HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	乾留炭の乾留温度におけるキノリンでの加圧連続抽出
Author(s)	久郷, 昌夫
Citation	北海道大學工學部研究報告, 17, 87-104
Issue Date	1957-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40624
Type	departmental bulletin paper
File Information	17_87-104.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

乾留炭の乾留温度における キノリンでの加圧連続抽出

久郷昌夫

(昭和32年9月30日 受理)

Quinoline-Extracts from Carbonized Coals at Carbonization Temperatures

Masao KUGO

Abstract

The extraction of carbonized coals with quinoline at carbonization temperatures was carried out to avoid confusions due to some changes of coal constituents which might be caused during cooling process of carbonized coals after heating up to required temperatures.

The results obtained by this experiment are analogous to that from the pyridine-extraction of carbonized coal after cooling. On Yubari Coal carbonized up to the plastic temperature, the progressive continuity of molecular weight of extract is observed so remarkably as on the pyridine-extract. On Mayazi Coal heated up to the plastic state, the extract contains a large portion of low molecular weight as illustrated on the curves of pyridine-extract and a small portion of high molecular weight fractions which were not observed on the pyridine-extract.

This might be considered to confirm the result from the pyridine-extraction which suggests rather an abrupt change of molecular weight between the extract and residue of the low fluidity coal.

1. 緒　　論

前報[1]において石炭の乾留過程中における加熱に伴なう抽出物量の変化を観察し，軟化状態中における分散フミン量に考察を加え，又乾留炭のピリヂン抽出物について分子量分布を測定し考察を行なつて来た。

以上の実験においては何れも石炭を乾留し，冷却後抽出操作を行なつている。従つて次の点において実際の乾留過程中における分散フミンの量と抽出物量とを直接的に関係づける事に一応の疑念が生ずる。即ち

1) 乾留過程中において熱変質に因り抽出可能な分散フミンとなつたものも，乾留後の冷却過程において重縮合等の変質を受ける可能性がある

2) ソックスレー装置によるピリヂン抽出温度は60～70℃程度であるので，実際の軟化状態中における温度より相当低く，熱作用による抽出促進がソックスレー装置においては遙かに低い。

しかしこれまでの考察においてはこの点に触れないでソックスレー装置によるピリヂン抽出物の分子量分布から，夕張炭においてはピリヂン抽出物に示されるより実際の軟化状態中の分散フミン量はもつと多い事，又真谷地炭以下の角田炭に至る系列では両者の間に大差のない事等を推定している。

この実験においては以上の2点を避けるため，常圧において或る温度まで乾留した石炭をその温度において溶剤抽出し，抽出量を測定して前報で述べた非粘結炭では乾留加熱に伴なう分散フミン量の増大が現われない事を更に立証せんと試みたのである。即ち今まで述べて来た粘結性の根本として，筆者は非粘結炭と粘結炭の現象的な質的相異は乾留過程の軟化状態に至るまでに分散フミン量の増大が認められるか否かにあるとし，又非粘結炭において分散フミン量の増大が認められないのは石炭質中の酸素が乾留過程中において脱却される際に起る重縮合反応 (cross lining) の程度が大きいためと述べて来た。本実験ではこの分散フミン量の増大を前に記した2点の疑点を除いて実験せんとしたのである。

2. 実　　験

かく本実験においては，軟化状態に至るまでの分散フミン量の増減を検討する事を目的としているので，乾留最高温度は470℃位までであり，一方最低温度200℃より始めている。一面400℃以上においても安定である溶剤を見出す事は極めて困難であつたので，結局350℃以上の乾留最終温度の場合は抽出は350℃にて行なう事とし，350℃以下の乾留最終温度の場合はその温度で溶剤抽出が行なわれた。

この様に溶剤の熱的安定性の点から所定の如く乾留最終温度において，そのまま抽出を行なう事は350℃以上の場合においては達成する事は出来なかつたが，350℃で抽出を行なつているので常温，或は100℃附近のソックスレー装置の場合より遙かに高温で且つ軟化状態温度に近いのであるから，ソックスレー装置による抽出に比し抽出量の増大が大きく期待出来る筈である。

更に溶剤であるが，装置全体の耐圧性の点から出来るだけ沸点の高いもの，即ち350℃附近において圧力の出来るだけ低いものと考えて初めα-ナフチルアミンを使用した。所がα-ナフチルアミンは常温で固体であり且つ昇華性があるため次の点で種々運転に大きい困難を感じた。即ち

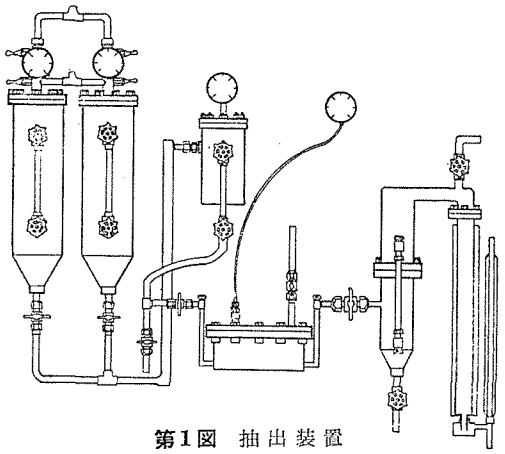
1) 凝固点50℃であるため装置内で50℃以下に温度が下ると結晶化し装置を閉塞する。

2) 昇華性のため凝縮器に大きい容量を要し，全記の融点の高い事から冷却し過ぎると凝縮器を閉塞し，冷却が少し不充分であると凝縮が不完全となる。

約1カ年α-ナフチルアミンによる操作を繰返したが遂にこれを放棄し，溶剤としてキノリンを使用する事とした。キノリンは融点は −23°C であるから過冷による装置内閉塞の問題は先ずなかつたが，沸点が 238°C でかなり低く，従つて 350°C では約 10 気圧の圧力となり，圧力の点で操作に稍々不便を感じた。と云うのは装置自体は予算の関係上全部新設する事が出来ず，一部は古い装置を転用したのでその部分が耐圧の点で信頼性が乏しく，結局全体の圧力も出来るだけ 10 気圧以上となる事を避けねばならなかつたからである。

