



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	石炭及び乾留炭のピリジン抽出物に関する研究
Author(s)	武谷, 愿; Takeya, Gen; 久郷, 昌夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 17, 57-85
Issue Date	1957-12-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40619">https://hdl.handle.net/2115/40619</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	17_57-86.pdf



# 石炭及び乾留炭のピリジン 抽出物に関する研究

武 谷 憲  
久 郷 昌 夫

(昭和32年9月30日受理)

## Pyridine-Extracts of Coal and Carbonized Coal

Gen TAKEYA  
Masao KUGO

### Abstract

Dry powdered coals and carbonized coals passing through 200 mesh were extracted with pyridine in a large Soxhlet apparatus. The extract was re-extracted with pyridine-water mixtures to obtain narrow fractions of which molecular weights were measured by Rast method using catechol.

Some discussins concerning the caking of coal are described from distribution curves of molecular weight based on the yield of fractions and some results from the elementary analyses of extracts. On Yubari Coal having the highest fluidity during the plastic state among sample coals, there is a progressive increasing of molecular weight which is especially remarkable on the heated coal up to the plastic state. Beside, the position of extract on the H/C—O/C diagram is very near to that of raw coal in comparison with those of other coals. It would, thence, be a reasonable idea that the difference of molecular weight between the extract and residue of Yubari Coal is of progressive continuity, which is of the more lack on the higher and lower rank coal than this coal.

According to the idea mentioned above, it is considered that this continuity has an important relation to developing of the plastic state due to the large amount of dispersing humin during the plastic state.

## I. 石炭抽出物の分子量分布

### 1. 緒 論

石炭の粘結性の本質を解明する手段として、従来加圧ベンゼン抽出、又石炭化度と Gieseler プラストメーターによる流動度の関係<sup>1)</sup>、更に乾留炭のピリジン抽出の結果<sup>2)</sup>等を報告して来たのであるが、これらの結果からは何れも抽出物の量的問題のみを主体として論述して来ている。従つて更に深く考察を加えるためには、これに抽出物の質的問題を加味しなければならぬことは云うまでもない。

本報告においては分子量を主体として抽出物の性状を検討し、それに基づき、しかも石炭の粘結特性を勘案して、粘結の機構を追究せんとするものである。

更に本研究においては、乾留炭の抽出物についても同様に分子量分布を測定しているので石炭質の熱変質をその面から検討を加えていることにもなる。尚石炭抽出物の分子量測定に関しては沸点上昇、氷点降下法等による場合、使用する溶剤、濃度等により溶媒中で集合が起り、測定値も500~10,000の間にある事は既に知られており、又 Dryden<sup>3)</sup>が抽出物のペーパークロマトグラフによる分別物を赤外線吸収スペクトルで検討した結果では特別な差異は認められず、従つてそれらの分別部分は何れも本質的には同一なものと考えられている。従つて抽出物の精査には溶解状態において集合を極力避ける事が出来、且溶解力の大きい溶剤を用いて分子量の測定を行なう事が最も適当な方法と考えられる。石炭抽出物の性状を検討する方法として分子量分布を選んだのであるが、この実験の着手初期においては抽出物のピリヂン溶液に対し非溶媒である水を添加して行き、沈澱して来るものの量を溶液の透過光線量から光電管を用いて連続的に測定し、それより分子量の分布を自動的に簡単に測定せんと企図したのである。所が実際に実験してみると、ピリヂン溶液に水を加えて沈澱が起ると溶液の着色が稀薄となり却つて透過光線量が増大すると云う結果が現れ、溶液の濃い着色が所期の目的を不可能ならしめた。

そのためピリヂン抽出物を更にピリヂン-水混合溶剤のピリヂンと水の量比を変えたもので抽出してその各分別物について分子量を測定する方法をとるに至つた。又分子量の測定方法も粘度、沸点上昇等数種試みたが成功せず結局氷点降下法を採用することとした。

## 2. 実験方法

### 1) 抽出方法

試料炭約110gを200メッシュ以下に粉碎した後、水流ポンプによる減圧下にウォーターバス上で3時間乾燥したもの約100gを大型ソックスレー装置でピリヂン抽出を行なつた。このソックスレー装置の溶剤フラスコは1ℓで、最初にピリヂン600ccを入れて抽出を行い、相当抽出の進んだ後同じくピリヂン600ccの別のフラスコに取換えて抽出を続け、抽出液が着色しなくなつた時に終了とした。その間大体100時間で、フラスコ加熱にはオイルバスを使用しそのオイルバス温度は大体180°Cで、円筒濾紙部のピリヂンの温度は60~80°Cであり、抽出液の落下間隔時間は約20分である。抽出後、二つのフラスコの抽出液を合せて処理をした。

即ち抽出液をフラスコにとり水流ポンプで減圧(40mm)としながらオイルバス上で蒸留を行い、抽出液が糊状に近くなるまで濃縮し、それに水100cc加えて常圧蒸留し、オイルバス温度を180°Cまで高め蒸留を続け蒸発乾固する。乾固した抽出物をメノウ乳鉢で出来るだけ細く粉碎し、ビーカーに移し約10%の塩酸を150cc加え攪拌しつつ約10分間加熱した後、グラスフィルターで濾過し、抽出物を再びビーカーに移して水150ccと煮沸濾過し、約500ccの

熱湯で塩素イオンがなくなるまで抽出物を洗滌した。この抽出物を結晶皿に広げ吸引ガラス鐘をかぶせて湯浴上で水流ポンプの減圧下に加熱乾燥し、時々秤量して一定となつた時抽出物の収量とした。

以上の抽出物を 200 メッシュ以下に粉碎したものの約 2 g をピリジン—水混合溶剤で抽出を行った。

使用したピリジン—水混合溶剤は次の如くである。

混合溶剤のピリジン濃度 (%)	60	80	90	95	97.5	100
比重 $d_4^{15}$	1.0108	1.0070	0.9991	0.9924	0.9909	0.9896

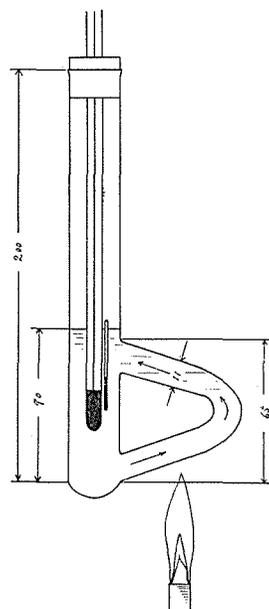
抽出操作は、試料 500 cc 試料瓶にとり、先づ 60% ピリジン混合溶剤 150 cc 加え、室温で 10 分間振盪し試料粉末と溶剤の充分なる混合浸透のため一夜放置後、振盪機上で 30 分間はげしく振盪し、グラスフィルター No. 3, 3G を用いて減圧濾過した。なおこの際 60% ピリジン溶剤 50 cc を 2 回に分けて残滓を洗い濾液に加えた。又この濾過が困難な場合は遠心分離器を用いて不溶解物と溶液を分け、溶液はピペットで吸取り、不溶解物をグラスフィルター上に洗い出し吸引濾過した。

この不溶解残滓を更に 80% ピリジン混合溶剤で同様に処理し、その抽出残滓を上にあげた各種濃度のピリジン—水混合溶剤のピリジンの濃度の大きいもので逐次同様に処理した。結局 100% のピリジンに不溶残滓も入れて 7 つの部分に分別されている。これらの抽出物の蒸発乾燥は前に述べたと同様である。尚分別の名称を 60% ピリジン溶液の抽出物を I とし、80% のもの II, 90% のもの III, 95% のもの IV, 97.5% のもの V, 100% のもの VI とし、100% ピリジンに不溶のものを VII とした。

## 2) 分子量の測定

分子量の測定は氷点降下法の中、フェノールを用いベックマン法を試みたが、抽出物が完全に溶解しなかつたので、ピロカテキンを溶媒としたラスト法を行なつた。なおピロカテキンを使用すると決定するまでに、フェノール、ピクリン酸、 $\alpha$ -ナフチルアミン、 $\beta$ -ナフトール、オキシキノリン、ピロガロール等を試用したが、その中フェノール、 $\beta$ -ナフトールは抽出物の溶解度が不完全であり、ピクリン酸、 $\alpha$ -ナフチルアミンは着色しているので溶解点の識別困難であり、ピロガロール、オキシキノリンは純度の高いものを入手する事が困難であつた。

ピロカテキンを内径 5 mm, 長さ 40 mm の試験管に 0.1~0.3 g



第1図 融点測定装置

正確に秤量して入れ、分子量既知の物質を0.005~0.01 g 加え、試験管上部をガスバーナーで融封し、これを加熱して完全に溶解せしめた後、管をヤスリで切断して毛細管に溶解物を取り、この毛細管を第1図に示す如きb字型硫酸浴中に入れられた1/10°C 目盛の水銀温度計の水銀部に白金線で縛りつけて加温し、融点附近では殊に除々に温度を上昇せしめ、毛細管の物質が完全に透明になった温度を融点とする方法である。純溶媒のピロカテキンの融点も測定し、その温度差  $\Delta t$  から常法通りの次の式を用いて氷点降下恒数  $K$  の値を算出した。

$$M = \frac{K1000 \cdot S}{L \Delta t}$$

S: 測定する物質の量 (g)

L: 溶媒の量 (g)

K: 氷点降下恒数

M: 分子量

フェノールフタレン、カンファー等で測定した結果を第1表に示す。

第1表 ピロカテキンの氷点降下恒数

メルク製 M.P. 104.2°C			日本理化学薬品製のものを温水で再結晶したもの M.P. 104.0°C		
フェノールフタレン			カンファー		
溶質 量 (g)	温度降 下 ( $\Delta t$ )	恒 数 (K)	溶質 量 (g)	温度降 下 ( $\Delta t$ )	恒 数 (K)
1.66	0.8	15.3	1.66	1.6	14.5
2.70	1.2	13.6			
4.00	1.2	11.3	3.70	3.6	14.4
5.00	1.9	12.2	5.00	3.2	9.2
6.60	2.7	14.2	7.00	5.0	10.7
10.00	3.6	11.4	10.00	4.9	7.5
平均値		13.0			11.3

以上の結果より  $K$  を 12 としてピロカテキンを使用する事とし、測定の場合の溶質溶媒比を重量で 1:15 とすることとした。

分子量既知のものに対して行なつた結果は第2表の通りである。

第2表 分子量の測定結果

試料	フェノール フタレン	カンファー	安息香酸	フェノール	ピクリン酸
分子量	318	152	122	95	229
測定値	318	192	195	139	256

即ち石炭抽出物の分子量の測定方法として、殊に分別部分毎の分子量からの分子量分布の概要を知る方法としては有効なものと判断した。

抽出物に対する測定方法は大体前に述べたと同様で、ピロカテキン 0.3 g, 抽出物 0.02 g を正確に秤量して小型試験管 (5×40 mm) 中にとり上部を融封した後加熱し、振盪することによつて溶解物が鮮明な膜となつて管壁を流れるまで完全に溶解させ、冷却後微粉細して毛細管中にとり、前記の方法により融点を測定した。融点の決定は測定物質が黒色であるため判別が困難であるので、先づ抽出物は毛細管に軽くつめる。溶融の開始と共に毛細管壁が濡れ始め、最後に溶融物の上部が流れ落ちて一層になるその時の温度をもつて溶融点とし、3~4回の平均値をもつて測定値とした。

