HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	北海道炭の含酸素基に関する研究
Author(s)	武谷, 愿; 伊藤, 光臣; 牧野, 和夫; 横山, 晋
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 113-128
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/40757
Type	bulletin (article)
File Information	35_113-128.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道炭の含酸素基に関する研究

武谷　愿　伊藤光臣
牧野和夫　横山　晋

A Study on the Oxygen Containing Groups in Japanese Coals

Gen TAKEYA, Mitsuomi ITOH, Kazuo MAKINO
and Susumu YOKOYAMA

Abstract

The application of Lambert-Beer's law was investigated with respect to the quantitative treatment with the potassium bromide technique in the infrared spectra of coal. In regards to acetylated Japanese coals of different ranks a linear relationship was obtained between the content of the acetyl group (corresponding to the hydroxyl group in the parent coals) and K (optical density/gr. of acetylated coal sample in disk) of the carbonyl band of acetylated coals at 1770 cm^{-1}.

Three methods for the determination of hydroxyl group in coal were examined, and the estimation of contents of oxygen containing groups were carried out on Japanese coal of different ranks (C: 60—84% d.a.f.). As the means of measurement on the hydroxyl group, acetylation method by acetic anhydride in pyridine solvent was used. On the reaction of $(CH_3COO)_2$ Ba→$2CH_3$ COOH, which is the reaction following hydrolysis by barium hydroxide of acetylated coal, a new method using ion exchange resin was adopted. Satisfactory results were obtained avoiding the complicated treatment required in Blom's method[15].

The carbonyl group and carboxyl group in coal were estimated according to the oximation method and ion exchange method with barium acetate respectively. The contents of the oxygen containing groups in 9—12 Japanese coals of different ranks were estimated. The results compared with foreign coals are shown in Table I-1-5 and Figs. I-1-9, 10, 11.

目　次

1. 緒　言 …… 2
2. アセチル化石炭の赤外線吸収スペクトル …… 3
2·1 目　的 …… 3
2·2 実　験 …… 3
2·2·1 装置およびアセチル化石炭試料 …… 3
2·2·2 アセチル化石炭の KBr 錠剤試料調製法 …… 4

2・2・3 同一炭種について試料濃度および KBr 錠剤厚さの変化による赤外線吸収スペクトル測定 …… 4
2・2・4 各炭種アセチル化石炭の赤外線吸収スペクトル測定 …… 4
2・3 結果および考察 …… 4
2・3・1 石炭 KBr 錠剤試料の調製法および測定に対する考察 …… 4
2・3・2 同一炭種の濃度および錠剤厚さによる吸光度 …… 7
2・3・3 異なる炭種間におけるアセチル化石炭のアセチル基含量とその吸収強度との関係 …… 7
3. 北海道炭の含酸素基分布 …… 8
3・1 目 的 …… 8
3・2 実 験 …… 8
3・2・1 試 料 …… 8
3・2・2 水酸基 (OH) の定量法 …… 8
3・2・3 各炭種の水酸基定量 …… 9
3・2・4 カルボニル基 (C=O) の定量 …… 9
3・2・5 カルボキシル基 (COOH) の定量 …… 9
3・3 実験結果及び考察 …… 9
3・3・1 水酸基の定量法 …… 9
3・3・2 各含酸素基含量について …… 10
3・3・3 各含酸素基分布について外国炭との比較 …… 13

1. 緒 言

石炭質を構成する主要元素 (C, H, O) のうち，酸素は水酸基，カルボニル基，カルボキシル基 (OH, C=O, COOH) 等の活性含酸素基，およびエーテル結合などの不活性含酸素基として存在する。酸素の全含有量と結合形態別含量比は石炭化度によって異なり，石炭の構造研究の学問分野で重要な一項をなすばかりでなく，石炭の工業的利用上の特性としての化学的反応性，例えばコークス化性，水素化分解反応性などに対しても，大きな影響を与える因子である。

従って，これらの含酸素基，とくに活性含酸素基の定量に関する報文は従来から可なり多く発表[1]されている。中でも水酸基は種々の含酸素基の中で相対的に含有量が多く，特徴的な官能基として最も研究されている。その定量法も種々提案されており，それ等の間の水酸基測定結果は可なり良い一致を与えているが，石炭構造の中でカルボニル基との水素結合の解明が残されている。水酸基に次いで注目されている活性含酸素基はカルボニル基である。従来カルボニル基の定量はヒドラゾン法[2]，オキシム化反応後加水分解されるオキシムの窒素含量[15]等から測定しており，その後還元的アセチル化法等[1]が導入されているが，定量法の相違によって測定結果が異なっている。また水酸基との分子内水素結合が存在するとも言われており，現在含酸素基の中でエーテル型酸素と共に問題が多く残されている官能基である。不活性含酸素基のエーテル型酸素に関する研究[2)~4)]は，二・三あるだけで研究は殆んど進んでいない。

2. アセチル化石炭の赤外線吸収スペクトル

2·1 目　　的

石炭に赤外線分光分析を適用する際の試料調製に，KBr 錠剤法が導入されて以来，石炭構造中の特定官能基の定量的な取り扱いが次第に可能となって来た。特に芳香族 C–H，及び脂肪族 C–H 伸縮振動の吸収強度から，これらの含量比を定量分析[5),6)] することは代表的な成果の一例である。

併しこれまでに石炭化学の分野で赤外線吸収スペクトルによる定量的研究が多くなされているが[7)]，複雑な高分子構造をもつ石炭試料に Lambert-Beer の法則が適用されるか否かについて，充分に検討されているとは云えない。僅かに Friedman 等[8)] が石炭の水酸基を三メチル塩化珪素と反応させて得た三メチルシリルエーテル化石炭の赤外線吸収スペクトルについて，エーテルの $Si-(CH_3)_3$ 変角振動の吸収と水酸基含量との定量的関係を調べた研究がある。

よって著者等は本研究において水酸基をアセチル化して，そのアセチル基含量（水酸基定量値）の判っているアセチル化石炭を用い，アセチル基の吸収スペクトルに着目して，同一炭種，及び異なる炭種につき官能基の定量に対する Lambert-Beer の法則の適用性を調べた。