1) 実 験 装 置

装置は第1図に示す。即ち装置は溶剤貯槽2個と溶剤予熱筒，抽出器，溶剤蒸発筒，凝縮器から成つている。

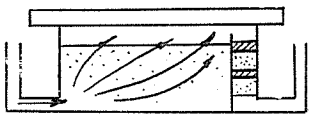


第1図　抽出装置

i) 溶剤貯槽　　軟鋼製で容量各々約5ℓであり，液面計(ガラス管)を有し外部はニクロム線を巻いて加熱し得る如くしてある。2個用意した理由は溶剤の量が充分でなく運転中溶剤蒸発筒より回収される溶剤を再び使用するため貯槽に入れる。その場合使用中のものは加圧中であるから交互に使用する必要があつた。

ii) 溶剤予熱筒　　容量は大体1ℓの円筒で，液面計を有し，貯槽よりの溶剤は予熱筒上部に入り下部より抽出器に向う。これを逆にすると予熱筒に無効溶剤が残留するので，溶剤の有効利用を考えての方法である。加熱は筒外壁を巻いたニクロム線により行なわれる。なお上部に空気抜パイプを取付けてある。

iii) 抽 出 器　　抽出器は図に示される如く内形は 20×77×216 mm の六面体で中央に外径 1/2″ の温度計保護管が入つている。この形は乾留の際の温度の均一性を考慮して幅 20 mm としたもので，更に薄い方がよいわけであるが，石炭試料を出来るだけ多くしたいと云う要求が一面にあるためである。又工作上抽出器は円筒形のものが望まれたが試料を出来るだけ多くして薄層にする事は円筒形では困難であり，且つ試料を多くするため長くする事は溶剤の通過抵抗の面から限度がある。結局形は図の如く，蓋をボルト締とし，蓋を外す事によつて試料を装入し，又抽出残渣の取出しが容易に出来るようにした。なお器内は2室に分れ，溶剤出口側端より 29 mm の所に厚さ約 4 mm の鉄板が仕切りとなつており，上方が 10 mm 程度空いている。この仕切りの溶剤入口側に試料炭を装入し，出口側に上部よりアスベスト布，粗粒砂 (10～20 メッシュ)，中粒砂 (20～35 ミッシュ)，細粒砂 (35～65 メッシュ)，アスベスト布を順次充填し石炭粒子が溶剤と共に流出するのを防ぐようにしてある。

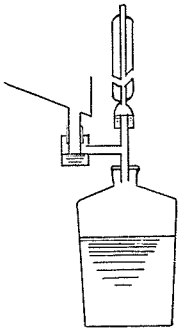


従つて溶剤は大体図の如く流れる事を企図している。一方蓋には前述の温度計保護管の外，乾留時流入せしめる窒素ガス及び発生ガス，タール等を放出せしめる内径約18 mmのガス抜き管及び圧力計連結管を持つている。乾留中は抽出器前後の弁を閉じ，窒素を圧力計連結管から少量ずつ静かに流し，前記ガス抜管から発生ガス，タール蒸気と共に抜く。

iv) 溶剤蒸発筒　溶剤量が充分入手出来ない事，及び抽出液の濃縮を或程度装置内で同時に行なう目的をもつて，抽出器を出た溶液を弁を通して圧力を落し，この筒に吹込まれるようにしたフラッシュ筒である。液面計を有し内径80 mm，高さ500 mmの円筒形筒で，上部は凝縮器に通じ，下部は弁を通して開口となつている。この弁を開いて運転中必要に応じ濃縮溶液をフラスコ中に受ける。なお外壁上にはニクロム線を巻いて加熱出来るようにしてあり，運転中は上部より底部に達している温度計で溶液の温度がキノリンの沸点，即ち大体210°Cになる如く電流を通じ，抽出物の過熱を防いだ。

v) 冷 却 器　直管2本の間を上下に1″管で連結し，下部管は傾斜している。元来この凝縮器はナフチルアミンを溶剤として使用した時に設計したもので，ナフチルアミンの高凝固点のためパイプを細く且つ1本にする事は閉塞の危険があつたためである。キノリンを溶剤とした時も，この凝縮器では充分でなく若干凝縮器出口からキノリンの蒸気が出た。そのため図の如くブリキ製の容器を凝縮器出口に附加し，凝縮器出口管端を僅少容器中のキノリンの中に浸漬し，増加する溶剤は溢流口から瓶中に流出するようにした。なお流出口の上部に念のためガラス製逆流凝縮器を取りつけたが，実際は不凝縮のガスがキノリン液と凝縮器出口端で接触する事によつて凝縮は充分であつた。

vi) 抽出器加熱装置　乾留中の加熱，並びに抽出操作中の温度維持のための加熱はGieseler プラストメーター加熱に使用したと同様に，易溶合金メタル浴を使用し，鉄製箱中に更に抽出器が入る鉄製浴ケースを入れ，その両側面，底面に夫々1 KW，合計3 KWの電熱器をおき，外周を保温材で充填した。加熱器自体は合金が溶融してから静かに上げて，抽出器が浸漬するようにしたので，その上下運動のため手廻しハンドルのついたジャッキーを加熱器の下においた。



第2図　凝縮装置

2) 実 験 方 法

実験方法は，先ず65メッシュ以下に粉砕した試料炭80 gを取外した抽出器に装入した後抽出器を装置に取付ける。一方予め加熱し，易溶合金の融点附近(約200°C)まで加熱した浴を徐々に上げて抽出器を浸漬する。抽出器の熱容量が大きいのでメタルは一旦凝固するが，加熱を続行し大体170°C附近から2.5°C/minの加熱速度で所定温度まで温度を上昇せしめ，圧力計連結管から減圧弁を通したボンブからの窒素を徐々に抽出器内に通じ，ガス抜管から排出する。

一方貯槽，及び予熱器に溶剤を入れ何れも加熱を開始し，乾留所定温度に試料炭が達するまでに所定予熱温度にまで上昇せしめる。

乾留温度が所定温度に達した後20分間その温度に保持する。更に貯槽には窒素ボンブより窒素を通じ，予熱器圧力より高い圧力大体10気圧程度に加圧する。

抽出操作は先ず抽出器入口弁を徐々に開いて，溶剤を抽出槽内に流入せしめる。この場合乾留温度が350°C以上のものでは溶剤の予熱温度が大体350°C附近になつているので，溶剤の流入と共に温度が降下して350°C附近となる。圧力計によつて予熱器と抽出器の圧力がバランスした事を確めた後，極めて徐々に弁を開いて溶液を，予め約500ccのキノリンを入れ加熱してある溶剤蒸発筒にフラッシュする。溶剤の通過量は1時間7ℓとし，抽出時間は1時間で充分で，全実験を通じて1時間とした。溶剤の通過量の調節は貯槽出口弁と抽出器出口弁の開度により行い，予熱筒の液面計，貯槽の液面計を読みながら行なつた。