### 3) 実験結果と考察

使用した石炭の分析結果は第3表である。

第3表 試料炭の分析結果

試料炭名	工業分析値 (%)			元素分析値				
	水分	灰分	揮発分	C (%)	H (%)	O+N+S (%)	H/C	O/C
米 国 炭	2.10	6.06	21.24	92.19	4.85	2.96	0.635	0.024
イ ン ド 炭	1.55	17.89	25.68	85.01	6.19	9.40	0.875	0.083
夕 張 炭	0.72	5.92	40.72	85.67	6.16	8.16	0.861	0.072
真 谷 地 炭	1.52	7.25	41.87	84.14	6.27	9.59	0.895	0.085
芦 別 炭	2.16	5.88	44.09	84.73	6.12	9.15	0.869	0.081
赤 平 炭	2.44	6.14	39.08	82.68	6.28	11.04	0.908	0.100
角 田 炭	5.70	6.05	42.36	78.36	5.86	15.79	0.900	0.151

以上の石炭に対して行なつた抽出量並びに細分別前の抽出物の分子量、元素組成等の結果を第4表に示す。

第4表 ピリジン抽出物の量、分子量、元素組成

試料炭名	抽出物量 (%)	分子量	灰分 (%)	元素組成 (%)			H/C	O/C
				C	H	O+N+S		
米 国 炭	1.02	240	1.89	83.04	5.18	11.78	0.89	0.107
イ ン ド 炭	18.10	270	1.19	86.53	6.61	6.86	0.91	0.112
夕 張 炭	22.30	400	1.29	85.60	6.56	7.84	0.92	0.068
真 谷 地 炭	13.38	240	1.67	81.14	6.13	12.77	0.90	0.118
芦 別 炭	15.07	350	1.84	81.69	6.16	12.15	0.91	0.112
赤 平 炭	12.51	300	1.84	84.65	6.35	9.00	0.90	0.080
角 田 炭	10.12	320	1.58	84.00	5.34	10.66	0.76	0.094

抽出物、元素組成は無水、無灰ベースである。

先づ抽出量についてみると、既に報告したと同様<sup>1)</sup>、或る石炭化度の点で抽出量の最高値を示しその前後では減少すると云う結果を示している。又本実験で若干抽出物中に灰分が含まれて来ているが、これはピリジンにより石炭組成の一部が分散させられる時、その中に包括されている固有灰分の一部が同伴して来る結果と考えられる。抽出物全体としての平均分子量は270~400の値を示している。

Kiebler<sup>4)</sup>は氷点降下法においてカテコールの如き極性の強い溶媒を使用する場合、分子量が低い値を与えると述べている。即ち Asbury<sup>5)</sup>がアニリン、テトラリン、フェノールで Pittsburgh bed の Edenborn 炭 (V.M. 33.6, F.C. 57.0, 灰分 7.5, 水分 1.9%) を 225~400°C で加圧抽出を行ない、抽出物中エーテル不溶部の分子量として尖張カテコールを用いて 200~400 の値を出しており、Biggs<sup>6)</sup>は Asbury と同一の試料炭を用いて加圧ベンゼン抽出を行い、抽出物を I 冷石油エーテル可溶部、II 冷石油エーテル不溶でソックスレー装置によるエチルエーテル可溶、III エチルエーテル不溶の3部分に分けたものでは、カテコールを用いた時は II-III は同一の分子量 285 を与え、溶媒としてデフェニールを用いた時は II は 470, III は 1000 より大きい値を示した事を述べている。

この事は抽出物が溶媒中(カテコールの場合)で解重合をする事を示し、II-III の部分は化学組成的な相異を示すものでなく会合の度合が異なる事を示すものとされている。更に Biggs<sup>7)</sup>の結果では抽出残渣の水素添加後の抽出物、及び水素添加を繰返して得られる高沸点油について研究されているが、抽出物のエーテル可溶部、並びに抽出残渣を 1N HNO<sub>3</sub> で酸化し、その再生フミン酸を Howard<sup>8)</sup>の方法でカテコールを用いて分子量を測定したものでは、エーテル可溶部からのもの 193, 不溶部からのもの 217, 抽出残渣からのフミン酸 242, 石炭全体からのフミン酸には 220~250 の値が示されている。又前述の如く原炭抽出物のエーテル可溶部、不溶部がカテコールで同じく 285 を示し、デフェニールで 450, 1200~1600 の値を示したのに対し、抽出残渣を 350°C で接触的に高圧水素添加したものではエーテル可溶部はカテコールで 288, デフェニールで 486, 不溶部は 320, 1300~1600 の値を示している。又これが Biggs の抽出物、抽出残渣間には本質的な相異がないとする考え方の基礎になつた実験結果の一部であるが、兎に角カテコールを用いた場合は他の溶媒中に見られる抽出物単位体間の会合等は避けられ、比較的低い値を示す事は事実である。従つて本実験において得られた第4表に示される数値もカテコールを使用した数値としては妥当なものと考えられる。

これらの得られた抽出物の平均分子量と石炭化度の間には何等の関係も認められないが、樹脂、炭化水素等の所謂  $r_1$ ,  $r_2$  部即ち夾雑物も含む抽出物全体としてのこれらの値では関係の認められない事は当然かもしれぬ。

抽出物の元素組成をみると、原炭において H/C 値の大きい赤平、角田炭を除いては、抽出物の H/C 値が原炭のそれより高く、高石炭化度炭程その差が大きい。即ち抽出物の H/C 値間の石炭種による相異は原炭間における程大きくない事を示し、換言すれば抽出物間の質的相

異は原炭間における程大きくない事を意味している。この事は O/C 値においても明らかであり、原炭間に示される O/C 値の大きい相異は抽出物では 0.09~0.12 間に圧縮されている。殊に低揮発分の米口炭では原炭の O/C 値 0.024 が抽出物は 0.107 と大きく増大しており、非粘結角田炭では原炭の 0.151 が 0.094 と減少している。最も差の少ないのは夕張で原炭の 0.072 が抽出物で 0.068 である。

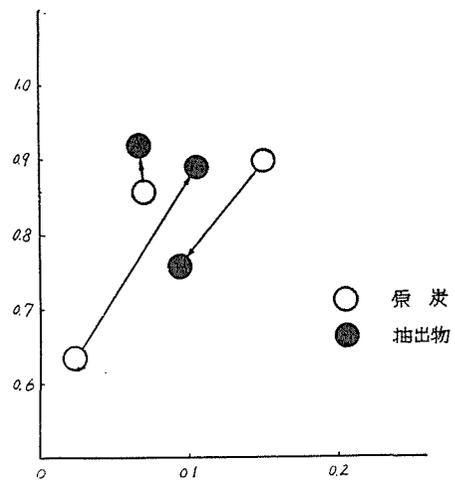
この事は極めて興味ある事実を示している。それは抽出物量は夕張炭において最大であり、炭素量と抽出物量の関係においても夕張炭程度の炭素含有量の石炭において抽出量の山が現れている。従つて既に加圧ベンゼン抽出の結果<sup>1)</sup>からも述べた如く夕張炭程度のもものでは抽出物と抽出残渣部との組成的相異は凡ての意味で大きくないと云う事である。所が石炭化度が更に進んだものでは米口炭に示される如く、抽出物中の酸素の相対的量比が原炭のそれよりずつと大きくなり、石炭化度の低いものでは角田炭に示される如く原炭より酸素割合の少ない抽出物が得られる。これらの関係は第 2 図において更に明らかに示される。即ち米口炭においては抽出物は原炭に比し芳香族環縮合が遙に少ないものであり、角田炭では抽出物の方が芳香族環縮合進んでおり、夕張炭では抽出物が原炭に比し少々水素に富むと云う事が示されている。

換言すればアメリカ炭の如き高石炭化度炭では石炭全体として芳香族環縮合が進んでおりピリジン等に抽出され得るものは原炭に比し水素に富む芳香族環縮合度の少ない小分子量のもので、且ピリジンの塩基性のためか酸素は原炭に比しずつと多いものである。

一方酸素の多い非粘結角田炭の如きものでは、抽出物は酸素が少なく、芳香族化が原炭自体より進行したものであるから、原炭は芳香族化によらない、多分その酸素含有量の多い事から、水素結合か或いは化学結合か或いは両者を主体とするか、兎に角、主として酸素による大分子的傾向を持ち、ピリジン等の溶剤中への分散に対し大きい抵抗性を持つ構造であると考えられる事が出来、米口炭の如き高石炭化度炭とはその特性を全く異にするものであると云える。

更に抽出残渣の元素組成を検討すると第 5 表と如くである。

即ち抽出物に見られるとは全く逆の傾向を呈し、芦別、赤平、角田炭等では O/C 値が著しく原炭に比し増大し、H/C 値が減少しており、米口、インド、夕張炭では差があまり認められない。



第 2 図 原炭抽出物の H/C, O/C 値

第5表 抽出残渣の元素組成

験料炭名	灰分	元 素 組 成			H/C	O/C
		C	H	C+N+S		
米 国 炭	6.79	91.73	4.88	3.39	0.638	0.027
イ ン ド 炭	19.79	82.91	6.11	10.98	0.884	0.099
夕 張 炭	7.67	84.48	6.53	8.99	0.930	0.080
真 谷 地 炭	7.61	78.68	5.66	15.66	0.864	0.155
芦 別 炭	6.33	75.85	5.64	18.51	0.892	0.183
赤 平 炭	6.77	76.59	5.42	17.99	0.849	0.176
角 田 炭	7.88	73.92	2.29	20.79	0.857	0.211

第6表 ピリジン抽出物のピリジン-水混溶剤による分別物収量

試料炭名		I	II	III	IV	V	VI	VII	合 計
米 国 炭	A	0.07	0.14	0.17	0.34	0.09	0.03	0.24	1.08
	B	6.96	13.41	16.90	33.40	9.15	1.69	18.49	100.00
イ ン ド 炭	A	0.54	2.62	1.73	1.73	0.81	0.81	8.93	17.17
	B	3.14	15.26	10.08	10.08	4.72	4.72	52.00	100.00
夕 張 炭	A	—	3.32	6.02	3.41	4.51	0.85	3.76	21.87
	B	—	15.11	27.40	15.55	20.80	3.87	17.27	100.00
真 谷 地 炭	A	2.28	2.74	2.00	0.96	0.46	0.23	3.64	12.31
	B	18.50	22.20	16.20	7.78	3.73	1.86	23.73	100.00
芦 別 炭	A	0.01	0.95	1.62	0.86	0.50	0.01	9.60	13.55
	B	0.74	7.00	10.93	6.35	3.69	0.74	70.85	100.00
赤 平 炭	A	1.32	1.22	1.63	0.68	1.25	0.41	6.17	12.68
	B	10.40	19.65	12.90	5.38	9.90	3.25	43.52	100.00
角 田 炭	A	—	1.67	1.52	1.25	0.79	0.46	3.60	9.29
	B	—	18.00	16.38	13.46	8.47	4.97	33.72	100.00