2·2 実　　験

2·2·1 装置およびアセチル化石炭試料

赤外分光器は日立製 EPI–2 型で，これに NaCl プリズムを用いた。

アセチル化石炭の調製には Table I–1–1 の北海道炭 12 種* を用いた。これ等の試料炭を無水酢酸—ピリジン溶液で処理して石炭中の水酸基をアセチル化し，かくして得たアセチル化石炭を，1 mm Hg の減圧下に 70°C で一昼夜以上乾燥し，アセチル化石炭試料とした（3·2·2 水酸

Table I–1–1. Analysis of sample coals

Sample coals	Proximate analysis (%)				Ultimate analysis (% d.a.f.)				
	Moisture	Ash	V.M.	F.C.	C	H	N	S	O (diff.)
Ishikari peat	11.7	5.3	46.3	36.7	60.9	6.0	1.8	0.4	30.9
Tokachi lignite	18.3	11.5	44.6	25.6	61.5	5.7	1.0	0.0	31.8
Sohya coal	16.7	14.8	38.6	29.9	70.3	5.3	1.2	0.4	22.8
Haboro coal	13.5	7.1	41.4	38.0	74.6	6.3	0.9	0.0	18.2
Sumiyoshi coal	8.1	7.3	38.8	45.8	75.5	6.1	1.2	—	17.1
Taiheiyo coal	6.3	6.1	47.1	40.5	76.7	6.4	0.7	—	16.2
Shakubetsu coal	8.2	8.7	37.4	45.7	77.6	5.8	1.9	0.6	14.1
Showa coal	5.7	15.3	51.7	27.3	79.6	6.2	1.8	0.2	12.2
Horonai coal	4.8	7.6	41.1	46.5	79.7	6.2	1.2	0.1	12.8
Bibai coal	4.3	3.8	42.4	49.5	80.7	6.0	1.7	0.1	11.4
Ohwada coal	2.8	10.1	39.4	47.7	81.4	6.2	1.1	0.1	11.2
Yubari coal	1.8	6.5	41.1	50.6	84.0	6.4	0.8	—	8.8

* 試料炭 8 種の元素分析値は長井弘氏（北工試）の提供による。

基の定量法の項参照)。

2·2·2 アセチル化石炭・KBr 錠剤試料の調製法

錠剤用 KBr 粉末(和光純薬社製,特級試薬)は電気乾燥器を用いて 110°C で 5 時間乾燥し,次いで恒温恒湿室(室温 21°C, 相対湿度 35%)内で粉砕する。200 メッシュ篩を通過させた後更に電気炉で 400°C に数時間加熱乾燥し,デシケーター中に保存して KBr 錠剤の調製に使用する。

アセチル化石炭・KBr 錠剤試料の調製は,恒温恒湿室内でアセチル化石炭試料 5〜6 mg を精確に秤取し,めのう乳鉢で 5 分間よく粉砕する。これに 600〜800 mg の KBr 粉末を加えてさらに 10 分間粉砕し,アセチル化石炭を KBr 粉末に分散混合する。次いでアセチル化石炭・KBr 混合物を一定量とり錠剤に成型する。成型条件は錠剤成型器の試料室を真空ポンプによって 5 分間 1 mm Hg 以下の減圧とし,次いで試料に全圧 8 トンの荷重を加え,更に 7 分間排気を続けて石炭・KBr 錠剤試料を調製した。

2·2·3 同一炭種のアセチル化石炭濃度および錠剤厚さの異なる KBr 錠剤試料の赤外線吸収スペクトル測定

アセチル化住吉炭の含有濃度を約 0.3, 0.7, 1.1% としたアセチル化石炭・KBr 混合物の夫々について,錠剤の厚さを 0.2〜0.6 mm の範囲で変えた錠剤試料各 4 種ずつを調製し,アセチル化石炭のエステル C=O 基の赤外線吸収スペクトル 1770 cm^{-1} における吸光度を,ベースライン法によって測定した。

2·2·4 各炭種のアセチル化石炭の赤外線吸収スペクトル測定

北海道炭 12 種のアセチル化石炭について,試料濃度 0.7〜0.9%,錠剤厚さ約 0.3 mm のアセチル化石炭・KBr 錠剤試料を調製し,エステル C=O 基の赤外線吸収スペクトル 1770cm^{-1} (草炭,十勝亜炭は 1750 cm^{-1}) における吸収強度を,ベースライン法によって測定した。

2·3 結果および考察

Fig. I-1-1 には十勝亜炭および住吉炭をアセチル化した石炭の,赤外線吸収スペクトルを例示した。アセチル化することによって,アセチルエステルの C=O 伸縮振動の吸収が 1770 cm^{-1} に(低炭化度の草炭,十勝亜炭では 1750cm^{-1} に),メチル基の吸収が 1360 cm^{-1} に,および C-O 伸縮振動の吸収が 1190 cm^{-1} に(草炭,十勝亜炭では 1220 cm^{-1} に)顕著に現われる。一方原炭に見られる 3400 cm^{-1} 附近の OH 基による幅広い吸収は,アセチル化の後吸収強度を著しく減少するが,完全には消失しない。この事実は既に Wyss 等[9),10)] によっても指摘されており,石炭中の OH 基の一部が C=O 基等と分子内水素結合を形成することにより,或いは立体障害等によって,石炭中の OH 基とアセチル化試薬との反応が阻害され,OH 基の一部がアセチル化されないことによるものと云われている[9)〜11)]。

2·3·1 石炭・KBr 錠剤試料の調製法および測定に対する考察

石炭試料の粒度は吸収スペクトルの形状,再現性に大きな影響を与える。Gordon[12)] は瀝

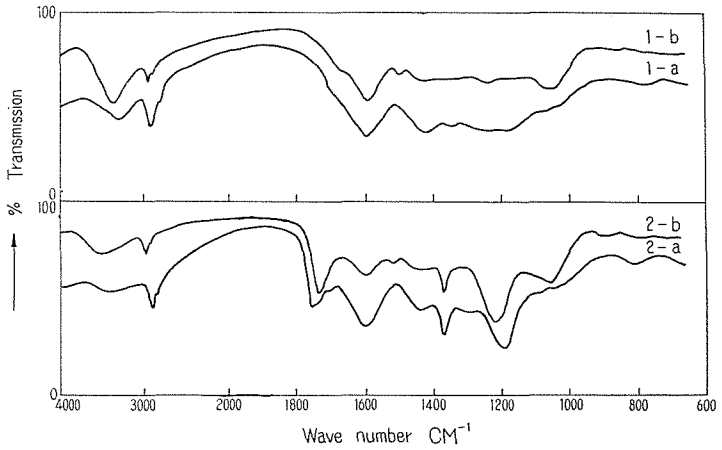

Fig. I-1-1. Infrared spectra of parent coals (1) and acetylated coals (2). 1-a: Sumiyoshi coal; 1-b: Tokachi lignite. 2-a: Acetylated Sumiyoshi coal; 2-b: Acetylated Tokachi lignite.