抽出操作終了後，抽出物は全部一緒に集め，蒸留フラスコにより油浴上で減圧下に炭酸ガスを通じながら蒸留し，溶剤の回収と共に濃縮し，最後に蒸発乾固する。この際使用したフラスコは胴体中央部が摺合わせ接合になつているので，取外し出来，乾燥後の抽出物の取出しは比較的容易である。

一方抽出器内の抽出残渣は，抽出器を取外し，蓋を開いて掻出し，アルコールで充分洗滌し，蒸発乾燥後秤量し，再びアルコール中に貯蔵した。なおこの場合，抽出器内に充填した砂アスベスト布等も予め秤量しておき，抽出操作終了後もこれを秤量し，全石炭試料とアスベスト布，砂の合計重量と，抽出残渣，アスベスト布，砂等の合計重量の差で一応の抽出量及び揮発分量の算出の基礎とした。

又抽出物の処理はキノリンの除去を主目的とし，抽出液を減圧蒸溜器中でCO_2を通じながらオイルバス上で加熱した。減圧状態で大体120°Cからキノリンの蒸発が盛んになり，135°Cまでで蒸発が終了する。残留した抽出物は80～100メッシュに粉砕し，5～10%の塩酸溶液で洗滌し，その後充分水洗した後，アルコールで再び洗滌を行なう。アルコール洗滌後温水で洗滌し，減圧乾燥を行なつた。かくして得られた抽出物はその一部で灰分測定を行い，一部は更にピリヂン抽出に対する試料とした。

即ちキノリン加圧抽出によつて得られた抽出物をソックスレー装置によつてピリヂン抽出を行い，可溶部は更にソックスレーによるクロロホルム抽出を行つた。

一方ピリヂン不溶部は容積150 ccの円筒形耐圧容器にその1 gをとり，ピリヂン100 cc入れて100°Cに振盪しながら3時間加熱し，その不溶部は150°Cで，更にその不溶部は200°Cで同様に処理した。

又ピリヂン可溶部中のクロロホルム不溶部はピリヂン—水混合溶剤 (90%，100%) によつて3部に細別したので，クロロホルム不溶部だけで7部分に分別された。この各部分について

分子量測定を前[1]において述べたと同様の方法によつて行い分子量分布をも測定した。

3. 実験結果と考察

使用した試料炭の性状は第1表に示される。先づ乾留過程における揮発分発散による重量減少量を測定するため80 gの試料炭を抽出器内において窒素を通じながら2～3°C/minの加熱速度で加熱し，所定温度に達した後抽出操作の場合と同様に20分間その温度に保持し，その後冷却し残渣量を計量した結果を第2表に示す。即ちこの重量減少量を装入炭量から差引いたものが抽出量算定の基準となつているものである。

第1表 試 料 炭 性 状

試料炭名	水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)	燃料比	流動度 Div/min
夕張粉炭	1.50	5.28	43.81	49.41	1.13	>100,000
真谷地炭	7.55	5.85	38.35	48.25	1.26	30,000
赤平粉炭	1.92	5.16	43.33	49.59	1.14	130
角田炭	5.64	11.27	38.05	45.04	1.18	排粘
幌内粉炭	3.84	11.60	42.18	42.38	1.01	非粘
英国ダレム炭	0.85	1.70	26.14	71.31	2.73	
米国ポカホンタス炭	0.64	5.87	18.51	74.98	4.05	40

第2表 乾 留 試 験 の 結 果

試料炭名	乾留温度 °C	乾留残渣量 (%)	乾留残渣外観
夕張粉炭	300	98.5	粉状
	350	95.1	凝結状
	400	82.1	軟化熔融状
	450	71.2	ポーラスな銀白色コークス
真谷地炭	350	92.3	底部のみ一部軟化熔融状
	400	79.8	軟化熔融状
	450	77.0	コークス状
赤平炭	350	93.0	粉状
	400	77.0	凝結，半熔融状
	450	74.1	コークス状
角田炭	350	92.4	粉状
	400	79.4	〃
	450	74.4	〃
幌内炭	350	87.4	粉状
	400	78.1	〃
	450	73.6	〃

試料炭名	乾留温度 ℃	残留残渣量 (%)	乾留残渣外観
英国ダレム炭	300	98.6	粉状
	350	98.0	一部凝結
	400	92.9	凝結，半熔融状
	450	85.4	軟化熔融状
米国ポカホンタス炭	350	98.5	粉状
	400	97.9	一部凝結
	450	93.1	凝結