注 A: 抽出物の原炭(純炭ベース)に対する比率  
B: 全抽出物量に対する比率

以上の抽出物をピリジン-水混合溶剤にて分別した場合の収量を上げると第6表の如くなる。

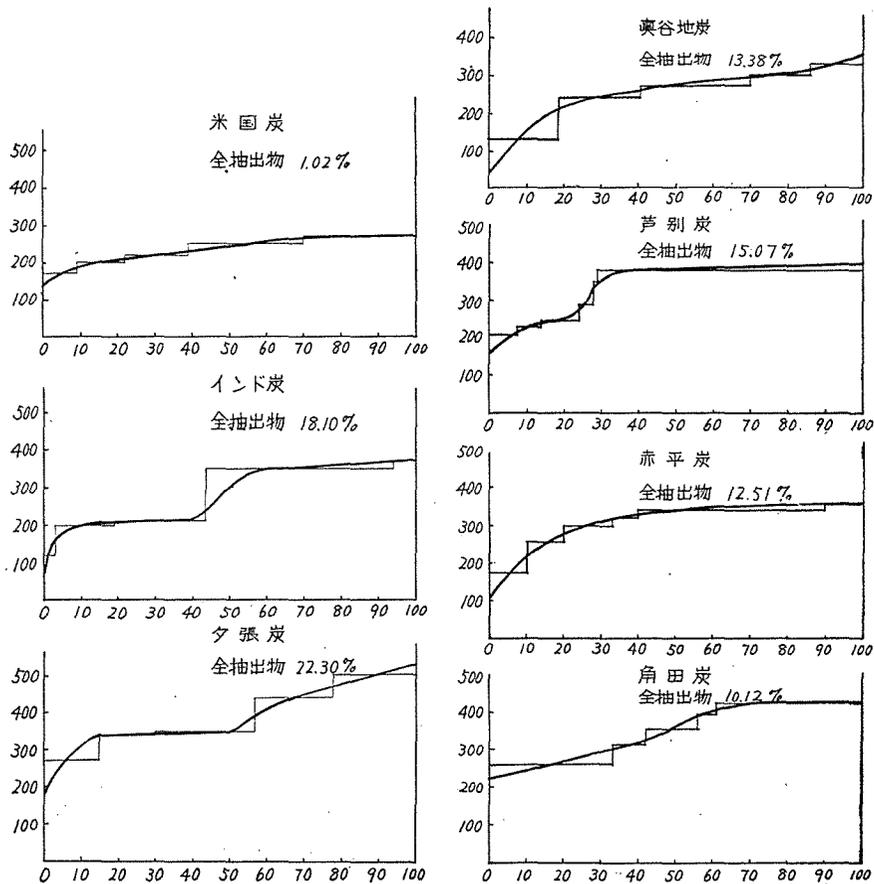
又各分別部分の分子量は第7表の通りである。この結果によれば測定した分別部分の分子量は大體IからVIIに向つて増大しているが、例外もある。

この例外は抽出の難易、即ちピリジンに対する溶解性の難易は分子量の大小による主要因子の外に極性、その他ピリジンの塩基性等に関係する従属的因子にも影響を受けるものと考えられる。

第7表 分別抽出物の分子量

試料炭	分 別 抽 出 物							平均分子量
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
米 国 炭	170	—	220	250	270	170	270	240
イ ン ド 炭	170	200	210	210	210	370	350	270
夕 張 炭	—	270	350	340	440	500	500	400
真 谷 地 炭	130	240	300	330	—	330	270	240
芦 別 炭	160	210	250	230	290	350	380	250
赤 平 炭	180	260	300	350	350	320	340	300
角 田 炭	—	270	270	320	320	400	480	320

註 平均分子量は分別前のものの実測値である。



第3図 各種炭のピリジン抽出物の分子量分布

第3図は第6, 7表の結果から、全抽出物を100%として分子量分布曲線を描いたものである。

先づ高石炭化度炭である米口炭では、分別抽出物の分子量間には大差はなく240程度のものが比較的揃っており、その全抽出量の1.02%の僅少であることから低分子量の軽質部が抽出されて来っており、非抽出部との間には分子量的にも大きい差がある事を思わしめる。殊に前に述べた如く抽出物はO/C値が原炭平均値に比し著しく高い事も、かかる少量の大きさの大体等しい低分子量組成分は非抽出部との間に質的な大きい差を持つ事を裏付けているものである。

一方夕張炭では抽出物の約10%程度の300以下のものと、35%程度の340位の比較的均一な組成と50%程度の350以上で次第に連続的に増大する分子量を持つているものからなる事が示されている。しかもこの350以上の連続的に増大する組成分は、更に引続きこの分子量の増大が非抽出部にも延長していると考えさせる。即ち夕張炭では抽出量の多い事、加圧ベンゼン抽出において述べた<sup>1)</sup>如く、抽出による粘結性の減少が極めて漸進的である事、更に前に述べた如く抽出物と非抽出物との間のH/C, O/C値には大差なく、単に抽出物は若干水素に富むのみの差である。即ち非抽出部に比し稍々脂肪族的、或いは環状脂肪族的の傾向が強いのみである事は、この曲線から感じられる分子量の連続性の延長を首肯せしめるものとする。換言するならば前報<sup>2)</sup>において実験結果から類推したこの漸進的分子量の増大の問題がここで実験的に明らかにされたものと云えよう。

非粘結角田炭の場合をみると、全体の60%程度は200附近から400附近まで漸進的に増大する分子量を持つ組成分から成るが、他の40%は420程度の略一定の大きさの組成分からなっている。つまり更に夕張炭に考えられたような非抽出部への延長は考えられない。断層的に抽出物と非抽出物との性状が異なる事が考えられ、前述のH/C, O/C値の両者間の大きい差もこれを物語っているものとする。この事は角田炭等の非粘結性に大きい原因を有しており、乾留過程においても分散フミンの増大の現れないのはこの非抽出部における前述の如き、酸素に因る強固な結合が非抽出部自体を溶剤に対しても、強い抵抗性を示す骨格構造をなしており、乾留過程においてはその多量な酸素の脱水的離脱に伴うcross linkingが更にこの骨格構造を強固ならしめる結果と考える。又この事は第3図の赤平、芦別、真谷地と粘結性(Gieseler プラストメーターにより表される流動度の如き)が増大するにつれて、抽出部の分子量の連続的増大性の傾向が強くなる事により裏付けられていると考える。又インド炭の抽出物では45%程度の200程度の分子量のものとして50%程度の370位のものの2つの部分からなり、米口炭より稍々分子量の漸進的増大の傾向が強い。この事も前報<sup>1)</sup>においてGiesler プラストメーターによる流動度と石炭化の関係から、最も高い流動度を示す抽出物と非抽出部間の分子量の連続性の大きいものより更に石炭化度が進むと抽出部はより低分子のものとなり動分子の

ものに分離して行く傾向がある事を推定したが、それがここではよく示されている。換言すればインド炭の抽出物の低分子量のものの一部がアメリカ炭程度に石炭化度の進んだものでは抽出物の全部となつていていると考える事が出来る。

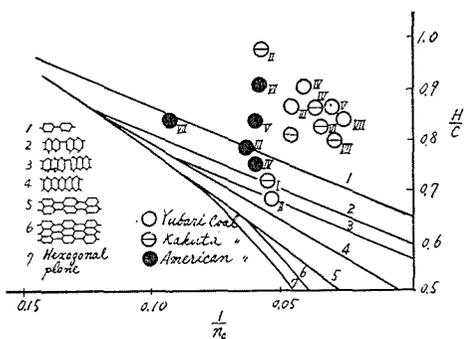
そして高石炭化度炭(米口炭)においては抽出物と非抽出物の性状の差は非抽出物の O/C 値の小さい事からも、又第2図からも明らかな如く芳香族環縮合の発達による大分子化のためであり、一方角田炭等の低石炭化度炭では非抽出部が O/C 値が高く、これも第2図から明らかな如く、非抽出部は芳香族環の発達ではなく酸素による強固な骨格構造を保有しているものと云える。

又この事はかかる低石炭化度炭を接触的に高压水素した場合に所謂液化生成物として小分子量の抽出部分が比較的容易に増大する一般的周知の常識よりも首肯されるものとする。

以上の実験において従来行なわれていない抽出物の分子量の傾向が明らかにされたものであるが、更にこれらの分別抽出物の元素組成より得られる H/C, O/C 並びに以上の測定された分子量から得られるモデル化した示性式、及び1分子中の炭素数の逆を示すと第8表の如くである。

先づ示性式をみると分子中に酸素原子が1~4含まれており、石炭種間には認め得べき関連性はない。Biggs<sup>7)</sup>は抽出物の研究で、抽出物中の安定な単位体は酸素を省略すると  $C_{19}H_{18}$  位と述べているが本実験結果も大体これに類似している。Biggs は又抽出物中の冷石油エーテル不溶部の一般的型として場合により酸素原子或いは極めて稀には窒素又は硫黄原子(これらは環の中に又は2つの核の連結位置を占めているが)を持つた炭素環の網目構造であるとしている。何れにしても酸素の存在する形としては明白でないが、何れの石炭からの抽出物も1分子中に必ず1~4個の酸素、硫黄、窒素原子の何れかが存在し、しかもこれらが相当分子構造上重要な役割を果していることが推察される。

更に第4図に第8表の H/C 値及び1分子中の炭素の逆数値から夫々の位置を書いてみたが、何れの抽出物も大半は単環連鎖構造の線1の僅か上方にあり、一方シクロパラフィンでは



第4図

値は最低で1.5であり、それよりは遙に環状化合物に近い H/C 値を示している。従つて抽出物の構造は環状構造が核となつていても左程大きい縮合環ではなく1~3程度のものに側鎖が附着した形が考えられ、なほ少量の水素化芳香族体も混合している可能性がある。

以上で抽出物の分子量分布の石炭種による相異を述べ、併せて抽出物の化学構造を元素組

成からみて大雑把に述べたが、この構造に関しては決して1つの基本単位体が存在すると考えているものではなく、唯分別した抽出物の元素組成から平均してかかる構造を推察しているのである。殊に石炭質の基本体として同一のものを相定することは夕張炭における如く抽出物の分子量が漸増しているものでは特に矛盾を感じさせる。一方角田炭、或いは米口炭の如き比較的抽出物の分子量に差がないものでも完全に同一構造のものが存在すると考える事は第8表の示性式に現われる相異からも困難で、唯比較的分子量が似ている事は確であり、その範囲内で各種の構造のものが混合していると考えた方が無理がないと思える。