青炭についてはKBr粉末と共に20時間以上，褐炭でも5時間以上，粉砕分散を行なわなければ，絶えず再現性あるスペクトルが得られないと述べている。著者等は内容積約2ccの小型振盪式ボールミルによってKBr・石炭試料の粉砕，分散を試みたが，KBr試料が吸湿性を有するために容器内壁に附着し，期待した効果が充分に得られなかった。種々行なった試料調製法の中で，石炭試料5～6 mgをめのう乳鉢で最初に5分間粉砕し，次いでKBrを加えて混合物を10分間粉砕し，分散を行なうことにより，再現性のあるスペクトルが得られることがわかった。

錠剤試料中の水による吸収スペクトルへの影響は，補償光路側にKBr錠剤を装入しこれを補償した。このために錠剤調製に用いる試料炭・KBr混合物は常に一定量（約170 mg）を秤取し，成型の際に出来るだけ錠剤の厚さを一定にするようにして用いた。併し一つの錠剤の厚さは，その測定する位置により多少異なるので，これによって比吸光係数の測定に誤差が入ることが考えられる。そこでKBr錠剤中の石炭の量（m）が判かれば錠剤の面積（A）は一定であるから，錠剤の厚さ（d）の測定を必要としないでKBr錠剤重量の測定から，次式によってK（吸光度/錠剤中の試料の重量（gr））を求める方法[13]をとった。

$$\log I_0/I = k\cdot c\cdot d \qquad c = \frac{m}{A\cdot d}$$

$$\log I_0/I = k\cdot m/A = K\cdot m$$

石炭の赤外線吸収スペクトルは赤外域全般にわたる幅広い吸収（バックグラウンド）の上に重なって現われる。即ち複雑な石炭構造のために，吸収スペクトルの重複による広がり，又石炭化度が進むにしたがい，縮合多環芳香族構造に原因する電子スペクトルの影響，その石炭試料の粒子面における光の散乱等[7]の原因によってバックグラウンドが生ずる。従って異なる炭種の赤外線吸収スペクトル強度を定量比較する場合には，バックグラウンドによる影響が

Table I-1-2. Optical density of the absorption at 1770 cm^{-1} in different coal concentrations and various thicknesses of KBr disks in infrared spectra of acetylated Sumiyoshi coal

Weight of sample coal (mg)	Weight of KBr (mg)	Concentration (wt. %)	Wt. of KBr disk (mg)	Thick. of KBr disk (mm)	Wt. of sample coal in KBr disk (mg)	Optical density at 1770 cm^{-1}
3.172	880.844	0.36	86.914	0.269	0.3118	0.143
			128.100	0.381	0.4599	0.225
			141.047	0.407	0.5060	0.242
			183.518	0.515	0.6583	0.308
6.643	875.307	0.75	94.300	0.282	0.7100	0.336
			116.610	0.348	0.8780	0.421
			157.514	0.473	1.1860	0.590
			165.392	0.472	1.2450	0.604
9.458	870.595	1.08	101.938	0.315	1.0950	0.550
			156.979	0.453	1.6850	0.827
			159.583	0.475	1.7130	0.914
			196.134	0.583	2.1060	1.051

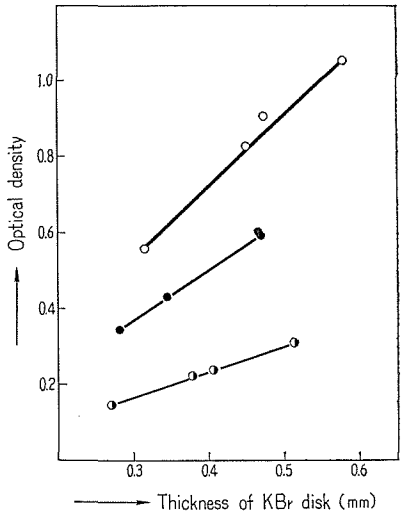

Fig. I-1-2. Relationship between thickness of KBr disks and optical densities of the absorption at 1770 cm^{-1} in infrared spectra of samples with various concentrations of acetylated Sumiyoshi coal. Concentration of acetylated Sumiyoshi coal in KBr disk: ◑ 0.36%; ● 0.75%; ○ 1.08%.

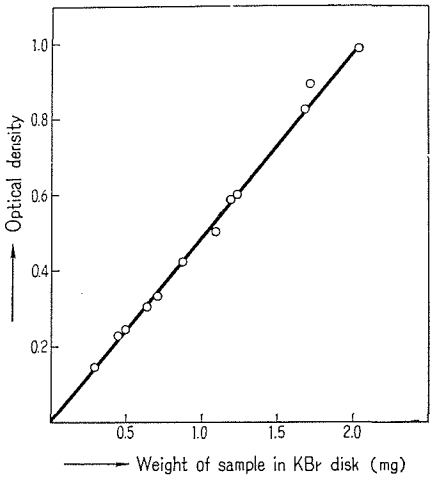

Fig. I-1-3. Relationship between optical density of the absorption at 1770 cm^{-1} in infrared spectra and weight of acetylated Sumiyoshi coal in KBr disks.