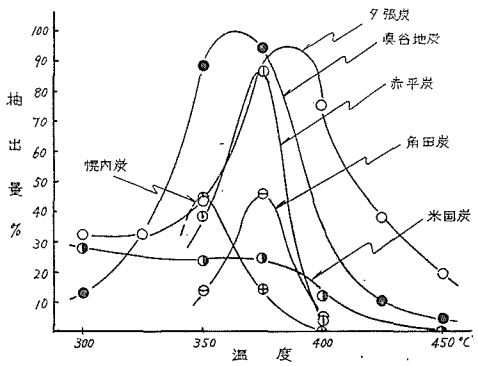
抽出実験の結果は第3表及び第3図に示されている。

第3表 キノリンによる加圧連続抽出の結果

試料名	乾留温度 ℃	使用溶剤量 (cc)	抽出時間 (min)	試料炭量 (g)	乾留試料炭量 (g)	乾留炭の純炭量 (g)	抽出残渣量 (g)	残渣灰分量 (%)	抽出残渣中の純炭量 (g)	見掛上の抽出率 (%)
夕張炭	300	7.0	70	80.0	79.2	75.0	53.3	5.2	50.7	32.4
	325	7.0	80	80.0	78.2	74.0	52.5	5.2	49.8	32.7
	350	9.0	75	80.0	76.4	72.2	43.5	6.3	40.7	43.6
	375	7.0	65	80.0	71.0	66.8	10.2	10.4	9.1	86.4
	400	7.0	70	80.0	65.5	61.3	17.2	12.8	15.0	75.5
	425	7.0	65	80.0	60.5	56.3	37.5	7.1	34.8	38.2
	450	7.0	65	80.0	56.4	52.2	44.7	6.4	41.8	19.2
真谷地炭	300	3.4	35	40.0	37.0	34.6	32.1	5.9	30.2	12.7
	350	6.0	65	80.0	73.8	69.1	9.8	17.3	8.1	88.3
	375	7.0	65	80.0	70.0	65.3	5.3	28.3	3.8	94.3
	400	7.0	80	80.0	63.8	59.1	32.0	—	—	—
	425	7.0	65	80.0	62.0	57.3	56.8	8.7	51.1	10.8
	450	7.0	60	80.0	61.6	56.9	59.5	9.2	54.0	5.1
赤平炭	350	7.0	65	80.0	74.4	70.2	45.0	7.6	43.1	38.6
	375	7.0	65	80.0	66.0	61.8	9.4	19.7	7.8	87.4
	400	6.5	60	80.0	61.6	57.4	59.1	7.5	54.6	4.9
	425	7.0	60	80.0	60.3	56.1	61.5	7.1	57.1	—
	450	6.5	60	80.0	59.8	55.6	62.8	8.2	57.2	—
角田炭	350	3.5	30	40.0	37.0	32.5	31.5	10.7	28.1	13.5
	375	3.5	35	40.0	30.5	26.0	15.8	11.8	13.9	46.5
	400	7.0	65	80.0	63.5	54.5	59.2	13.5	51.2	6.0
	450	7.0	60	80.0	59.5	50.5	65.5	12.1	57.6	—
幌内炭	300	0.8	30	40.0	36.9	32.3	41.5	10.6	37.1	—
	350	2.5	65	80.0	71.5	62.5	40.1	14.9	34.1	45.5
	375	7.0	60	80.0	67.5	58.2	58.2	14.1	50.0	14.1
	400	7.0	65	80.0	62.5	53.2	61.8	14.7	52.7	0.9
	450	7.0	65	80.0	58.9	49.5	62.8	14.6	53.6	—

試料名	乾留温度 ℃	使用溶剤量 (ℓ)	抽出時間 (min)	試料炭量 (g)	乾留試料炭量 (g)	乾留炭の純炭量 (g)	抽出残渣量 (g)	残渣灰分量 (%)	抽出残渣中の純灰量 (g)	見掛上の抽出率 (%)
英国ダレム炭	250	7.0	60	80.0	79.2	77.8	5.4	7.5	5.0	93.6
	300	7.0	65	80.0	78.9	77.5	2.7	18.6	2.2	97.2
	350	7.0	65	80.0	78.4	77.0	3.2	5.9	3.0	96.1
	375	7.0	65	80.0	76.4	75.3	13.2	3.4	12.7	83.1
	400	7.0	65	80.0	74.3	72.9	5.7	3.2	5.5	92.5
	425	7.0	65	80.0	71.6	70.2	46.2	2.2	45.2	35.6
	450	7.0	65	80.0	68.9	67.5	57.0	—	—	—
米国ポカホンタス炭	300	7.0	60	80.0	79.0	74.3	58.2	4.8	53.4	28.1
	350	7.0	60	80.0	78.8	74.1	61.2	4.8	56.4	23.9
	375	7.0	60	80.0	78.6	73.9	60.5	5.0	55.5	24.9
	400	7.0	65	80.0	78.2	73.5	69.8	5.4	64.4	12.4
	450	7.0	63	80.0	74.5	69.8	73.8	4.4	69.4	0.6

この結果では粘結，非粘結炭何れの場合も或る温度で抽出量の最大値を示しており，その点非粘結炭では抽出量増大及び山が現われなかつた既報[2]の乾留炭をソックスレー装置によりピリヂン抽出を行なつた結果とは相異している。しかし非粘結炭である角田，幌内炭の抽出量の最大値は40～50%程度で弱粘結炭である赤平炭でも最大抽出量が87%であるのに比すれば遙かに小さい値である。



第3図 キノリン抽出量

又粘結炭間においてもGieslerプラストメーターによる流動度が最も大きい夕張炭の最大抽出量が真谷地炭のそれより稍々小さく，最大抽出量とGieslerプラストメーターによる流動度との間には一貫した関連性が存在しない如く考えられる。即ち既報の結果[2]と類似の傾向が認められているのである。

この実験操作においては乾留により石炭のコークス化が大きく進行した場合を除いては，溶剤により石炭が膨潤し，一方流動する溶剤に同伴して膨潤した石炭質が溶液中に混入して来る事が考えられる。

その証拠としては抽出物中の灰分は第3表に示される如く普通ソックスレー抽出装置等における抽出物に比し相当多量である事をあげる事が出来る。

この事は問題となる点でもある。何故かと云へば溶剤により膨潤した石炭質は勿論その粒子原形を保持しているものでなく相当小さい粒子に解膠しているものと考えられる事は濾過層である石綿シートを通過した事からも容易に首肯される。一方今迄屢々述べた如く石炭質の抽出物と抽出残渣部との区別は本質的なものでないと考えられるので，ここでも真の抽出物を云

々する事は困難な問題である事になる。とは云え一応灰分の多い抽出物は所謂完全なる抽出物ではなく，非抽出物として残留すべきものも溶剤中に混入して来たものとの見地に立ち第3表の結果から補正された抽出量を算出する事とした。

即ち一般的にソックスレー装置によるピリヂン抽出物中の灰分含有量は試料石炭の灰分量によつても異なるが大体0.1～0.3%であり，その場合の抽出実験が主としてソックスレー装置を使用している事から灰分含有量の少ない英国ダレム炭の抽出物灰分の許容量を0.1%，他の石炭のそれを一応一律に0.3%として抽出物，抽出残渣灰分から次式により換算を行なつた。

$$\frac{c+ax}{1+x}=b$$

ここで　x：真の抽出物（灰分0.1～0.3%）の量1に対し混入した抽出残渣量
a：抽出残渣の灰分含有量
b：抽出物灰分の実測値
c：抽出物の許容灰分（0.1～0.3%）