第8表 分別抽出物の組成及び分子量

試料	分別物名	分子量	H/C	O/C	示性式	1/nc
アメリカ炭 抽出物	II	—	—	—	—	—
	III	220	0.789	0.086	$C_{16}H_{12}O_2$	0.062
	IV	250	0.748	0.141	$C_{17}H_{12}O_2$	0.059
	V	272	0.845	0.159	$C_{18}H_{15}O_3$	0.055
	VI	167	0.845	0.166	$C_{11}H_9O_2$	0.091
	VII	272	0.900	0.213	$C_{17}H_{15}O_3$	0.059
	インド炭 抽出物	II	177	1.180	0.058	$C_{14}H_{16}O$
III		196	0.828	0.115	$C_{15}H_{13}O_2$	0.061
IV		214	1.060	0.149	$C_{14}H_{14}O$	0.071
V		214	0.970	0.149	$C_{13}H_{14}O$	0.071
VI		374	0.840	0.147	$C_{24}H_{21}O_4$	0.042
VII		350	1.080	0.112	$C_{24}H_{25}O_3$	0.042
夕張炭抽出物		II	270	0.685	0.091	$C_{19}H_{13}O_2$
	III	353	0.866	0.133	$C_{23}H_{20}O_3$	0.043
	IV	342	0.930	0.078	$C_{24}H_{22}O^2$	0.041
	V	442	0.860	0.082	$C_{31}H_{28}O_3$	0.032
	VI	499	0.818	0.056	$C_{36}H_{30}O_2$	0.028
	VII	499	0.878	0.048	$C_{36}H_{28}O_2$	0.028
	真谷地炭 抽出物	I	133	1.288	0.197	$C_8H_{10}O_2$
II		240	1.046	0.055	$C_{17}H_{17}O$	0.059
III		300	1.011	0.076	$C_{21}H_{21}O_2$	0.048
IV		334	0.940	0.074	$C_{23}H_{22}O_2$	0.043
V		—	—	—	—	—
VI		334	0.945	0.103	$C_{16}H_{15}O_2$	0.062
VII		270	0.925	0.161	$C_{17}H_{16}O_3$	0.059
芦別炭抽出物	I	177	0.946	0.157	$C_{11}H_{10}O_2$	0.091
	II	262	1.070	0.026	$C_{19}H_{20}O_{0.5}$	0.053
	III	300	1.050	0.071	$C_{21}H_{22}O_2$	0.043
	IV	316	0.901	0.079	$C_{22}H_{20}O_2$	0.045
	V	353	0.960	0.093	$C_{23}H_{23}O_3$	0.043
	VI	315	0.930	0.045	$C_{22}H_{21}O_2$	0.046
	VII	340	0.800	0.113	$C_{22}H_{19}O_{2.5}$	0.045

試料	分別物名	分子量	H/C	O/C	示性式	1/nc
赤平炭抽出物	I	177	1.160	0.116	$C_{12}H_{12}O$	0.083
	II	262	1.001	0.072	$C_{14}H_{14}O$	0.070
	III	300	0.965	0.078	$C_{17}H_{17}O$	0.051
	IV	316	0.922	0.080	$C_{24}H_{22}O_2$	0.042
	V	350	0.910	0.078	$C_{20}H_{18}O_2$	0.050
	VI	315	0.962	0.085	$C_{24}H_{23}O_2$	0.042
	VII	340	0.840	0.171	$C_{19}H_{16}O_3$	0.053
角田炭抽出物	II	271	0.734	0.069	$C_{19}H_{14}O_2$	0.056
	III	271	0.980	0.069	$C_{19}H_{19}O$	0.056
	IV	350	0.860	0.046	$C_{26}H_{22}O$	0.038
	V	316	0.860	0.081	$C_{21}H_{19}O_2$	0.047
	VI	400	0.830	0.107	$C_{27}H_{22}O_3$	0.037
	VII	430	0.810	0.133	$C_{29}H_{23}O_4$	0.034

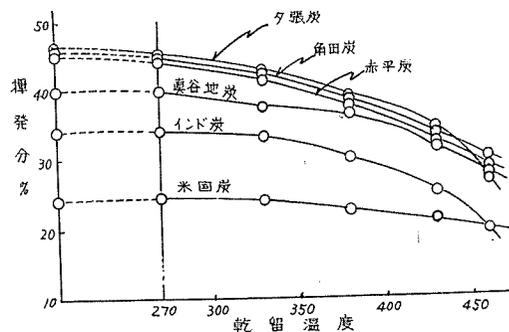
\* nc: 一分子中の炭素数

## II. 乾留炭抽出物の分子量分布

前節において原炭の抽出物について実験し、又軟化状態までの乾留過程における抽出量の変化状況については既に報告しているもので<sup>2)</sup>、本実験においてはこの乾留炭の抽出物について前と同様に分子量の分布を測定し、その質的相異を明らかにして石炭の乾留過程における熱変質の追究を試みた。

### 1. 実験方法

乾留炭の調製は、4~8メッシュに粗砕した試料炭約100gを磁製ボールとともに5ℓの廻転釜に入れ、釜内空気を $CO_2$ で充分置換した後、 $2^\circ C/min$ の加熱速度で廻転しながら加熱し、所定温度に達したら直に、加熱線の電気を切り自然放冷した。廻転釜中心部からのガス放出管は乾留中水中に先端を浸漬して外気と遮断した。実験した温度は $270^\circ$ 、 $330^\circ$ 、 $380^\circ$ 、 $430^\circ$ 、 $460^\circ C$ の5種である。試料炭は前に述べたものと同一で参考までに乾留炭の揮発分量を示すと第5図の如くである。



第5図 乾留温度と揮発分

### 2. 実験結果と考察

試料7種類に対する各乾留温度別、分子量別抽出量(純炭ベースに対する)をあげると第9表に示される如くなる。

第 9 表 乾留温度別, 分子量別抽出量

試料炭	分子量	乾 留 温 度					
		原 炭	270°C	330°C	380°C	430°C	460°C
米 国 炭	~200	0.09	0	0	3.1	0	0
	200~250	0.48	0.0	0	4.3	2.1	5.1
	250~300	0.32	0	3.8	6.9	1.7	0
	300~350	0	1.2	0	0	4.0	1.5
	350~400	0	0	2.5	0	1.1	2.2
	400~450	0	0	0	0	0	0
	450~500	0	0	0	0	0	0
	抽出量計	0.89	3.2	6.3	14.3	8.9	8.8
イ ン ド 炭	~200	3.3	0.7	0.9	0.8	0.7	0.4
	200~250	4.5	6.0	0	5.8	0	1.6
	250~300	0	2.9	3.1	1.9	12.5	1.0
	300~350	0	2.2	24.4	15.1	5.0	0.4
	350~400	10.3	13.2	0	3.6	0	0.1
	400~450	0	0	0	0	0	0.2
	450~500	0	0	0	0	14.8	0
	抽出量計	18.1	25.0	28.4	27.2	33.0	3.7
夕 張 炭	~200	0	0.5	3.3	0	0	0
	200~250	0	2.3	0	11.4	6.8	6.5
	250~300	3.4	9.8	16.8	2.4	2.3	6.2
	300~350	3.6	9.2	5.0	6.2	2.8	1.1
	350~400	6.0	0	0	0	2.4	0
	400~450	4.7	1.7	0	0	3.2	0
	450~500	4.7	0	0	0	0	0.6
	抽出量計	22.4	23.5	25.1	20.0	17.5	14.4
真 谷 地 炭	~200	2.5	3.6	5.5	8.0	2.8	3.2
	200~250	3.0	4.7	2.4	3.1	19.0	4.3
	250~300	6.2	13.5	5.5	0.3	0.6	4.0
	300~350	2.0	0	0	0	0	0
	350~400	0	0	0	0	0	0
	400~450	0	0	0	0	0	0
	抽出量計	13.7	21.8	13.4	11.4	22.4	11.5
	芦 別 炭	~200	0	0	0	0	4.3
200~250		5.4	8.8	1.7	7.3	0	0
250~300		1.3	6.1	6.7	3.9	1.2	9.0
300~350		2.1	1.5	4.0	0.9	5.8	0.7
350~400		6.4	0	8.8	6.3	1.8	0.4
400~450		0	9.8	0	0	0	0
450~500		0	0.9	0	0	0	0
抽出量計		15.2	27.1	21.2	18.4	13.1	12.3

試料炭	分子量	乾 留 温 度					
		原 炭	270°C	330°C	380°C	430°C	460°C
赤 平 炭	~200	1.3	11.2	7.5	12.0	0	0
	200~250	0	12.2	15.0	5.1	11.0	11.1
	250~300	2.9	0	0	3.5	6.4	6.1
	300~350	7.1	0	0	0	0	0
	350~400	1.2	0	0	0	0	0
	400~450	0	0	0	0	0	0
	450~500	0	0	0	0	0	0
	抽出量計	12.5	23.4	22.5	20.6	17.4	17.2
角 田 炭	~200	0	0.5	3.5	0	0.6	1.3
	200~250	0	3.3	0	0	1.1	7.4
	250~300	3.9	4.7	1.6	5.9	3.1	2.4
	300~350	0.9	3.0	7.2	1.5	2.2	0.2
	350~400	2.1	0.5	0.1	0.1	0	0
	400~450	4.4	0.1	0.3	0.4	0	0.6
	450~500	0	0	0	0	0	0
	抽出量計	11.3	12.1	12.7	7.9	7.0	11.9

第9表における各抽出量は各分子量範囲のもの値を示している。

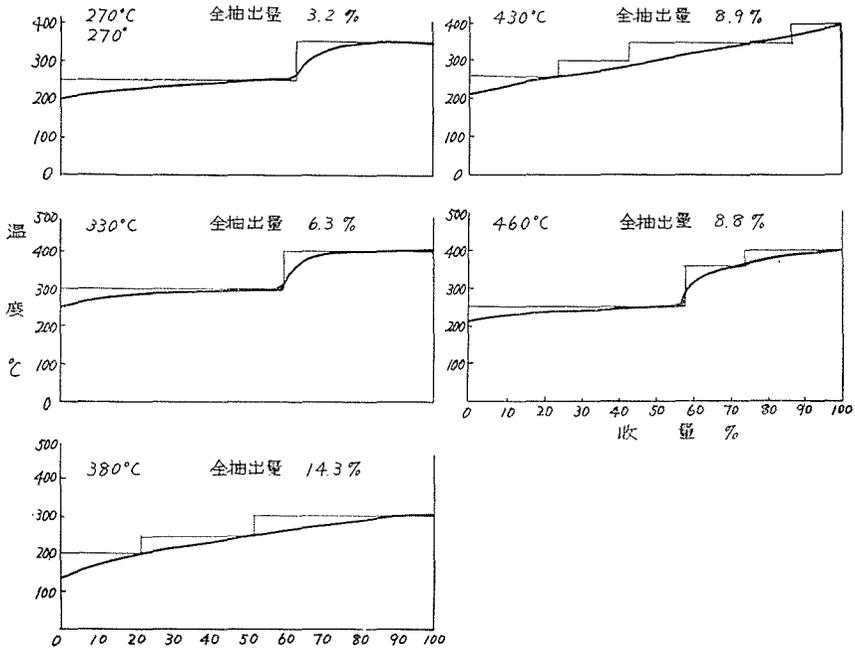
更に乾留炭の抽出物全量を100%とし、各分子量範囲のもの%を示すと第10表に示される如き値になる。

