43	0.33
n	1.8	1.5	2.3	1.6	2.0	1.9
Molecular weight ^{a)}	470	370	510	390	500	390

a) Molecular weight: Weight average molecular weight obtained by GPC.

Reaction conditions: Coal 20g, Solvent (Tetralin+1-Methylnaphthalene) 60g.

が、各反応温度での転化量は炭種により異なっていることが確かめられた。

表4には反応時間の影響を示した。テトラリンの消費量、メタンの発生量は反応時間の延長につれて増加するが、石炭の転化率は水素供与性がそれほど高くない溶媒のときには変化していないことは既報¹⁸⁾と同様である。そこで生成したSRCの性状の変化について検討を行なったところ、反応温度を上昇したときと同様の傾向が認められるが、構造指数の中でH_{au}/C_aだけは増加の傾向を示す。テトラリン濃度25%の条件下で得られたSRCのGPC溶出曲線を前述の方法で図6に示したが、反応時間の延長につれてSRCの分子量分布が低分子側へ移行していることが認められる。これに対し石炭からSRCへの転化量はそれほど変化していない。

これらの事実は、反応時間を延長するとSRCの基本構造単位が分解されることを示すものと考えられる。

水素供与性溶剤の効果をテトラリン濃度を变化させて検討した結果も同様に表4に示す。テトラリン濃度が25%までは石炭の転化率は急激に増加するが、それ以上の濃度では徐々に増加することは既報¹⁸⁾で示した。生成したSRCの性状の変化は、テトラリン濃度の増加により、元素分析値からH/Cの減少の傾向が認められ、NMRからH_a/Hの減少とH_o/Hの増加の傾向が認められる。構造指数からはf_aの減少とσ, nの増加の傾向が認められる。反応時間30分の条件下で得られたSRCのGPC溶出曲線を図7に示すが、テトラリン濃度の増加につれてSRCへの転化量の増加すること、分子量分布が高分子側へ移行していることが観察される。

Fig. 6 G.P. Chromatograms of SRC derived from Akabira coal for 30~120 min

水素供与性溶剤の役割がこの反応条件下で石炭から生成したフラグメントラジカルに水素を供与して安定化し、再結合を防ぐことであると推定されているが¹⁹⁾、SRCの性状におよぼす効果は芳香族性の減少と置換基の増加として現われている。さらにH_{au}/C_aはテトラリン濃度25%のときに極小値をとっていることが反応時間30, 120分とも認められる。テトラリン濃度が0%のときには石炭の溶解反応が主反応であり、25%では水素供与反応により石炭のSRCへの転化量が増加し、100%では水素供与

19) 神谷佳男, 燃協誌, 56, 319(1977).

Fig. 7 G.P. Chromatograms of SRC derived from Akabira coal in Tetralin concentration 0~100%

反応ばかりでなく芳香環への水素添加反応が存在するために構造指数が変化すると推定される。置換基の増加については Schiller ら¹⁷⁾も同様の結果を得ているが、芳香環への水素添加反応につい

20) 及川信一, 矢尾 正, 神谷佳男, 第 16 回石炭科学会議予稿集, p.48(1979).

てはモデル化合物の結果から推定した²⁰⁾。

4 総 括

赤平炭から生成した代表的な SRC を GPC により分離, 分析した結果, 以下の結論を得た。

(1) 260 nm での単位重量あたりの吸光度はいずれのフラクションについてもほぼ一定値であり, この GPC 溶出曲線の高さがその溶出位置での重量濃度を示すと考えてよい。

(2) UV スペクトル, NMR の結果からいずれのフラクションも類似した構造を示しており, SRC が一定の構造を単位とした重合体であると推定される。

さらに反応条件と SRC の性状との関連を検討した結果, 以下の事実が明らかにされた。

(3) 反応温度の上昇により, 石炭の基本構造単位間の結合の熱分解反応と脱置換基反応が促進されて, SRC の f_a は増加し, σ , n は減少する。また, 窒素含有量も増加する。

(4) 反応時間の延長は反応温度の上昇と同様の効果を示すが, 基本構造単位の分解のために H_{au}/C_a は増加する。

(5) 水素供与性溶剤の効果は熱分解で生成したラジカルに水素を供与して安定化するばかりでなく, 芳香環の水素添加反応にも効果を示し, SRC の f_a は減少し, σ , H_{au}/C_a は増加する。

Fractionation and Analysis of Solvent Refined Coal by Gel Permeation Chromatography†

Tadashi YAO, Tomonobu UCHIDA, Hiroki SATO
and Yoshio KAMIYA

Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Tokyo; Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan

Solvent Refined Coal, obtained from Akabira coal at 435°C, was separated by GPC and each fraction was analyzed by GPC, UV NMR, and osmometry (Figs. 1, 2, Table 2). These results revealed that each fraction had a similar chemical structure to each other and the absorbance of UV at 260 nm was about $4.0 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1}$ for each fraction. The height of the GPC elution curve was nearly proportional to the weight concentration at the elution volume.

The relationship between the properties of the produced SRC and the various coal liquefaction conditions was investigated for Akabira, Liddell, Taiheiyo coals. It was found that the depolymerization of the bridge structures between coal units was accelerated by raising the reaction temperature from 390 to 460°C (Figs. 3~5, Table 3). Prolonged reaction time from 30 to 120 min at 435°C increased not only the amount of depolymerization of the bridge structures but also the decomposition of coal units (Fig. 6, Table 4). Tetralin, hydrogen donor solvent, acted to stabilize the produced coal-fragment radicals and to hydrogenate the aromatic rings when its concentration was above 25% (Fig. 7, Table 4).

† Liquefaction Reaction of Coal by Hydrogen-Donating Aromatic Solvents. V.