かくして算定されたxから補正抽出量は見掛抽出量に$\frac{1}{1+x}$を乗ずる事によつて算出される。

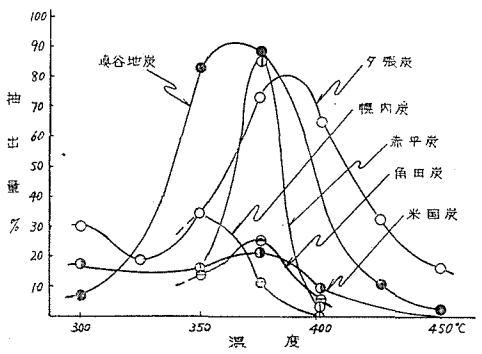
得られた結果を第4表及び第4図に示す。

第4表　補正抽出率

試料炭名	乾留温度 ℃	抽出物灰分量 (%)	抽出物中の残渣の混合割合 (x)	補正抽出率
夕張炭	300	0.6	0.065	30.1
	325	2.4	0.750	18.7
	350	1.6	0.277	34.1
	375	1.9	0.188	72.7
	400	2.3	0.179	64.2
	425	1.3	0.172	32.7
	450	2.3	0.196	16.1
真谷地炭	300	2.5	0.647	7.7
	350	1.4	0.069	82.6
	375	2.1	0.069	88.2
	400	2.0	—	—
	425	0.8	0.063	10.3
	450	4.5	0.894	2.7
赤平炭	350	4.5	1.355	16.4
	375	0.8	0.026	85.2
	400	2.0	0.309	3.7
	425	2.9	0.619	—
	450	1.4	0.162	—

試料炭名	乾留温度 ℃	抽出物灰分量 (%)	抽出物中の残渣の混合割合 (x)	補正抽出率
角田炭	350	0.7	0.040	13.0
	375	6.6	0.875	24.8
	400	1.2	0.083	5.5
	450	—	—	—
幌内炭	300	4.2	0.610	—
	350	4.0	0.339	34.0
	375	3.2	0.266	11.1
	400	2.1	0.143	0.8
	450	3.9	0.336	—
英国ダレム炭	250	1.1	0.156	81.0
	300	0.8	0.039	93.6
	350	1.0	0.184	81.2
	375	0.34	0.078	77.1
	400	0.17	0.013	91.3
	425	0.27	0.088	32.8
米国ポカホンタス炭	300	2.0	0.607	17.5
	350	2.1	0.667	14.3
	375	0.9	0.146	21.7
	400	2.1	0.321	9.4
	450	2.0	0.436	0.4

この補正抽出量では当然見掛抽出量より小さく出ているが，大体的傾向としては第3図に示した抽出残渣量より計算した見掛抽出量の傾向とは大差なく，矢張各石炭の抽出量の最大値と夫々の石炭の軟化状態中の最高流動度との間には関連性が認められないでいる。即ち夕張炭の最大抽出量は真谷地炭のそれに比して依然低いのである。従つて溶剤による膨潤作用により抽出物の量が正確に測定されていないため，抽出量と流動度との間の関係が認められないという懸念は一応否定される事になる。



第4図 キノリンによる補正抽出量

この事は乾留炭のソックスレー装置によるピリヂン抽出の結果において認められたものと軌を一にしており，その場合でも抽出量の最大値と最高流動度との間には一貫した関係が認められていない事は既に述べた。又そのためにも本実験を計画し，抽出量の最大値と流動度の関係を究明せんとしたのであつた。即ち前述の実験では乾留炭を冷却した後，ソックスレー装置

により抽出操作を行なつているので，その場合の抽出温度と軟化状態温度の大きい相違，冷却過程における石炭質の変質等の各種懸念をなくするため本実験を行い，分散フミン量と流動度の関係を更に追究せんとしたのである事は初めにも述べた。

一方夕張炭の最大抽出量を示す温度は380～390°Cであるのに対し，真谷地炭では350～360°C，赤平炭では370°C，幌内炭350°C附近となつている。

この結果も既報の結果[2]と殆んど一致している。即ち真谷地炭では360°C，角田炭では370°C附近となつている。

かくして以上の傾向では抽出量の絶対値には大差あるが，抽出量の増減傾向は乾留炭のソックレスレーピリヂン抽出の結果も本実験の結果も類似しているのである。従つて既報で乾留炭のソックスレーピリヂン抽出の結果から論じた事柄は本実験結果にも当はまり，本実験を実施した理由である前記の1)抽出温度と軟化状態温度の差，2)冷却過程における石炭質の変質等の懸念は一応結果の考察には支障のないものと見做す事が出来る事が明らかとなつた。

即ち換言するならば抽出量の増減傾向に関する限り，本実験の如き困難な操作を実施しなくても乾留炭のピリヂン抽出（ソックスレー装置による）により充分間に合はせる事が出来るのである。

以上の如く抽出量の最大値では最高流動度との関連性は否定されたが，前述の最高抽出を示す温度に再び戻つてみる。即ち真谷地，赤平炭等のそれは370°Cまでであり，夕張炭では380～390°Cで前者に比し高い。

一方北海道粘結炭の最高流動度を示す温度は430°C附近であり，又流動度が50 div/minに達した温度で定義される融点は大体400～410°Cである。即ち真谷地炭，赤平炭の示す最高抽出量の温度は軟化状態範囲より低温側にある事になる。

Gieselerプラストメーターにおける石炭層中心温度と測温個所の差は8°C程度であり，本実験における測温個所の温度と底面の最高温度附近のそれとの差は温度保持中で15～20°Cである。従つて両者の間における温度差を20°—8°＝12°Cとしても，真谷地，赤平炭等の最大抽出量を示す温度は370°＋12°＝382°Cで，初軟化点附近の温度であり，軟化状態温度範囲には入つていない。事実第2表の乾留試験結果に示されている如く夕張炭では最高抽出温度に近い400°Cはで完全な軟化溶融状態が認められるのに対し，真谷地の最高抽出量温度に近い350°Cでは底部の一部が軟化溶融状態を示すに止つている。

この結果は真谷地，赤平炭等の示す抽出量の最大値と軟化溶融状態との間には何等直結した関係が存在しない事を示すものと考える。この事は前記の如く本実験結果のみならず乾留炭のソックスレーピリヂン抽出にもそのまま当はまるのである。これまでにおいて軟化状態の発生と分散フミン量の密接不可分な関係を記述したのに，此処において始めて軟化状態温度範囲外に，即ちそれより稍々低温側に抽出量即ち分散フミンの量の最大値が現われる事を認めなけ

ればならぬ事となつた。この事は前述の如く既報の結果にも認められていたが，1) 抽出温度の低い事，2) 冷却過程の石炭質の変質の二つの懸念のため，明白な事実として認める事を躊躇していたものである。