第10表 抽出物の分子量範囲と量比

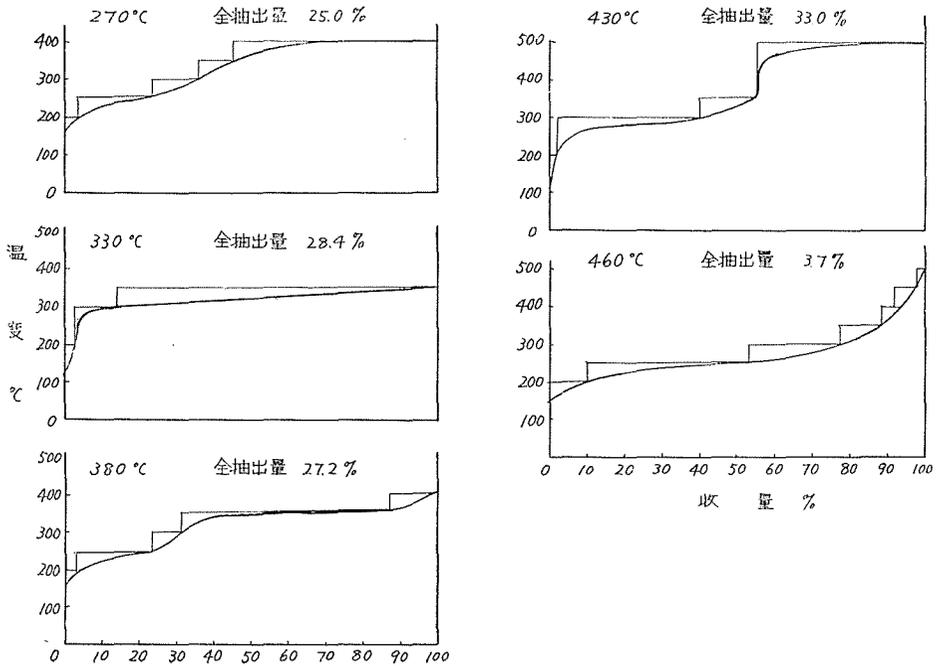
試料炭	分子量	乾 留 温 度					
		原 炭	270°C	330°C	380°C	430°C	460°C
米 国 炭	~200	9	0	0	22	0	0
	200~250	47	62	0	30	23	58
	250~300	31	0	60	48	19	0
	300~350		33	0	0	45	17
	350~400		0	40	0	13	25
	400~450		0	0	0	0	0
	450~500		0	0	0	0	0
	イ ン ド 炭	~200	18	3	3	3	2
200~250		25	21	0	21	0	43
250~300		0	12	11	7	33	25
300~350		0	9	86	55	15	11
350~400		57	55	0	13	0	3
400~450		0	0	0	0	0	6
450~500		0	0	0	0	45	0
500~		0	0	0	0	0	1

試料炭	分子量	乾 留 温 度					
		原 炭	270°C	330°C	380°C	430°C	460°C
夕 張 炭	~200	0	2	12	0	0	0
	200~250	0	9	0	56	39	45
	250~300	15	41	67	12	13	43
	300~350	16	38	20	31	16	8
	350~400	27	0	0	0	14	0
	400~450	21	7	0	0	18	0
	450~500	21	0	0	0	0	4
真 谷 地 炭	~200	19	16	41	70	12	28
	200~250	22	21	18	27	86	37
	250~300	46	63	41	2	2	35
	300~350	10	0	0	0	0	0
	350~400	0	0	0	0	0	0
	400~450	0	0	0	0	0	0
	450~500	0	0	0	0	0	0
芦 別 炭	~200	0	0	0	0	33	11
	200~250	34	32	9	39	0	0
	250~300	9	23	29	21	9	73
	300~350	13	6	19	5	44	66
	350~400	44	0	42	34	0	3
	400~450	0	36	0	0	14	0
	450~500	0	3	0	0	0	7
赤 平 炭	~200	10	48	27	58	0	0
	200~250	0	52	73	25	63	65
	250~300	23	0	0	17	37	35
	300~350	57	0	0	0	0	0
	350~400	10	0	0	0	0	0
	400~450	0	0	0	0	0	0
	450~500	0	0	0	0	0	0
角 田 炭	~200	0	4	26	0	8	0
	200~250	0	27	0	0	16	11
	250~300	34	38	13	76	44	60
	300~350	8	25	57	19	33	20
	350~400	18	3	1	1	0	2
	400~450	33	1	0	4	0	0
	450~500	0	0	3	0	0	0
	500~	0	0	0	0	0	6