誤差となって来るので，ベースライン法によって透過率の値を求めた。

2·3·2 同一炭種の濃度及び錠剤厚さによる吸光度

錠剤中の試料濃度及び錠剤の厚さを変化させて，アセチル化住吉炭の赤外線吸収スペクトルを測定し，調製した各錠剤試料におけるアセチルエステルの C=O 基吸収スペクトルの吸光度を Table I-1-2 に掲げた。各錠剤試料濃度とも 1770 cm^{-1} における吸光度と，錠剤厚さの間には直線関係が得られる (Fig. I-1-2)。又吸光度と錠剤試料中のアセチル化住吉炭の mg 数との関係を表わしたのが Fig. I-1-3 である。これから同一石炭試料については，既述の試料調製条件で石炭試料濃度 0.3～1.1%，錠剤の厚さ 0.3～0.6 mm の範囲内においては，石炭試料濃度及び錠剤厚さと吸光度の間には比例関係が成りたつ。

2·3·3 異なる炭種間におけるアセチル化石炭のアセチル基含量とその吸収強度との関係

各種アセチル化石炭の赤外線吸収スペクルの 1770 cm^{-1} (草炭，十勝亜炭では 1750 cm^{-1}) における吸収強度と，アセチル化法によって求めた OH 基含量 (3·2·3 によって得た OH 基の値で，アセチル化石炭のアセチル基含量に対応する) との関係を示したのが Table I-1-3 および Fig. I-1-4 である。わずかのばらつきは認められるが，OH 基含量とエステル C=O 基の吸収スペクトルの吸収強度 K (吸光度/錠剤中のアセチル化石炭試料の重量 (gr)) との間には Beer の法則が可なり良く適用される。

Table I-1-3. Band intensities at 1770 cm^{-1} and 3400 cm^{-1} in *infrared spectra of acetylated coal samples*

Acetylated coal samples	IR			Percentage hydroxyl oxygen of the parent coal samples*1 (d.a.f.)
	Wt. of sample in KBr disk (mg) (d.a.f.)	K*3 at 1770 cm^{-1}	K*3 at 3400 cm^{-1}	
Ishikari peat	0.8719	912*2	209	11.5
Tokachi lignite	0.4794	850*2	201	10.6
Sohya coal	0.8600	729	126	10.1
Haboro coal	0.6540	514	40	8.4
Sumiyoshi coal	0.6263	652	117	7.3
Taiheiyo coal	0.7667	582	89	7.2
Shakubetsu coal	1.1490	576	95	7.3
Showa coal	0.6230	575	69	7.0
Horonai coal	0.7657	550	48	6.6
Bibai coal	0.8640	497	27	6.2
Ohwada coal	0.6959	459	55	5.4
Yubari coal	0.6701	344	8	3.0

*1 Results by acetylation method (see 3·2·2).
*2 K at 1750 cm^{-1}.
*3 K=Optical density/gr. of acetylated coal sample in disk.

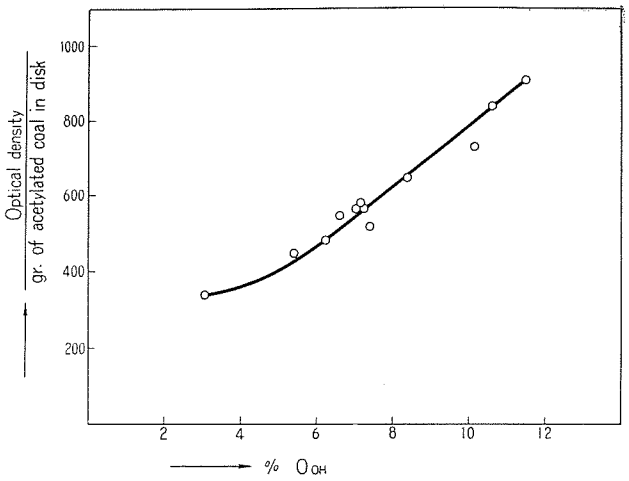

Fig. I-1-4. Relationship between band intensities of acetyl group at 1770 cm^{-1} in the infrared spectra of acetylated coal samples and contents of hydroxyl group in their parent coals.

3. 北海道炭の含酸素基分布

3·1 目　　的

外国のこの種の研究が，一般に石炭化度の高い石炭試料を対象としているのに対し，石炭化度の比較的低い C : 85% 以下の炭種が豊富な本邦炭について，石炭化度の異なる一連の代表的試料の凡ての含酸素基を定量し，その分布を調べたものは[14]ほとんど見うけられない。

著者等は従来行なわれているアセチル化法による水酸基の定量について，その操作及び定量結果を検討し，アセチル化石炭の加水分解後 $(CH_3COO)_2Ba \longrightarrow 2CH_3COOH$ の操作に新たにイオン交換樹脂を用いる方法を導入して良好なる結果を得た。更に石炭化度の異なる C : 60.9～84.0% の北海道炭 9～12 種について水酸基，カルボニル基，カルボキシル基にわたる酸素の分布を調べて，外国炭との比較を行なった。

3·2 実　　験

3·2·1 試　　料

石炭試料として草炭 (C : 60.9%) より粘結性瀝青炭 (C : 84.0%) にいたる北海道炭 9～12 種を用い，Table I-1-1 にそれらの分析値を示した。分析試料は石炭を 200 メッシュ以下に粉砕し五酸化燐を乾燥剤として 70°C，減圧下 5 mm Hg で 24 時間乾燥したものを用いた。

3·2·2 水酸基 (OH) の定量法

試料炭約 700 mg を精確に秤取し，ピリジン 20 cc と無水酢酸 10 cc の混合溶液 30 cc に懸濁させ，塩化カルシュウム防湿管付き還流冷却器を付けて，水浴上 100°C で 15 時間アセチル化反応を行なわしめる。反応終了後，アセチル化内容物を冷却しながら 100 cc の蒸留水を加え