然らば軟化状態の発生と分散フミン量の密接な関係にかかわらず，何故真谷地，赤平炭等において軟化状態発生の直前に抽出量の最大値，即ち分散フミン量の最大値が現われ，軟化状態温範囲においてはむしろ低下しているかが問題である。しかしこの事は実際の乾留過程においては起りそうもないと考えられる。即ち抽出操作において始めて現われる現象と推察されるのである。それは既報[3]の場合も，本実験条件においても多量の溶剤を使用して抽出操作を行なつており，抽出物は溶剤中に分散又は懸濁している状態で，実際の軟化状態とは様相が非常に異なつている。実際の軟化状態においては少量の液相成分 (10% 以下と考えられている) に分散フミンが分散するのであるから抽出条件とは大きい相異がある理である。

つまり溶剤による抽出量は以上の如く潜在的分散フミンの量を示すものと観る事が出来るのであるから，軟化状態中の流動度と分散フミン量の関係を検討するには軟化状態中の分散フミン量のみを問題視すべきである事になる。即ち軟化状態温度範囲の分散フミン量はそれが抽出により測定されたものであれば，潜在的なものであつても実際の軟化状態中の液相成分に分散する分散フミンの量と何等かの関係が存在する可能性があるからである。

かくして抽出操作により抽出量の最大値を示す乾留温度が存在したとしても，それが軟化状態温度範囲より外れている場合では，少なくとも軟化状態中の流動度との関連性において分散フミン量を検討する場合にはそれは問題外としても良いものであると考えられる。

以上の見地に立つて軟化状態温度と考えられる 390°C 以上での抽出量をみると，流動度の最も大きい夕張炭が最大量を示し，流動度において若干低い真谷地炭のそれが稍々低い値を示し，流動度の極めて小さい赤平炭では遙かに少なくなつており，流動度と分散フミン量の関係を認める事が出来るのである。

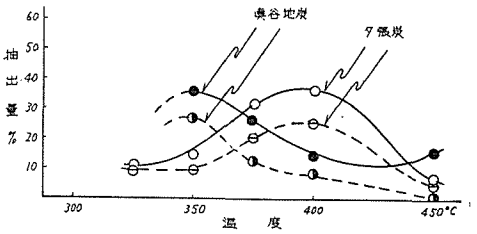
なお，この最高軸出量を示す温度が非粘結炭及び弱粘結炭において低く現われる事は，X 線研究からの Blaydon[3] 等の見解として「結局石炭の粘結性に関し，強コークス炭では軟化状態は比較的高温において起るが，弱コークス炭では “mobile molecules” は存在しても，それがあまり低温度で軟化状態が発展するので，更に高温で化学的分解のためその粘結塊の強さを弱いものにしてしまい結局粘結が起らない。従つて “mobile” な成分はその mobile を相当高温まで保持出来る熱安定性のあるものでなければ粘結性発現に有効でない」と述べている事と一脈相通ずるものがある。

更にキノリン抽出物の性状を検討する目的をもつて，キノリン抽出物をソックスレー装置によりピリヂンで再び抽出を行い，その抽出物を同様にクロロホルム抽出を行なつてみた。

試料としたキノリン抽出物は夕張，真谷地炭の抽出物の 2 種で，この 2 種を選んだ理由は抽出量の最大値と軟化状態中の流動度が全く逆になつている問題点を投じた石炭であるためで

ある。

その結果は第5図に示されている。

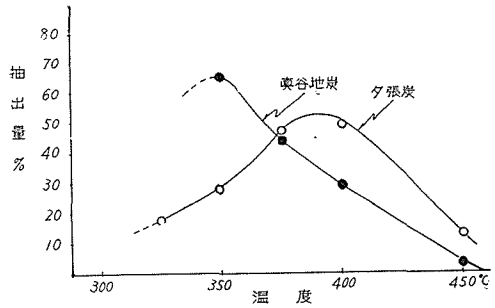


第5図　キノリン抽出物のピリヂン
クロロホルム抽出量

この結果で更に明白になつたのは両石炭の最大抽出量を示す温度の相異で，真谷地炭では350°C，夕張炭では400°Cとなつており，最大抽出量を示す温度が軟化状態温度より外れている前者と，含まれている後者の相異が明瞭に現われている。又390°C以上での抽出量は明らかに夕張炭の方が多い。クロロホルム抽出量は大体ピリヂン抽出量と比例的関係が認められている。

何れにしても軟化状態中の抽出量のみを流動度と直結するものと見なし，しかもこのピリヂン抽出量が実際の分散フミン量と比例する関係が存在するものと仮定すれば，夕張炭が真谷地炭より大きい流動度を持つ事はこの抽出量の結果から容易に類推される事である。

更にピリヂンによる不溶物の性状を追究する目的で前述の如くピリヂンによる加圧抽出操作を試みた。即ち300 cc耐圧鉄製容器中にソックスレーピリヂン不溶解キノリン抽出物1 gをとり，ピリヂン100 ccを入れて加温しながら3時間振盪し，その抽出物を遠心分離器により分離した後，再び新ピリヂン100 cc入れて同様の抽出操作をより高い温度で行うと云う方法を採用した。使用した温度条件は100°C，150°C，200°Cの3種であり，従つてキノリン抽出物中のソックスレー装置によるピリヂン不溶解部分は4部分に細別されたのである。