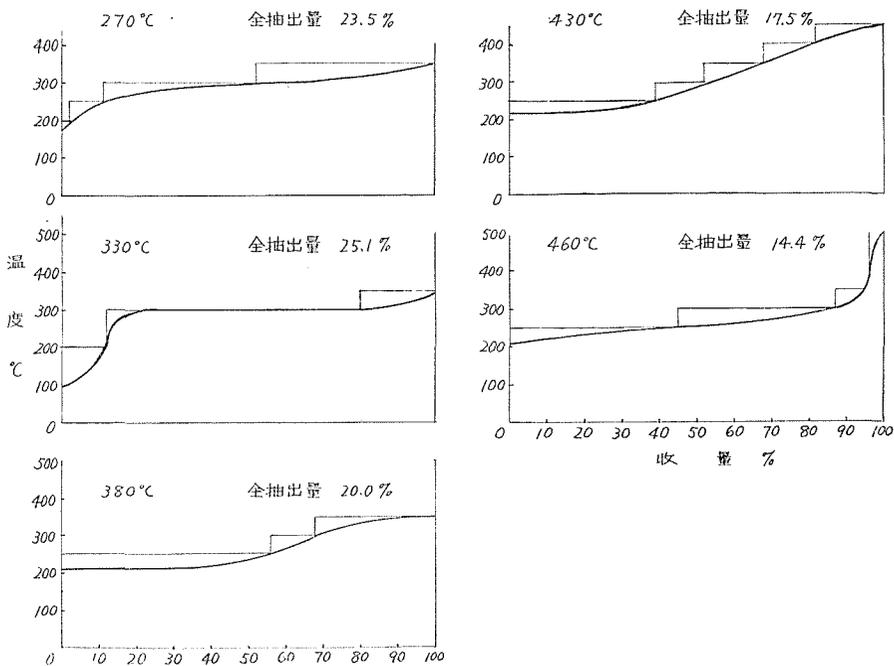
なお各試料炭についての分子量分布曲線を第6図にあげた。



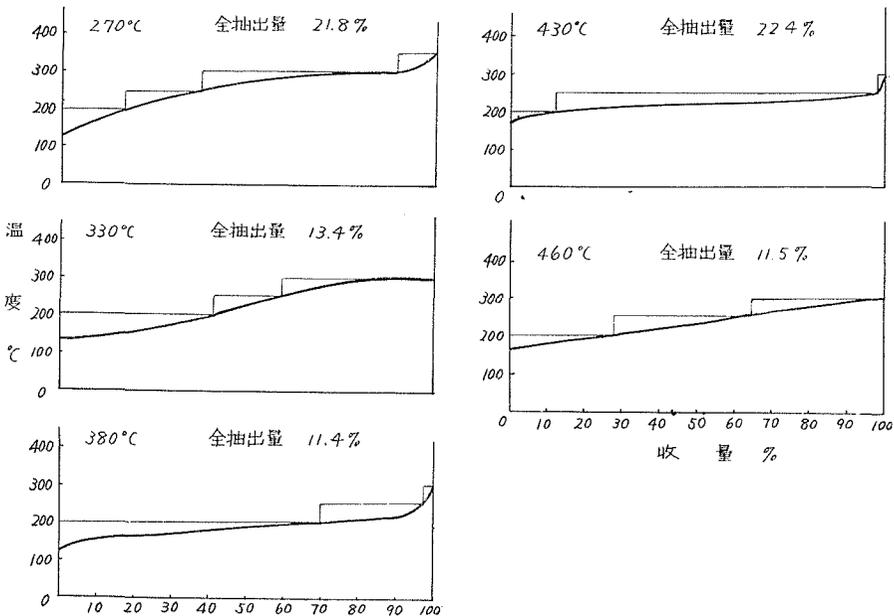
第6図(1) 米 国 炭



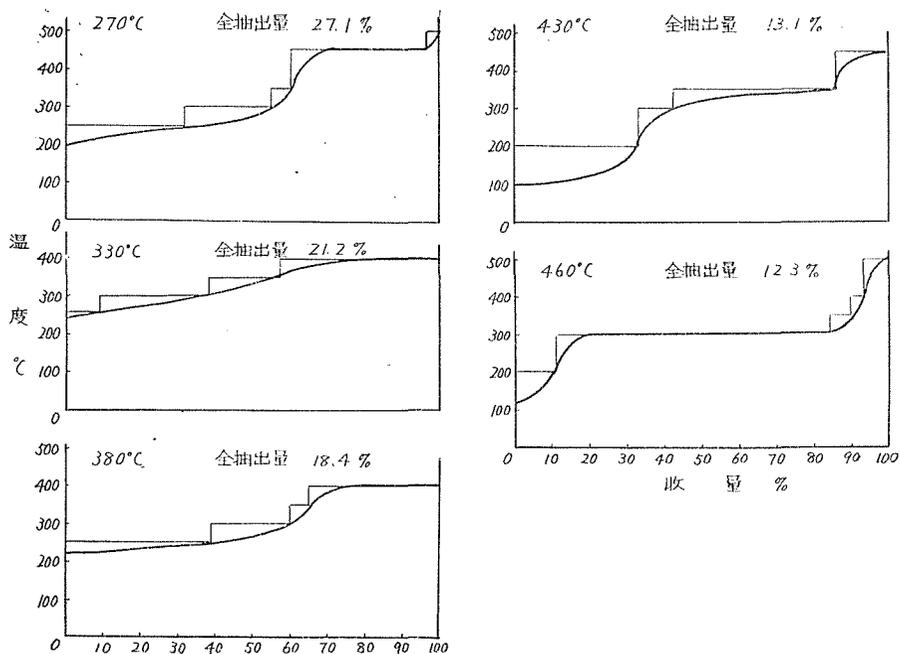
第6図(2) イ ン ド 炭



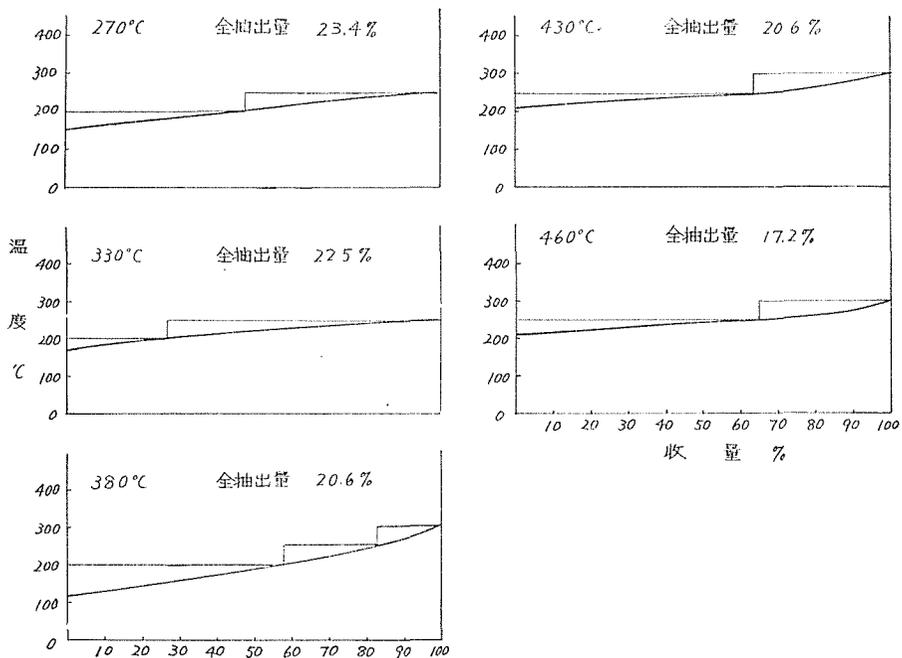
第6図(3) 夕張炭



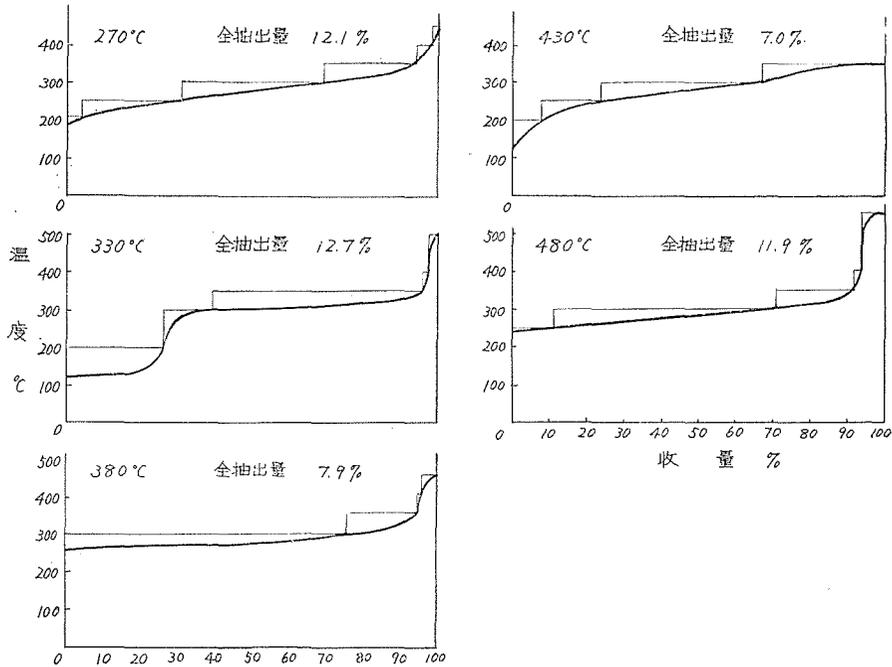
第6図(4) 真谷地炭



第6図(5) 芦別炭



第6図(6) 赤平炭



第6図(7) 角 田 炭

先づ各試料炭毎に、第3図に上げた原炭のものと比較しながら、乾留過程に伴う分子量及びその分布の変化状態を考察すると次の如くである。

米国炭では原炭において僅量即ち1.02%の抽出物は分子量200前後の大体平均した分子量のものであるが、270°Cに乾留したものの抽出物では抽出量はその3倍の3.2%となり、組成も原炭抽出物に現われた分子量200以下のものは消失し、250までの平均した分子量のもの65%の外に、約35%の分子量300~350のものが現われて来ている。

300°Cまで加熱したものの抽出物はその量も6.3%に増大し、60%程度の分子量250~300のものと40%の350~400のものからなり、270°Cまでの加熱炭の抽出物に比し全体的に分子量は大きくなり矢張り2つの大別出来る組成から成っている。

これらは何れも熱作用により原炭中の非抽出部の一部が抽出可能の状態になった事を示しており、温度は300°Cまでの低温であるので、熱分解とは云えない温和な熱作用によるものである事は明らかである。即ち270°, 370°Cまでの加熱炭の抽出物が大きく2グループに分子量から分かれる事は石炭構成単位体の大きさの異なるものの中、一番小さいものが先づ原炭においても抽出可能であり、更に加熱により単位体間結合力が弱められた結果、より大きい分子量のものも抽出可能となつた事が考えられ、矢張り2つのグループ間には分子的にも少々大きい差がある事が認められる。

一方380°, 430°Cまでの加熱炭の抽出物の分子量は前の場合に比し連続的である。しかも

興味ある事は分子量のグループとしては 270°, 330°C の場合の 2 つのグループに比し 380°C の場合は 3 つのグループからなり、且分子量は 270°, 330°C の場合に見られない 200 以下と云うものを含み、最高分子量も 300 と小さくなっている。400°C のものはグループは 4 つとなり分子量は 200~400 と稍々大きくなつて来ている。この事は明らかに熱的な炭素—炭素結合の開裂作用がこの実験試料での 380°C までの加熱炭において既に或程度起つている事を示している。しかも 380°, 430°C 何れの場合も抽出量は 330°C の場合より大きいのであるから、330°C 加熱炭の場合非抽出部から熱分解により抽出可能成分が生成している事になる。

又 430°C における抽出物の量が 380°C のそれより少なく、一方分子量が増大している事は軽質成分の蒸発放散もあるが、熱分解と共に芳香族環縮合による大分子化も 430°C では既に一部生成している事を示すものであろう。この事は、460°C の抽出物が 60% の 250 以下の分子量の組成分と 40% の 300~400 の分子量のものからとなり再び分子量の連続性を欠き且抽出量の減少している事からも明らかである。

以上高石炭化度炭の一例としての米口炭の一つに付行なつた実験で、300°C 程度の加熱により原炭における非抽出部から比較的高分子量のものが熱解離により抽出可能となり抽出物量は若干増大するが、この場合原炭の抽出物に比し分子量も稍々大きい差がある。400°C 附近では温和な熱分解の結果比較的小分子のものが生成し、抽出量は増大すると共に抽出物の分子量は連続的となる。しかしこの温度附近では抽出物量が多いがそれらは比較的 low molecular weight であり、非抽出部との間の分子量の差が大きいため軟化状態は生起しないとみられる。更に高温の 430°C 附近からは分子量の比較的大きい抽出物が現われ、且分子量分布は連続的であり、従つて非抽出部への分子量の連続性も若干予想される。この事は軟化状態の生起を併なうもので、460°C 附近の最大流動度温度附近での抽出物は熱分解に併ない比較的 low molecular weight のものと、高分子のものが混存し、この高分子のものが自身分散フミンであると共に、このピリヂン非抽出部の一部の分散性をも助長し軟化状態を發展せしめているものと考えられる。しかし抽出物量の少ない事、又比較的高分子量抽出量も量的には決して多いものでなく、しかもその非抽出部への連続性の乏しい事からも、ピリヂン非抽出部の実質的分散量も左程多くない事が考えられる。換言すれば石炭質の大部分は発達した芳香族環の立体構造である事から、大きい流動度を示すに至らない。又ピリヂン抽出部に見られる比較的高分子量組成分と、それ以外に軟化状態温度範囲において分散したフミン質との熱分解残渣が石炭粒子間をセメンティングし結合してコークスとなるわけであるが、コークスの本体は発達した芳香族環の立体構造であるためそれ自体からの熱分解による揮発分量も少なく、且セメンティングしたものの量も少ないので生成したコークスは微密な堅牢なものになるが、マイクロストレング等で表わされる粉碎コークス粉の剝離強度はセメンティング物質の量の少ない事、且セメンティング物質の組成、構造と軟化しなかつた本質部分との間の質的差の比較的大きいため、左程大きくない結果になるものと考えられる。

インド炭の場合は、原炭抽出物にみられる分子量 200 と 300~350 の明らかに区別出来る 2 つのグループが 270°C 加熱炭では抽出量の増大と共に分子量 200~400 間に比較的連続的になつて来る。この事は原炭の抽出物に見られた分子量 300 以上の組成成分が若干非抽出部にも延長していた事を示し、これらが熱作用により抽出可能となつて来ている事になる。330°C では分子量 300~350 のものが 85% を占め少量の 200 以下のものと 10% 程度の 250~300 のものとなり、益々原炭抽出物に見られた 2 つのグループ間の差が平均化されている。これもその温度の低い事からは熱分解によるものとは考えられず、抽出物中の比較的高分子量組成成分、即ち分子量 350 以上のものと、270°C まで非抽出部に入つたもの一部の解重合による結果と考えるより外になく、Bunte<sup>9)</sup> も 300~350°C 間で解重合の起る事を述べており、「石炭のミセル中に結合していた炭化水素と樹脂の分離を起す。」としており、300~350°C 間の予熱により  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  が増大し、これを  $\alpha$  部からの変化と考へている。唯ここで注目すべきは若しそれが真であるとすれば、原炭にみられた分子量 200 と 350~400 の 2 つのグループの中 350~400 のもの、又は 270°C 乾留炭の 350~400 のものが解重合したとしても、330°C 乾留炭抽出物の 90% が 300~350°C の分子量であるから、400 程度のものが半分は解重合して 200 程度になると云う事実は全く認められないわけである。従つて石炭構成の単位体と云うべきものが一定の大きさのもので、単にその重合度のみで分子量が異なるとする Kiebler<sup>10)</sup> 流の考へ方に疑問が持たれて来る。

380°C 乾留炭の抽出物では再び分子量の差が現われ、430°C のものでは更に著しくなり高分子量の 450 以上のものが 45% を占め、全抽出量も増大して来ている。この事は前の米国炭に見られた如く熱分解による芳香族環縮合による大分子化と低温における非抽出部の一部の分散フミンへの変換である事は明らかであり、軟化状態中では矢張りかかる比較的分子量の大きい分散フミンの存在が必要である事を示しており、この事は米口炭の 460°C 乾留炭において述べた事がそのまま当てはまる。一方 460°C 乾留炭抽出物では極めて連続的分子量の増大を示しているが、その抽出量も 3.7% の僅少である事、及びこの石炭では軟化状態末期の温度である事からも、より低温における比較的小分子抽出物組成成分の熱分解進行の結果による芳香族環縮合による大分子化として受取る事が出来る。

夕張炭においては 270°C 乾留炭抽出物では原炭のもの 350 以上の分子量のものが消滅し、全体として低分子量となつている。330°C では更に 270°C の場合の分子量 300 以上の組成成分が減少し、分子量 200 以下のもの 10% と 300 のものが 60% と低分子化している。これは加熱速度 2~3°C/min 程度の場合において 250~350°C 間でピリジン抽出物中ベンゼン可溶部が増大した結果に対し原炭中に始めから存在した低分子量組成成分が熱的溶離、又は解重合した事によるものである事を述べたが<sup>2)</sup>、本実験結果はこれに該当するものと考えられる。即ち抽出物自体の熱溶離又は解重合により比較的分子量組成成分が生成するもので、この実験結果では既報の結果では明らかにされる事が出来なかつたベンゼン可溶部以外の抽出物、即ち分散フミ

ンも低分子量組成成分の解離と共に自身も分子量が低下している事を明らかにしている。しかし原炭抽出物の場合に述べた抽出物の分子量からみた非抽出部への連続性は 270°, 330°C 乾留炭の場合何れにおいても高分子量部の漸昇曲線により窺知出来る。