て，先ず過剰の無水酢酸を分解し，内容物からアセチル化石炭を濾過分離する。これを洗滌液に酢酸酸性が認められなくなるまで充分に水洗する。次いで水酸化バリウム 2 g を蒸留水 20 cc に溶かした溶液中に，アセチル化石炭を懸濁して，水浴上 100°C で 5 時間反応させ，アセチル基の加水分解を行なう。反応内容物を過濾，水洗し，濾液及び洗液を合わせて次の三種の方法を適用し，石炭中の水酸基含量定量法としての優劣を比較した。

a. 過剰無水酢酸定量法： Brown 等[9] の採用した方法で，石炭を無水酢酸でアセチル化した後，過剰の無水酢酸を水で分解し，N/10・NaOH 標準液で滴定定量する。

b. 燐酸酸性水蒸気蒸留による方法： Blom 等[15] の方法をそのまま適用した。即ちアセチル化石炭の加水分解後，濾過，濾液に燐酸 2 cc を加えて水蒸気蒸留を行なう。留出した酢酸水溶液を N/10・NaOH 標準溶液で滴定する。留出液が一定以上の N/10・NaOH 溶液を消費しなくなるまで，50 cc の蒸留水を加えて水蒸気蒸留を繰返えす。

c. イオン交換樹脂を用いる方法： アセチル化石炭の加水分解から得た酢酸バリウム濾液を，強酸型陽イオン交換樹脂アンバライト IR-120 のカラム中に流下させて酢酸を遊離させ，更に酢酸酸性が認められなくなるまで蒸留水によるカラム洗滌を繰返えす。流出液を合わせてフェノールフタレンを指示薬として N/10・NaOH 標準液で遊離の酢酸を滴定定量する。

3・2・3 各炭種の水酸基定量

石炭化度の異なる各種北海道炭試料については，アセチル化後 c) のイオン交換樹脂を用いる方法によって水酸基の定量を行なった。

3・2・4 カルボニル基 (C=O) の定量

石炭試料約 700 mg を精秤し，ピリジン 10 cc 中に塩酸ヒドロキシルアミン 1 g を溶かした溶液に懸濁させ，防湿管付き還流冷却器をつけて，水浴上に 100°C で 24 時間反応を行なわしめる。反応終了後 3N・塩酸 50 cc を加えて濾過，水洗，乾燥後秤量する。得られたオキシム化石炭の一部をとり，デューマ法によって窒素を測定し，原炭よりも増加した窒素量によってカルボニル基を定量する。

3・2・5 カルボキシル基 (COOH) の定量

Bhaumik 等[16] の方法を一部改良して行なった。石炭試料約 200 mg を精秤し，これを 2N・酢酸バリウム 10 cc に懸濁させ，水浴上 100°C で 2 時間反応を行なわしめる。反応後内容物を濾過水洗し，濾液中に遊離された酢酸をフェノールフタレンを指示薬として N/10・NaOH 標準液で滴定する。同じく 2N・酢酸バリウムのブランク値を補正してカルボキシル基含量とする。

3・3 実験結果及び考察

3・3・1 水酸基の定量法

住吉炭 (C : 75.5%) のアセチル化反応においては，水浴上 100°C で反応時間を種々変化させて得られるアセチル基含量は，13 時間以上でほぼ一定値を示した (Table I-1-4)。夕張炭 (C : 84.0%) についても 13 時間以上で一定値を与える結果を得ることが出来た。したがってアセ

チル化反応時間は15時間として行なうことにした。又アセチル化石炭の水酸化バリウム水溶液による加水分解反応は，100°C 水浴上5時間反応を行なうことにより，ほぼ完全に進行することを，赤外線吸収スペクトルによって確認した。

水酸基定量方法について，アセチル化反応後 a) アセチル化後の過剰無水酢酸定量法，アセチル化石炭のエステル加水分解後に，$(CH_3COO)_2Ba \rightarrow 2CH_3COOH$ の操作として，b) 加水分解濾液を燐酸酸性水蒸気蒸留による方法，及び著者等の新たな方法として，c) イオン交換樹脂を用いる方法の三つについて比較検討を行なった。

Table I-1-4. Values of the hydroxyl group determined by varying the time of acetylation in Sumiyoshi coal samples

Time of acetylation (hr)	Titration of unreacted acetic anhydride[9]			Titration of acetic acid, distilled under acid medium[15]			Method using ion exchange resin		
	1	2	average	1	2	average	1	2	average
2	6.5	6.8	6.6	6.2	6.0	6.1	7.3	7.3	7.3
4	6.8	7.1	6.9	6.8	6.7	6.8	7.4	7.5	7.4
6	9.5	8.8	9.2	7.6	7.2	7.4	7.8	7.6	7.7
8	10.3	11.1	10.7	7.7	7.5	7.6	7.6	7.4	7.5
13	12.5	12.8	12.6	8.2	8.1	8.2	7.7	7.9	7.8
15	12.1	13.6	12.9	8.2	8.2	8.2	7.8	7.9	7.8
32	—	—	—	—	—	—	8.0	8.0	8.0

Table I-1-4 は住吉炭についてアセチル化時間を変えて，それぞれにつき同じ操作を二回繰返えして得た水酸基の測定値を示したものである。過剰無水酢酸定量法による測定値が他の二つの方法に比べて反応時間が長くなると過大な値を示している。これはアセチル化反応に長時間を要する結果，無水酢酸の一部が揮散するためと考えられる。燐酸酸性水蒸気蒸留による方法は操作として水蒸気蒸留，及び滴定を何回か繰返えして行なうので非常に繁雑となり，したがって定量操作に基づく誤差の原因も増す。これに対してイオン交換樹脂を用いる方法は，加水分解濾液を陽イオン交換樹脂カラム層に流下させる簡単な操作ですみ，したがって加水分解後の操作に起因する誤差が大幅に減じ優れた再現性が得られる。

3・3・2 各含酸素基の含有量について

北海道炭12種についての水酸基含量の測定結果を Table I-1-5 の1欄に示す。Fig. I-1-5 は C% に対する水酸基酸素含量を図示したものである。O_{OH}% は原炭の C% が増加するにつれて，石狩草炭の11.5% より次第に減少して夕張炭では3.0% となる。又石炭を構成する全酸素に対する O_{OH} の割合は，原炭の C% の増加により漸次増加し C 80% の石炭で最大の57% をしめ，これ以上の C% の石炭では，$O_{OH}/O_{tot.}$% は急激に減少することが判った。

化学的定量法による石炭中の水酸基測定値に関しては真の値を示すかどうかについて種々論議がなされている[1),8),11)]。著者等もアセチル化石炭の赤外線吸収スペクトルについて，3400

cm^{-1} 近辺の水酸基吸収が著しく減少するが完全には消失しないことを認めた (Table I-1-3)。この吸収は水分等の影響等も考えなければならないが，石炭中の水酸基の一部が水素結合又は立体障害によりアセチル化されないことによるものと一応推測してみた。