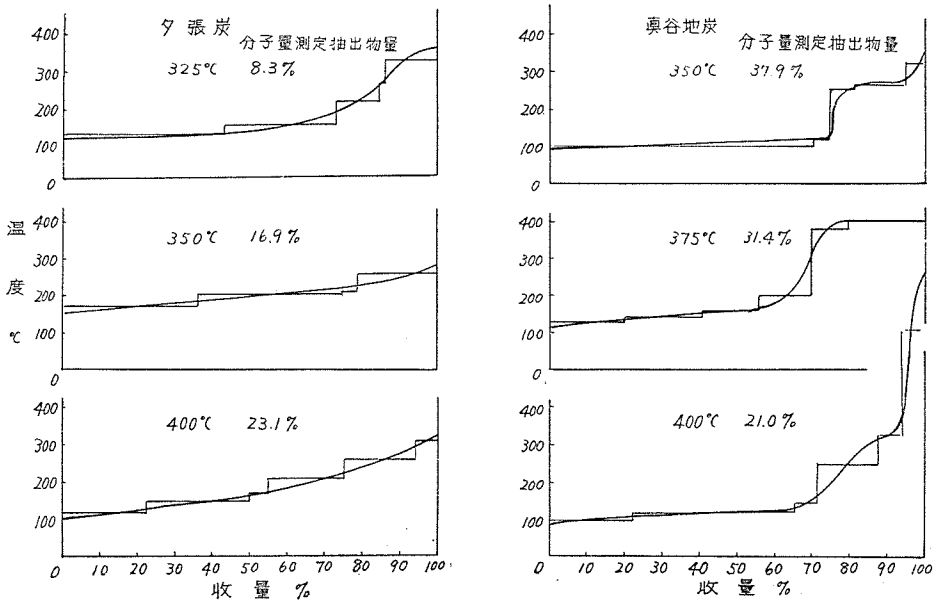


第6図　キノリン抽出物中の
全ピリヂン抽出量

その結果の中，200°Cまでの加温圧ピリヂン抽出量と，ソックスレーピリヂン抽出量中，クロロホルム可溶部を差引いたものの合計量を示すと第6図の如くになる。

前[1]において乾留炭抽出物の分子量分布について述べたが，本実験における抽出物についても同様に分子量分布を夕張炭，真谷地炭の両種について測定を行なつた。

即ちピリヂン加圧抽出物は前記4部分の中3部分について，又ソックスレーピリヂン抽出物中クロロホルム不溶部を90% ピリヂン—水混合溶剤，及び100% ピリヂンによつて再抽出を常温で行なつて不溶部を含めて3部分に分ち，合計6部分（加圧ピリヂン200°C不溶部は除く）について夫々カテコールを使用してラスト法により分子量を測定し，それから分子量分布曲線を描いたのが第7図である。



第7図 ピリヂン抽出物の分子量分布

この結果で両炭種からの抽出物間に現われている明白な相異はその分布の連続性である。即ち350°C乾留炭からのものでは，真谷地炭の場合，大体二つの大きいグループに分れ，大きい階段状の区切が認められるのに対し，夕張炭では実にスムースな漸増曲線が現われている。真谷地炭の大きい抽出量を示す375°Cのものでは全体の30%程度の分子量400程度のものと，70%の200以下のものとの両群に大きく区別が出来る傾向が認められ，第5図と第6図の最大抽出量の夕張炭との比較において，真谷地炭では比較的分散性の小さいものが多いと述べた事を裏づけている。

一方軟化状態温度範囲に入る400°Cの抽出物の比較では抽出量そのものは23%，21%で大差はないが分子量分布の差は実に著しいものがある。即ち真谷地炭では大体10%程度の400～800の大きい分子量のものと，20%程度の200～300のもの，及び70%程度の200以下のものが明白に階段状に現われているのに対し，夕張炭では極めてスムースな漸昇曲線を示している。

この事は両炭種間の大きい質的相異を示すものと考えられ，前報[1]においてのべたものと大体同一のものである。即ち夕張炭の分子量曲線の極めてスムースな上昇曲線はこの曲線の延長が非抽出部にも継続している事を容易に首肯せしめる程であるのに対し，真谷地炭では抽出物と非抽出物との間の性状の差に断層的，飛躍的なものをより強く感ぜしめるのである。

この事が既報[2]において，夕張炭においては真谷地炭に比しピリヂン抽出量で判定されるよりも以上に軟化状態中における分散フミンの量が多く，従つて流動度が大きいと推定し根拠となつたものである。しかし今ここでは別の見解も成立つ事を妥当ならしめるものがある。

即ち軟化状態中において液相組成に分散し全体として流動相を呈する組成分の生成は，今まで述べて来た如く，溶剤による抽出量によつて示されるが如き分散性の大きい組成分の量が多い事によつて助長される事は論を俟たず本質的問題であるが，その外に附随的な因子として石炭質構成成分の分子量が大きい連続的漸増傾向を持つと云う事自体が軟化状態中における流動相成分の生成量の増大をもたらすものではないかと云う事である。

その機構としては次の二つのものが考えられる。即ち

1)　少量の液相成分を溶媒として分散フミンがそれに分散し，流動相成分を生成するにはその分散フミンの大きさが漸進的に相異している事は溶媒への分散を容易ならしめる。つまり液相成分に分散フミンが分散して流動相成分を生成する際の難易に関するものである。具体的に云えば，今液相成分に分散フミンが分散する場合，先づその液相組成分に近い小さい分子量のものから分散して，逐次大分子のものに及ぶとすれば，それら分散性フミンの分子量が連続的に増大している事はその分散速度を高め，全体の流動相形成量も多くなると考えられる。

2)　少量の溶剤に多量の溶質が分散している濃厚分散系において，分子量が連続的に相異した溶質を分散している系では，階段的に大きく分子量の異なる幾つかのグループからなる溶質を分散した系よりその流動性が大きい。即ち流動相成分の流動度自体に関するものである。具体的に云えば，砂の一群において，その粒度が連続的に変化するものにおいては，階段的に変化するものの一群よりは全体としての流動性が大きいと考えられることに因るものである。

以上の如き二つの理由により分散性フミンの分子量が連続的である事が夕張炭をして，真谷地炭より大きい流動度を有せしめるものと考えられるのである。

更に前報[1]に書いた乾留炭のピリヂン抽出物の分子量分布曲線と比較してみる。

先づ夕張炭について云えば，両者の結果は極めて良く一致している。即ち本実験条件においては抽出量が増大しているのに対して，前述のピリヂン抽出物の延長が明らかに認められるのである。今前報[1]の夕張炭の 380°C の場合と本実験の第7図の 400°C の場合についてみると前者は抽出量 20%，後者は 23% であるが，後者ではクロロホルム抽出物が除かれているので，前者の比較的高分子量部である非抽出部の一部を含むとすれば，　温度が 20°C 高いため分解による小分子量部が新たに生成しているとしても，前者の分子量の連続性が更に非抽出部へ延長していた事が明らかに示されており，後者においてもこの延長が非抽出部へ更に継続していると考えることは無理ではない。

一方真谷地炭では前報[1]に示された結果の末端に表われている高分子量部がこの第7図では抽出部分の増大と共に，それが明白に或高分子量組成分の一群の抽出部への移行となつて示されている。例えば前報[1]の真谷地炭の 380°C とこの第7図の 375°C の場合についてみると，前者は抽出量が 11.4% に対し，後者は 31.4% で量的に大きく，前者における非抽出部の一部が抽出部中に含まれて来ている事が明らかであると共に，後者においては飛躍的に大きい 400 以上の分子量の組成分が加わつて来ている。