380°C 乾留炭抽出物では分子量 200 の部分は蒸発及び重縮合により消失し、比較的分子量の大きい部分が増大し、その傾向は 430°C において更に顕著となるが、この軟化状態中の最高流動度を示す温度附近では原炭におけるより更に完全な分子量の連続性を示し分子量増大の漸増的傾向の非抽出部への連続性を明白に示していると考えられる。従つてこの場合ではかかる分散フミンと非分散フミンの境界は決して明瞭なものでない事が窺知出来る。この事は夕張炭等が軟化状態中における大きい流動度を示す事実を明白に説明しているものと云える。しかも抽出物中の高分子量部は 400 以上の分子量を示し、且つ前述の如く軟化状態中における実際上の分散フミン量は分子量もより大きく、量も多い事が察知されるので、分解後残渣を残し石炭粒子間をセメンティングする機能は充分と見る事が出来る。唯問題は生成コークスの強度であるが、前の米国炭、インド炭の場合と異なり、夕張炭の場合は軟化状態における非分散フミンも分散フミンとはその分子量の連続性から示される如く、平均して芳香族環縮合度においても大差がなく、性質も類似したものである事は前の結果から明らかである。一面原炭中に既に存在する芳香族環の発達度がアメリカ、インド炭等の高石炭化度炭に比し低く、大きい差があるので、軟化状態、殊にその末期にかけての芳香族環縮合速度、その発達度合にも前二者に比し差が生ずる事は当然推察される。従つて固化後の結晶構造にも相異が生ずる事も当然であり、これらは夕張炭の高揮発分粘結炭からのコークスの特性である指状亀裂に或る役割を果しているものと推察される。しかし夕張炭ではそのマイクロストレングスの如きコークス粉個々の剝離強度は分散フミン、非分散フミン間の質的相異の連続性により粒子個々は互に緊密に融合を行なう結果大きいのである。一方 460°C 乾留炭抽出物は少量の高分子量組成成分を非連続的に含有するが、これは軟化状態末期における熱分解の進行による小分子化と大分子化の発達に因る事は前 2 例の場合と同一である。

真谷地炭では原炭抽出物が 330°C 附近までは解重合又は熱溶離による小分子化が主体をなしている事は今までの例と同一であり、380°, 430°C に至ると少々大分子化が起つている。唯夕張炭と著しく異なるのは 430°C 乾留炭抽出物の分子量分布で、夕張炭に認められた分子量の漸増性は殆んど見られず分子量 200~250 のものが 90% を占めており、非抽出部又は若干の連続性を示すのみである。夕張炭の場合同様軟化状態中においてピリジン抽出物量以上の分散フミンの生成は考えられるが、その場合それらはピリジン抽出物にみられるより分子量は少々飛躍的に大きい事が分子量分布曲線の最後の尻上り部より推察され、且つ量的には夕張炭に比し遙かに少ないものと考えられる。この事は真谷地炭の特性とみられ、且つ軟化状態中におけるピリジン抽出量の多い事により示される如く流動度は比較的大きくはあるが、流動度の最高

点である 430°C 附近の抽出物は前記の如く小分子量のものが大部を占め、且つ実際の分散フミン量はピリヂン抽出物量より左程多くないと分子量分布曲線より察知される事が夕張炭に比すれば流動度が相当下廻る原因と考えられる。

更にこの事が既報<sup>1)</sup>で述べた如くに、コークス粉等の不活性物質添加の場合に、流動度の低下度が夕張炭に比し著しく大きい原因とも考えられる。即ち極端な例をとると、重油と木炭粉の混合物を攪拌式粘度計で粘度を測定する時、吸着性の強い木炭粉を更に添加すれば、比較的小分子の重油は著しく加えられた木炭に吸着され、粘度は急激に上昇するし、一方粘度の大きい水飴と木炭粉を混合したもので、しかも混合物の粘度が前者よりむしろ小さい位に、水飴の割合の大きい混合物に木炭粉を更に添加しても、粘度の増大は前者に比し遙かに小さい事は容易に理解され、前者が真谷地炭の場合であり、後者が夕張炭の場合となる理である。この例において更に明らかな事は夕張炭の軟化状態中におけるピリヂン抽出量は真谷地炭より稍少ない位であるが、実際の軟化状態中の分散フミンはピリヂン抽出物よりずっと大きいと分子量分布曲線の連続性から推定した事は理に合った推定であると云う事である。

芦別炭では 270°C までの乾留により抽出物量は増大し、その増大部は原炭に比し分子量 250 以下の小分子量部である。一方原炭抽出物に見られた高分子量部の分子量は逆に上昇している。これも前述した熱溶離又は解重合が主として原炭の非抽出部分に生起している事が考えられる。これが 330°C 乾留炭抽出物となると既報<sup>2)</sup>の夕張炭の例にみられた如く小分子量組成分の重合と、更に比較的高分子量部の継続している解重合又は熱溶離により分子量分布は連続的となつて来ている。380°C、430°C と熱分解を受けた石炭の抽出物では再び分子量分布が階段状となり、430°C のものではインド炭の場合と似た傾向を有し、低分子量 (200 以下) と中間の 300 程度のものと、400~450 の 3 つの群からなりその間の差は明瞭である。しかし非抽出部との関係は夕張抽出物間で見られる如く階段的である事が推察される。従つて軟化状態の最高流動点温度 430°C 附近の実際上の分散フミンもピリヂン抽出量で示される量より大きい増量は期待出来ない事は真谷地炭の場合と同様で、且つピリヂン抽出量自体も真谷地炭より少量である事から流動度も真谷地炭より低い事が困難なく了解される。唯 430°C における分子量分布は真谷地炭の場合と著しく異なり、300 以上の分子量組成分が相当多い。この事は生成するコークスの性状も真谷地のそれと相当異なる事を察知せしめる。460°C の場合にも熱分解進行の結果としても傾向は夕張炭、米国炭及び非粘性角田炭の混合の傾向を示しており、これらは何れもこの芦別炭の特異性を示すものである。

更に軟化状態中における流動度の低い弱粘結炭である赤平炭の場合についてみると 270°C では抽出量は原炭に比し多くなつているが分子量は凡て 250 以下で、原炭抽出物より更に低くなつている。抽出量の増大は矢張り熱溶離又は熱解離のためと考えられるが、それは原炭において非抽出部に入る組成分からであり、分子量の低くなつた事は矢張り原炭における抽出部組

成分も熱溶離をしているとみるべきで、且つかかる熱溶離した小分子量組成成分も同時に重縮合を惹起しているとみられる。更にかかる温度で熱溶離した小分子量組成成分はピリジンにより抽出可能となつているが、溶離した相手方は依然大きい分子か、又は分子間結合力が強いかで抽出され得る状態に立至るものでないことは、高分子量のものが抽出されていない事から明らかである。330°C 乾留炭抽出物ではやや 200~250 の分子量のものが 270°C の場合より増大しているのは小分子量組成成分間の重縮合と解重合の複雑な相互作用を示すものであろう。380°C に至ると 250~300 程度の分子量のものが熱分解縮合の結果として生成しているが、軟化状態の最高流動度を示す 430°C で分子量が 200~300 と極めて平均化しており、真谷地炭の場合の結果と類似し、唯全抽出量が少ないだけである。従つて真谷地炭と赤平炭の比較のみでは軟化状態中における流動度の差は軟化状態温度に乾留した石炭のピリジン抽出量の差で説明出来得るものであろう。換言すれば真谷地の例で説明した木炭粉と重油の混合物の如き、抽出組成成分と非抽出部の間に分子量的にも大きい差があり、夕張炭の如き抽出部と非抽出間の連続的差異が認められないと云う事で、この事は結局軟化状態中における実測の分散フミン量もピリジン抽出物量と大差ないと云う事を意味し、ピリジン抽出物量の少ないことは非粘結への傾向と直結したものとなると云う事である。

更に非粘結炭である角田炭についてみると、270°C、330°C 乾留炭抽出物は何れも原炭より分子量分布の連続性は増しているかに見えるが、分子量自体で 300 以下の小分子量組成成分が増大している。これらも同様に熱溶離によるものと考えられるが、抽出量自体が原炭と殆んど同一である事は原炭における非抽出部からの小分子組成成分の熱溶離による生成と共に、少量の高分子量組成成分の発現にみられる如く、重縮合もそれ相当に生起し、抽出量自体としては釣合つてしていると見られる。殊に分子量分布の全体としての傾向はインド炭の 460°、430°C のものと似ている。インド炭の場合は熱分解による小分子化と芳香族環縮合による大分子化のためであると考えられるが、この角田炭では温度が熱分解点より下である事から、熱溶離と重縮合によることが考えられ、しかもこの重縮合は今迄述べて来た脱酸素に基づく重縮合と考えられる。

即ち乾留過程における脱酸素に因る大分子化は 270°C、330°C の場合における少量ではあるが抽出物中に現われた高分子組成成分の発生により認める事が出来、一方非抽出部分における大分子化も予測の範囲を出ないが、この抽出物の分子量分布曲線から可能性は極めて大きい事が窺われる。

又 380°C 乾留炭抽出物と部分的に突然的に現われている比較的高分子量組成成分も、今迄述べて来た石炭にこれ程顕著に現われていないものである事、及び熱分解に基づく芳香族環縮合によるものとすれば、原炭において芳香族環のより発達している筈である今迄に述べた試料炭に更に強く現われる筈であるものが現われていない事からも、これらも又脱酸素縮合に基づく高分子化によるものと推定されるのである。更にこの事は 380°C において 250 以下の少分子量組成成分が全く消滅しており、しかも全抽出量は低下している事により、裏付けられるものと考

えられる。

更に 430°C におけるものでは、この高分子量組成成分も消滅しており、一方 200 以下の小分子量組成成分が再び生成しているのは脱酸素縮合に基づく高分子化と熱分解に伴なう高分子化小分子化が同時に生じたためと考えられ、非抽出部の縮合に基づく巨大分子化は全くそれ以上の分散フミンの存在を許さず、加えて全抽出物量自体の少ない事、及び低石炭化度炭の表面的特性、即ち多孔性その他が加わつて液相組成成分の有効量を減じ、全く軟化状態を生起しないと考えて良いのでなからうか。

以上個々の石炭について乾留炭の抽出物の分子量分布から熱変質特性を考察したのであるが、更にこれをまとめて、夕張炭を中心とし、それより高石炭化度炭である米国炭、インド炭低石炭化度炭（少なくとも軟化状態中における流動度が低いと云う観点から）と考えられる北海道各種粘結炭及び非粘結角田炭を比較して総括的に粘結機構の考察を試みる。

### 3. 総 括

先ず 330°C までの熱分解以前の温度範囲についてみると、米国炭、インド炭は原炭に比し抽出量は著しく増大しており、夕張炭以下の北海道粘結炭では赤平炭を除いて 330°C では増量は僅かである。又 270°C 乾留炭の抽出物の分子量は、米国炭、インド炭、何れも原炭抽出物に比し高分子量の組成成分が増量しているのに対し、夕張炭以下角田炭では分子量は低下し、その低下度合は赤平炭で最も著しく、角田炭で再び持ち直している。330°C のものでも同様の事はインド炭を除いて云えるのであり、インド炭の場合は 330°C で分子量は原炭のそれより低下しているが前記の如く抽出量自体は原炭の 18% に対し、28% と著増している。これは夕張炭以上の高石炭化度炭で酸素量の少ないものでは、かかる低温部における脱酸素反応に基づく重縮合 (cross linking) の度合が全く無いか極めて少ないという事で説明される。即ち夕張炭以上の高石炭化度炭では、脱酸素に基づく縮合が無いか、或いは少ないとすれば、原炭抽出物及びその後の乾留加熱により熱溶離、熱解離、或いは解重合により抽出物は増量しても減少する事はなく、又抽出物の増量を伴わない抽出物中の高分子量組成分割合の増大はないか、若しあつても、少量の筈である。米国炭はその典型的なものと考えられ、原炭抽出物は殆んど自身重縮合はなく、非抽出物のみから乾留加熱に伴ない比較的高分子量組成が抽出可能となるもので、そのため分子量分布も明確に加熱により抽出可能となつた高分子量組成成分は階段的に判然としている。インド炭は 330°C の場合低分子量化しており、それ以下の温度において抽出可能成分自体の熱解離が認められる事は既に述べた。