Table I-1-5. Distribution of functional oxygen containing groups in coal. (percentage, d.a.f. basis)

Sample coals	OH		C=O		COOH		C-O-C etc. (diff.)	
	O_{OH}	$O_{OH}/O_{tot.}$ %	$O_{C=O}$	$O_{C=O}/O_{tot.}$ %	O_{COOH}	$O_{COOH}/O_{tot.}$ %	$O_{C-O-C\ etc.}$	$O_{C-O-C\ etc.}/O_{tot.}$ %
Ishikari peat	11.5	37.0	2.7	8.7	4.6	14.7	12.2	39.6
Tokachi lignite	10.6	33.2	—	—	—	—	—	—
Sohya coal	10.1	44.3	3.7	15.8	2.6	11.4	6.4	28.5
Haboro coal	8.4	45.0	3.6	19.5	1.7	9.2	4.5	25.4
Sumiyoshi coal	7.3	42.8	3.6	21.2	1.1	6.3	5.1	29.7
Taiheiyo coal	7.2	44.0	2.4	15.3	1.0	6.4	5.7	34.3
Shakubetsu coal	7.3	51.6	2.4	16.3	0.8	5.0	3.7	27.1
Showa coal	7.0	57.0	2.1	16.5	0.2	2.0	2.9	24.5
Horonai coal	6.6	51.4	—	—	—	—	—	—
Bibai coal	6.2	54.4	2.2	18.5	0	0	3.0	27.1
Ohwada coal	5.4	47.3	—	—	—	—	—	—
Yubari coal	3.0	33.9	1.3	14.7	0	0	4.5	51.4

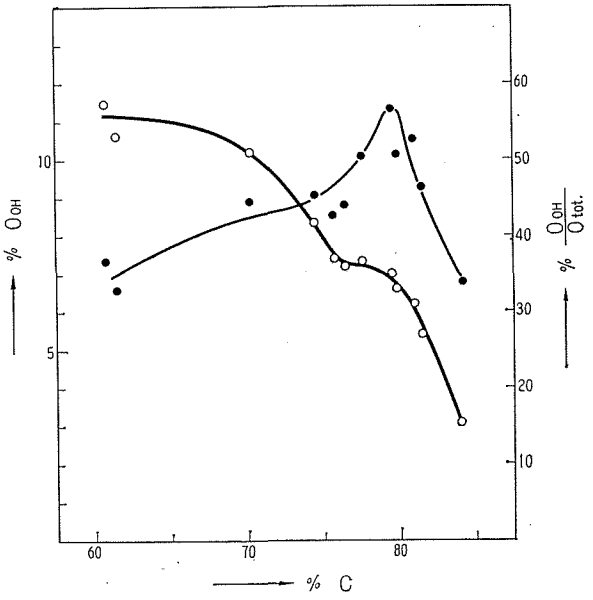

Fig. I-1-5. Relationship between hydroxyl-oxygen and carbon content of coals.
○ % O_{OH} ; ● % $O_{OH}/O_{tot.}$

しかし著者等は引続き重水を用いて，石炭中の活性水素であるOH，COOH基の重水素交換反応を行ない，その赤外線吸収スペクトル及び重水素置換含量の測定結果から，アセチル化法によって得た水酸基の定量結果は，石炭中の全水酸基含量にほぼ近い値をえると云う結論を得ることが出来た[17]。同様な結果が極く最近 Blom 等[1]によっても水酸基の重水素交換反応の結果より得られていることが判った。

カルボニル基の定量方法としてはフェニルヒドラゾンによる方法[2]，オキシム化後硫酸アセトンにより加水分解されるオキシムをもってカルボニル基含量とする方法[15]等があるが今なお各活性含酸素基中，定量方法に問題が多くのこされている。Blom 等[1]はオキシム化反応後，原炭からの窒素の増加量でもってカルボニル基含量とした結果は，塩化チタンによるカルボニル基還元法より得た測定結果と良い一致を得ることを指摘し，オキシム化後加水分解し得るオキシムをカルボニル基含量値とするのは過少な測定結果を与えると述べている。著者等はカルボニル基含量をオキシム化された量として定量を行ない，その定量結果を Table I-1-5 の2欄に，また原炭の C% の変化とカルボニル基含量との関係を Fig. I-1-6 に示した。原炭の C：61～84% の範囲内で，カルボニル基酸素は 3.7～1.3% を示し，且つ原炭の C% が 75 以上から急激に減少している。全酸素に対するカルボニル基酸素の割合は，C 75% の石炭までは増加し，それ以上

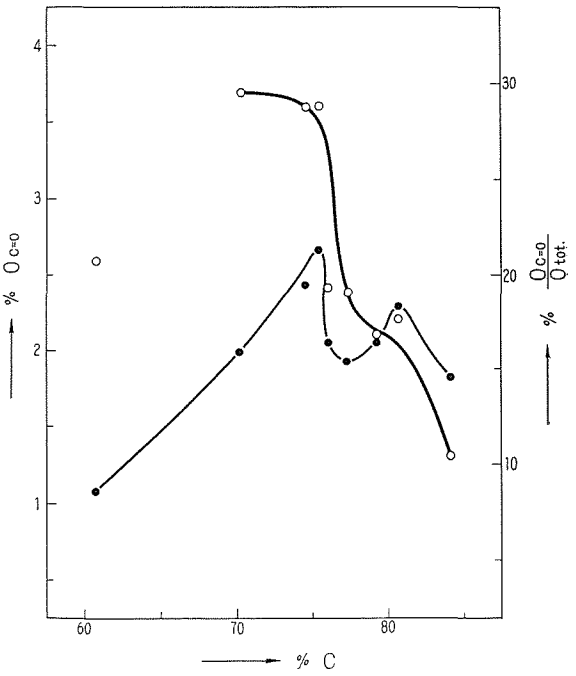

Fig. I-1-6. Relationship between carbonyl-oxygen and carbon content of coals.
○ % $O_{C=O}$; ● % $O_{C=O}/O_{tot.}$