かく夕張炭と真谷地炭の分子量分布からみた相異点が明白になつて来ている。

即ち既報[1]においてコークス添加により真谷地炭の流動度が他炭に比し急激に低下する事を明らかにし，又ピリヂン抽出操作より真谷地炭が夕張炭に比し著しく大きく流動度を低下する事を示した[2]。そしてこの事から真谷地炭では軟化状態中における流動相成分の量は必ずしも他炭に比し多くはないが，そのものの分子量が平均して低く従つて流動性が大きく，そのため石炭全体としても夕張炭の 100,000 div/min に比すれば小さいが，30,000 div/min 程度の比較的大きい流動度を示すものと推定した。つまり軟化状態中の流動相成分の量が比較的少なくその流動性が大きければコークス粉添加の場合，そのコークス面に軽質成分が吸着されれば，又原炭のピリヂン抽出によりその組成分が抽出除去されれば流動性は著しく低下する筈であるからである。

所がこの推定事項は前報[1]及びこの場合の分子量分布の測定から実験的に認められている。

即ち前報[1]の真谷地炭の 430°C の場合の分布は 200～250 程度の分子量のもののみからなる抽出物の組成を示し，第7図 400°C のものでは低分子量 (100～150) のものと，300 以上 800 程度の大きい分子量の組成の群別を明らかに示し，しかも前述の理由から，この大きい分子量のものは実際の軟化状態中において流動相成分の構成となり得るものか否かは疑問であり，たとえ構成成分であつても，コークス粉添加，ピリヂン抽出等により軟化状態中の軽質組成分の減少換言すれば溶媒量の減少により流動相成分の列外にはみ出して来る可能性の多いものである。

以上で軟化状態中の流動相成分の構成要素である分散フミンの量の問題と流動度との関係を実験的に考察し，併せて質の問題として分子量分布の測定を試み，これから更に石炭の粘結特性の問題に若干触れた。

唯最後に述べておく事はこの研究は全体としては終了したものではなく，今後も引続き継続されて行くものであるが，コークス化に関する部門として軟化状態と分散フミンの関係を更に明らかにする目的のため，ここに記載したものである。又クロロホルム可溶部はアルミナを充填剤としてクロマトグラフィ分析を行い，その細別部分の分子量元素組成等に関しても結果を得ているが，本研究の目的には直接関係するところが少ないので割愛した。唯ここで若干つけ加えておく事はクロロホルム可溶部は前記クロマトグラフ法により 4～5 の部分に明瞭に分別する事は可能であるが，ピリヂン抽出物のクロロホルム不溶部はクロマトグラフィによる分別は不可能であつた。この事は一面から見れば所謂 β-相当部は屢々今まで述べて来た如く分散性のフミン質であり，その構成単位成分間の性状の相異は大きな化学的構造の差に因るものではなく，単にその大きさ即ち分子量的差異のみの質的相異を有する各構成成分から成立つている事を示すものと見る事が出来る。しかして，この分子量的相異のみが主なる構成成分間の差

であるとすれば，それらの分子量，全体としては分子量分布の状態が石炭質の特性に重要な関連性を持つ事は明らかである。従つて夕張炭，真谷地炭等の粘結炭間の粘結特性を究明して行く手段として抽出物の分子量分布の測定は極めて重要なものである事も自ら明らかである。

しかし今の質的相異が分子量の大小のみであるとしたのは同一石炭の分散フミンの構成単位体間の場合であつて異種炭，特に大きく性状の異なる異種炭間においては，前報[1]において抽出物の元素組成から述べた如くその化学的特性の差も充分追求されねばならぬ事は勿論である。

特に注目すべきであると考えられる事は前報[1]において述べた，抽出物，抽出残渣の元素組成の相異から，夕張炭ではその差は最も少なく，それより高石炭化度炭でも，低石炭化度でも抽出物の性状は原炭より夕張炭のそれに似て来ることである。従つて夕張炭に関する限り抽出物と非抽出物の性状の差は少なく，前述の如く抽出物の分子量の漸増性からも単に分子量のみが相異する一連の単位体の集合物と見做す事も出来ないことはない。一方それより高石炭化度炭では芳香族環縮合の度合が著しく進行するのであるから，抽出物は比較的水素が多く，環数即ち分子量も小さく，これに対し非抽出部は環数の多い即ち大分子量のものから形成されていると考えれば，この場合も又抽出物と非抽出物の性状の相異も本質的なものでない事は無理なく了解出来る。

しかし夕張炭より低石炭化度炭においては抽出物は原炭より水素，酸素共に少ない傾向を示し，抽出物がより芳香族環化が進行している事が示されている。しかも抽出残渣部の大分子傾向は酸素に帰因する事は既に述べている。従つて低石炭化度炭の抽出物と非抽出部の質的差異は分子量の大小のみで解決されるものであるか，或は又化学構造上にも大きい差異があるものかは，その酸素による大分子化の結合方式が明らかにされねば明白でない。最近 Lahiri 等[5]は石炭の分子はファンデルワールスの力よりむしろ水素結合により結合しているとみた方がより妥当であるとしている。若しそれが正しいとすれば，低石炭化度炭では含酸素も多く，従つて -OH 基も多いのでそれによる分子間力が水素結合の結果強められていることになり，抽出残渣部は抽出部に比べ，芳香族環化の度合が少なく，しかも OH 基を有する割合が多いと云う事になる。又既に述べた如く，石炭の化学的性質は芳香族環化，換言すれば黒鉛構造炭素よりはその周辺原子群，即ち外側基群によつて大きく左右される事が知られている[6]。従つて抽出物と非抽出部の質的相異が外側基群の存在量に因るものであるとすれば，低石炭化度炭において，抽出部と非抽出部の質的相異は本質的なものでないと云うとしても，その意味は夕張炭の如き，又それより高石炭化度におけるものとは意味が異なる事を充分承知しておく必要があることになる。

最後に本研究実施に当り，御指導を賜わつた武谷愿教授，又実験に力を尽くされた牧野和夫氏，林茂，真壁正孝の両君，又実験費，資材の面で御援助を戴いた富士製鉄室蘭製鉄所研究

部員久田清明氏に深く感謝の意を表する次第である。

引 用 文 献

1) 武谷愿, 久郷昌夫: 石炭及び乾留炭のピリヂン抽出物に関する研究, 北大工研報, 第17号,
2) 久郷昌夫: 北大工紀要, 第9号, No. 3, 383 (1953).
3) Northern Coke Research Comittee Progress Report, No. 38 (1943).
4) 久郷昌夫: 北大工紀要, 第8号, No. 3, 1 (1950).
5) Kini, K. A. and Lahiri, A.: Fuel. 35, 71 (1956).
6) Whitaker, A.: J. Inst. Fuel, 38, 218 (1955).