夕張炭では 300°C までは抽出量の増大と分子量低下が起つているが、分子量分布の連続性は保持されている。この小分子化は熱溶離等による事は既に述べた。真谷地、芦別、赤平炭も同様であるが、唯 270°C で一旦増量した抽出物は 330°C で再び減少している。この事から真谷

地、芦別、赤平炭では脱酸素縮合に基づく重縮合が夕張炭より大きいと云うことが察知される。これが非粘結角田炭となると、抽出量は殆んどなく小分子化が一時起り、再び大分子化の傾向が強くなつており、大きい重縮合の生起を推察せしめている。

更に軟化状態温度範囲における抽出物についてみると、米国炭(440~460)、インド炭(410~460)、夕張炭(400~460)では抽出物中の高分子量組成成分が比較的多く、分子量分布の連続性は米国炭、インド炭、夕張炭の順で大きくなつており、夕張炭、芦別炭、真谷地炭、赤平炭の順で再び減少している。この事は既報の軟化状態中における流動度と、その温度に乾留した石炭のピリジン抽出量が必ずしも比例しなかつた事に対する回答である。即ち乾留炭をソックスレー装置でピリジン抽出した場合の抽出量と400~460°Cの高温下にある石炭の実際上の分散フミン量の差異に関してであり、夕張炭の大きい分子量分布の連続性は、更にそのピリジン非抽出部への延長を示し、従つて実際上の軟化状態中の分散フミン量は夕張炭の場合では他に比し、ピリジン抽出量よりずつと大きい値を示すことが推察され、それが夕張炭の大きい流動度の原因となると考えられるのである。

しかし既報の結果では高流動度では上記の如く流動度とピリジン抽出量の間に関係は認められなかつたが、低流動度炭の間では、抽出量は対数目盛で表わされた流動度とやや直線的関係がある事が認められている<sup>2)</sup>。従つて低流動度炭(赤平炭の如き)のピリジン抽出量は前述したピリジン抽出物と非抽出部の断層的に相異の大きい事から、実際上の分散フミン量と大差ない事が考えられるのであり、ピリジン抽出量と流動度は直結し、ピリジン抽出物の量、即ち分散フミン量によつて流動度が決定されるものと考えられる。この事は角田炭では軟化状態範囲と考えられる温度でのピリジン抽出量の少ない事が直接非粘結の原因であり、更にその遠因は酸素含有量の多い事による原炭における強固な分子間結合力又は大分子である事も一因であろうが、主として軟化状態に至るまでの乾留過程において、脱酸素反応による重縮合(Cross linking)の発達分散フミンの増大を来さず、却つて益々強固な構造を持つに至り、結局熱溶解、熱分解、主として熱分解による粘結炭にみられる分散フミンの増大は全くなく、結局軟化状態の発生を見ないもので、夕張以下角田炭に至る粘結炭はその縮合度合の程度により流動度を減少して行くものと考えられる。

更に上に加えて、抽出物の元素組成から少しく考察を補つてみる。

第11表に乾留炭抽出物の分別前の全体としての元素組成及び分子量を記した。

ここでも米国、インド、夕張炭と、真谷地炭以下角田炭に至る2つの系列相反する傾向を認めることが出来る。即ちそれは抽出物の炭素含有量で、米国、インド、夕張炭何れも原炭自体の炭素含有量より、原炭及び乾留炭の抽出物のそれは何れも低い。一方真谷地、芦別、赤平

第 11 表 乾留炭抽出物の元素組成 (\* nc: 一分子中の炭素原子数)

試料炭名	乾留温度 (°C)	分子量	元 素 組 成 %			H/C	O/C	I/nc*
			C	H	O+N+S			
米 国 炭	原炭	240	83.04	5.18	11.78	0.81	0.11	6.2×10 <sup>-2</sup>
	270	350	81.84	6.55	11.61	0.95	0.11	4.3 //
	330	300	82.28	6.25	11.47	0.91	0.11	5.0 //
	380	250	84.97	6.17	8.86	0.87	0.08	4.1 //
	430	290	86.41	5.83	7.76	0.81	0.07	5.0 //
	460	270	80.89	5.38	13.73	0.80	0.11	5.5 //
イ ン ド 炭	原炭	270	86.53	6.61	6.86	0.92	0.06	5.2 //
	270	280	81.05	5.42	13.52	0.81	0.13	5.2 //
	330	250	81.65	5.14	13.20	0.76	0.12	5.9 //
	380	330	81.58	5.52	12.90	0.76	0.13	4.3 //
	430	380	80.46	5.13	14.41	0.76	0.13	4.0 //
	460	350	80.11	5.13	14.76	0.77	0.14	4.3 //
夕 張 炭	原炭	400	85.60	6.56	7.84	0.92	0.07	3.5 //
	270	250	80.82	5.89	13.29	0.87	0.12	5.9 //
	330	330	78.03	5.89	16.08	0.91	0.15	4.7 //
	380	300	80.56	6.47	12.97	0.96	0.13	5.0 //
	430	428	80.18	6.06	13.76	0.92	0.12	3.5 //
	460	462	80.83	6.33	12.79	0.94	0.06	3.2 //
真 谷 地 炭	原炭	250	81.14	6.13	12.77	0.90	0.12	5.9 //
	270	350	81.38	6.68	11.94	0.98	0.11	4.2 //
	330	240	80.46	6.37	13.17	0.95	0.12	6.3 //
	380	220	82.07	7.12	10.81	1.04	0.10	7.2 //
	430	—	—	—	—	—	—	—
	460	210	80.77	6.74	12.49	1.00	0.12	7.2 //
芦 別 炭	原炭	250	81.69	6.16	12.15	0.91	0.11	6.3 //
	270	330	79.64	6.09	14.27	0.92	0.13	4.5 //
	330	300	79.84	5.83	14.33	0.87	0.13	5.0 //
	380	330	79.11	6.17	14.72	0.94	0.14	4.8 //
	430	270	80.01	6.32	13.67	0.95	0.13	5.6 //
	460	330	79.67	5.79	14.54	0.87	0.14	4.8 //
赤 平 炭	原炭	300	84.65	6.35	9.00	0.89	0.08	5.2 //
	270	230	78.42	5.89	15.69	0.90	0.15	6.7 //
	330	200	78.63	5.78	15.59	0.88	0.15	7.1 //
	380	200	78.46	5.75	15.79	0.88	0.15	7.1 //
	430	240	78.00	5.86	16.14	0.90	0.16	6.6 //
	460	300	79.83	6.05	14.12	0.89	0.13	6.0 //
角 田 炭	原炭	320	84.00	5.34	10.66	0.76	0.09	4.5 //
	270	300	77.73	5.96	16.31	0.92	0.16	5.2 //
	330	210	77.10	6.16	16.74	0.96	0.16	7.7 //
	380	270	—	—	—	—	—	—
	430	310	76.94	5.99	17.07	0.93	0.17	5.0 //
	460	270	—	—	—	—	—	—

角田炭等は逆に原炭炭素含有量より、原炭及び乾留炭抽出物のそれは何れも高い事が明らかに示されており、大体その差は真谷地炭より角田炭に向つて大きくなつてゐる。又酸素含有量に対しては、炭素の全く逆な傾向が認められる。そして原炭中の酸素量と抽出物のその差は米国炭で最も大きい。この事は原炭並びに乾留炭の抽出物は夕張炭以上の高石炭化度類の場合と以下の低石炭化度類の場合で、その非抽出組成成分との性状の差が全く逆である事を示し、前に述べた如く、何れの石炭の抽出物も夕張炭全体の性状に近い方向に向うものである事を意味している。即ち2つのグループの高石炭化度炭グループでは非抽出物は抽出部より酸素が少なく且つ芳香族環縮合の発達を示すに対し、低石炭化度炭のグループは酸素が非抽出部に多く、酸素による一つの強い骨格構造を暗示している。又原炭抽出物と乾留炭抽出物間には本質的相異はなく、従つて前に記した抽出物が熱変化を受け、分子量が変化する過程の説明は決して無理でない事を明らかにしている。

更に抽出物間のみでみると、米国炭を除いた他の凡ての石炭では原炭抽出物の炭素含有量は乾留炭のそれより大きく、酸素含有量では逆の傾向が認められる。

この事は米国炭を除いた他の石炭では、原炭抽出物の酸素含有量が著しく原炭自体のそれに比し少ない事を示しており、これは原炭中に存在した樹脂、炭化水素等の所謂  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  等の本来のフミン質と異なるものが比較的多く混入して来ている事が一因となつてゐるものと考えられる。それが加熱に伴なう分散フミンの抽出物中に占める割合の増大と共に抽出物自体の性状が非抽出部の性状に近づき酸素量が多くなつて行く事は当然である。

しかし夕張炭以上の高石炭化度炭では原炭以上に抽出物中に酸素含有量が多くなることは、これらの石炭には比較的小分子組成成分中に酸素が多く含まれている事を示し、換言すればこれらの石炭中の酸素の大部分は分子の巨大化、或いは分子間力の強大化には何等大きい役割を果しているものではないと断ずる事が出来る。即ち夕張炭以上の高石炭化度に含まれる酸素と低石炭化度炭中の酸素とはその存在形態の主体も又異なるものである事を示している。

最後に本実験に対し多大の援助を寄せられた富士製鉄室蘭製鉄所研究部員久田清明氏、並びに実験に尽力を戴いた牧野和夫氏、林茂、真壁正孝の両君に深く感謝の意を表する次第である。

#### 引用文献

- 1) 久郷昌夫：北大工紀要，第8号，No. 3, 1 (1950).
- 2) 久郷昌夫：北大工紀要，第9号，No. 3, 383 (1953).
- 3) Dryden, I. G. C.: *Brenn. Chem.*, **36**, 80 (1955).
- 4) Kiebler, M. W.: *Chem. of Coal Utiliz.*, Vol. I, Chap 19, 725 (1945).
- 5) Asbury, R. S.: *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 687 (1936).
- 6) Biggs, B. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 484 (1936).
- 7) Biggs, B. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1020 (1936).
- 8) Smith, R. C. and Howard, H. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 512 (1935); **58**, 1512 (1936).
- 9) Bunte, K, Brückner, H. and Simpon, H. G.: *Fuel*, **12**, 222 (1933).
- 10) Kiebler M. W.: *Chem. of Coal Utiliz.*, Vol. I, Chap. 19, 747 (1945).