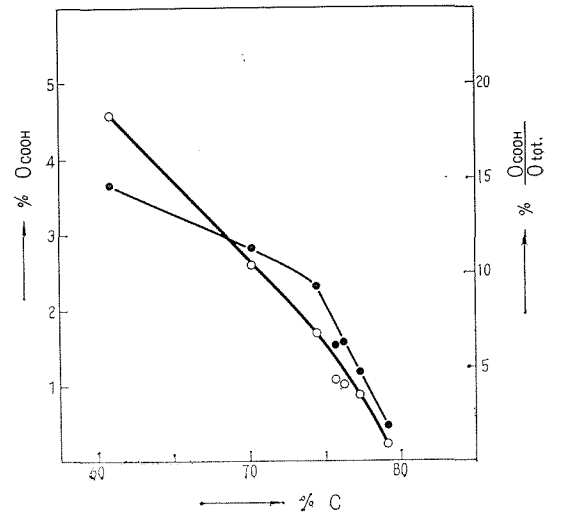

Fig. I-1-7. Relationship between carboxyl-oxygen and carbon content of coals.
○ % O_{COOH} ; ● % $O_{COOH}/O_{tot.}$

ではC 80% で再び大きくなるが全般に下る傾向にある。

カルボキシル基については，同様に Table I-1-5 の3欄および Fig. I-1-7 に示した。石炭化度の増加と共に減少するのは水酸基，カルボニル基と同様であるが，C 80% 以上の石炭では存在しない。また全酸素に対するカルボキシル基酸素は水酸基，カルボニル基と異なり，石炭のC% とともに減少の一途をたどる。

水酸基，カルボニル基，カルボキシル基などの活性含酸素基以外の酸素を，エーテル結合その他の不活性含酸素基として Table I-1-5 最後の欄と Fig. I-1-8 に示した。C 80% の石炭まで減少を示すのは他の活性含酸素基と同様であるが，それ以上の C% の石炭ではむしろ増加の傾向がみられる。エーテル結合その他の不活性含酸素基は試薬との反応性に乏しいため，直接定量法ではほとんど検討[3),4)] されていない。Ihnatowicz[2),1)] は石炭をアルコール性水酸化カリで処理して水酸基，カルボキシル基の増加を認めている。著者等は水酸化バリウム加水分解を行なった石炭試料と原炭についての赤外線吸収スペクトル，および化学的定量法による活性含酸素基 (OH, C=O, COOH) の測定結果の比較から，不活性含酸素基のエステル，またはラクトン構造の加水分解によると考えられる水酸基，カルボキシル基の増加を認めた。その詳細はおって別報にて報告する。

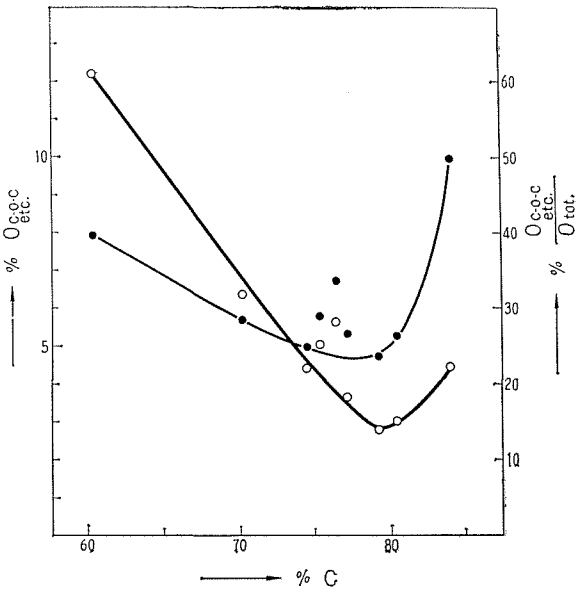

Fig. I-1-8. Relationship between unreactive oxygen and carbon content of coals.
○ % $O_{C\text{-}O\text{-}C\ etc.}$; ● % $O_{C\text{-}O\text{-}C\ etc.}/O_{tot.}$

3·3·3 各含酸素基分布について外国炭との比較

石炭化度の異なる外国炭の各含酸素基の含量については多くの報告[1)] がある。本研究の結果から水酸基含量について本邦炭と外国炭とを比較したのが Fig. I-1-9 である。C 75% 以上の石炭では，C% の増大に対応して減少する水酸基含量の変化は，定量方法が同一でないにも拘わらず非常に良い一致を示している。C 75% 以下の石炭では，日本炭と外国炭との相違が認められる。

Fig. I-1-10 は C% の異なる本邦炭および外国炭について，定量方法の異なるカルボニル基含量の測定結果である。カルボニル基の測定値には著しい相違が認められる。これは水酸基測定結果に良い一致が見られたことから考えると，炭種の相違に起因するよりは，むしろ定量方法の相違によるものと考えられる。著者等の本邦炭のカルボニル基含量の値が Blom 等[15)]

の結果より Ihnatowicz[2),1)] の測定値に近いのは，定量法としてオキシム化による窒素増加から求める方法を採用したためであろう。

著者等の本邦炭のカルボキシル基については，C% に対応する含量，および C 80% 以上の

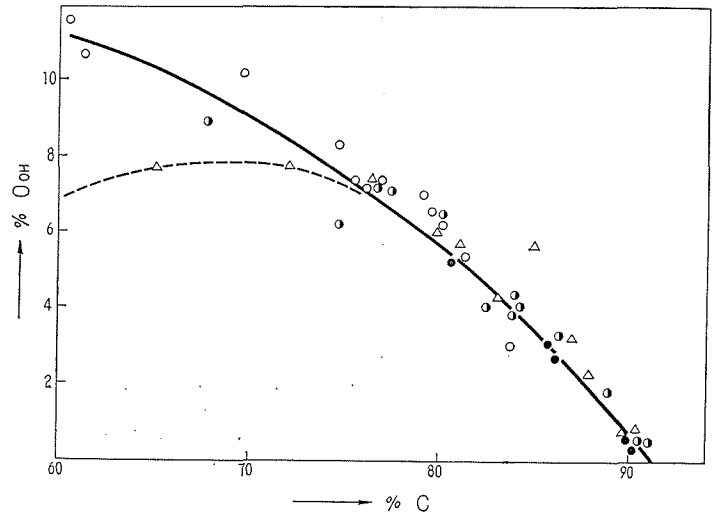

Fig. I-1-9. Japanese coals compared with foreign coals with respect to hydroxyl group content. ○ The authors' results on Japanese coals; ● HAMMACK et al.[18)], T.M.S-ether formation; ◑ FRIEDMAN et al.[8)], T.M.S-ether formation; △ BLOM et al.[15)], acetylation.

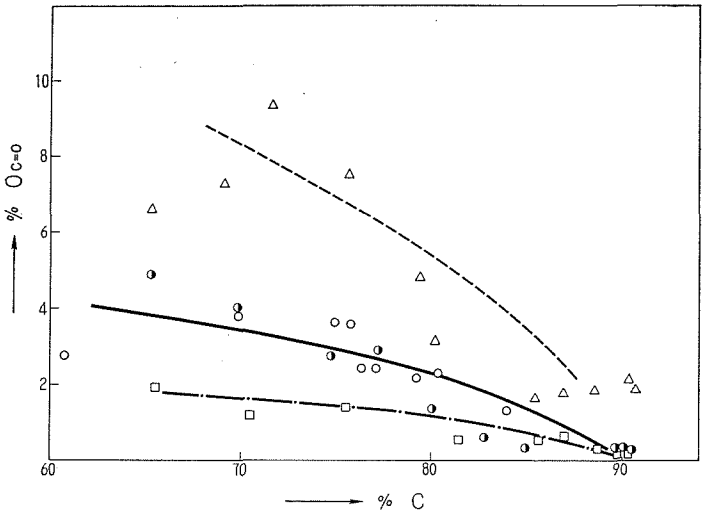

Fig. I-1-10. Japanese coals compared with foreign coals with respect to carbonyl group content. ○ The authors' results on Japanese coals, total hydroxylamine uptake; ◑ IHNATOWICZ[2)], reaction with phenylhydrazine; □ BLOM et al.[15)], oximation and consecutive hydrolysis; △ BLOM et al.[1)].

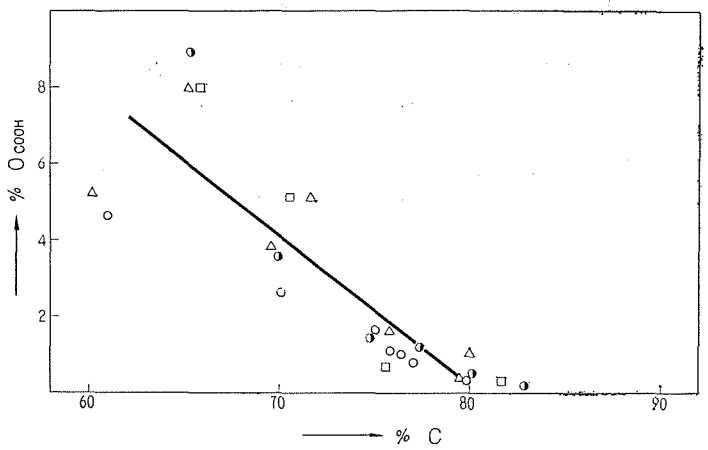

Fig. I-1-11 Japanese coals compared with foreign coals with respect to carboxyl group content. ○ The authors' results on Japanese coals; △ BLOM et al.[1]; ◑ IHNATOWICZ[2]; □ BLOM et al.[15].

石炭でカルボキシル基が存在しないことなど，外国炭と同様である (Fig. I-1-11)。

またエーテルその他の不活性含酸素基は，直接的な測定結果ではないが，C 80% 迄は次第に減少し，それ以上では増加する傾向を示している。これに対して外国炭では，研究者によってC% の増加と共にエーテル型酸素が一方的に減少する結果[15]，或はC 80% までは略一定含量を示し，それ以上では増加した後再びC% と共に減少するという結果[2),15)] などがあり，著者等の得たエーテル型酸素の増減の傾向とは異なっている。また最近の Blom 等[1] の研究によれば活性含酸素基 OH, C=O, COOH 基酸素の合計が，元素分析より得た酸素含量と略一致することから，不活性含酸素基の存在を疑問としている。

著者等は含酸素基の中で，未だ問題の多いカルボニル基，およびエーテル型酸素についての研究を続行中で，現在エーテル型酸素について直接定量の可能性を調べる実験を進めている。

(日本化学会第 13 年会 (1960), 同第 14 年会 (1961). 講演発表)

文　　献

1) D. W. van Krevelen: "Coal", Elsevier, Amsterdam (1961), pp. 160-176.
2) M. Ihnatowicz: Prace Glownego Inst. G'ornictwa, Komun., 125 (1952).
3) A. Halleux and H. de Greef: Fuel, **42**, 185 (1963).
4) J. N. Bhaumik, A. K. Mukherjee, P. N. Mukherjee and A. Lahiri: Fuel, **41**, 443 (1962).
5) J. K. Brown: J. Chem. Soc., (1955), 744.
6) H. Tschamler and E. de Ruiter: Brennstoff-Chem., **43**, 16 (1962).
7) D. W. van Krevelen: "Coal", Elsevier, Amsterdam (1961), pp. 363-371.
8) S. Friedman, M. L. Kaufman, W. A. Steiner and I. Wender: Fuel, **40**, 33 (1961).
9) J. K. Brown and W. F. Wyss: Chem. and Industry, 1118 (1955).
10) W. F. Wyss: Chem. and Industry, 1095 (1956).
11) A. Halleux, S. Delavarenne and H. Tschamler: Fuel, **38**, 283 (1959).

12) R. R. Gordon, W. N. Adams, G. J. Pitt and G. H. Watson: Nature, **174** (1954), 1098.
13) 日本化学会編: 実験化学講座, **1**, pp 397.
14) 本田英昌, 山川敏雄: 未発表 (馬場有政等: 石炭化学工業, pp 68-69).
15) L. Blom, L. Edelhausen, D. W. van Krevelen: Fuel, **38** (1959) 537.
16) J. N. Bhaumik, P. N. Mukherjee, A. Lahiri: Fuel, **38** (1959) 211.
17) 横山晋, 牧野和夫, 伊藤光臣, 武谷愿: 日本化学会第15年会講演発表 (1962).
18) E. S. Hammack, H. G. Davis and F. B. Brown: Paper pres. at 3rd Intern. Conf. on Coal Science, Valkenburg, 1959.