

石炭の固体 NMR 測定による芳香族クラスター 平均サイズの推定

— 1999.4.13 受理 —

大阪大学 貴傳名 甲*¹, 村田 聡*¹, Levent ARTOK*², 野村 正勝*¹

1. 緒言

石炭有機質は一般に、さまざまなサイズを有する芳香族クラスターがメチレン基、エーテルなどの架橋で連結され、アルキル基やナフテン環がそれに結合した構造をもつと考えられている^{1)–10)}。石炭中に含まれる芳香環のクラスターサイズが石炭の反応性に大きな影響を与えることはよく知られており、たとえば、熱分解のシミュレーションモデルである CPD モデルでは、芳香族クラスター中の炭素数が重要な構造パラメータの一つとして採用されている¹¹⁾。また、石炭の熱分解や液化における石炭分子の解重合反応の中で、架橋開裂反応は重要であるが、同じ種類の架橋でも、連結されている芳香環のサイズによってその架橋の結合開裂エネルギーに大きな差が生じることが知られている^{12)–14)}。石炭中の芳香族クラスターサイズは Hayatsu ら¹⁵⁾ のクロム酸酸化による生成物の分析、大内ら¹⁶⁾ の液化生成物の詳細な分析、著者ら^{8) 17)–19)} および Hatcher ら⁹⁾ の急速昇温熱分解実験など、数多く行われてきたが、これらの手法では分析を行うことができたフラクションの収率が問題であり、さらに分析対象は GC や LC で分析可能な程度の低分子量成分に限定される。

一方、固体 NMR の有効な測定手段として 1970 年代に交差分極 (Cross-polarization, CP) 法²⁰⁾ とマジック角回転 (Magic Angle Spinning, MAS) 法²¹⁾ が報告されるのと前後して、石炭の固体 ¹³C-NMR 測定が行われるようになってきた^{22) 23)}。その後、徐々に測定法は確立してきたように思われる。たとえば、Pugmire らは CP/MAS 法によるアルゴンヌ炭の測定を行い、

さらに Dipolar Dephasing (DD) 法による測定結果を援用して石炭中に含まれる炭素を分類し、9つの構造パラメータを提案した^{24) 25)}。彼らはこれを CPD 熱分解モデルに利用している。しかしながら、Fuel 誌のディベート²⁶⁾ で討論されているように、CP 法は定量性の点で常に疑問があるため、石炭の構造解析という目的には適さないと考えられる。そこで、CP を用いず、¹³C 核を直接励起する手法 (Single Pulse Excitation, SPE) による測定が考えられるが、SPE 法では CP 法で得られる感度向上 (最大で ¹H 核と ¹³C 核の磁気回転比=約 4 倍) の利点がなく、また通常、¹H 核と比べて ¹³C 核の緩和時間は長いパルス待ち時間を長くする必要があり、S/N 比の良いスペクトルを得るために非常に長時間を要する。そのような欠点があるにもかかわらず、Stock ら¹⁰⁾ や Snape ら²⁷⁾ を始め、石炭の SPE および SPE-DD による ¹³C-NMR 測定の報告例も見られるようになってきた。さらに、DD 法では Dephasing time をパラメータとして 10 回程度、一つのサンプルについて測定する必要があり、定量的な測定を完結させるためには極めて長時間がかかる。また、最近の高磁場を有する装置では固体の異方性に起因するスピニングサイドバンド (SSB) を小さくするために高い MAS 回転数を必要とするが、高速回転によってシグナル強度の Dephasing time に対するオシレーションが起こり²⁸⁾、これが DD 法によるデータを解析する際の障害となる。そこで、我々は、DD 法に対する別法として ¹H-CRAMPS (Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy) 測定を行い、芳香族クラスターサイズを見積もる方法を考案した。CRAMPS は分光計に要求される性能が高く、あまり一般的な手法でなかったが、固体 NMR 専用の分光計の開発によって測定が比較的容易になってきた。しかしまだ石炭

*1 大学院工学研究科 分子化学専攻

大阪府吹田市山田丘 2-1

*2 Izmir 工科大学, トルコ

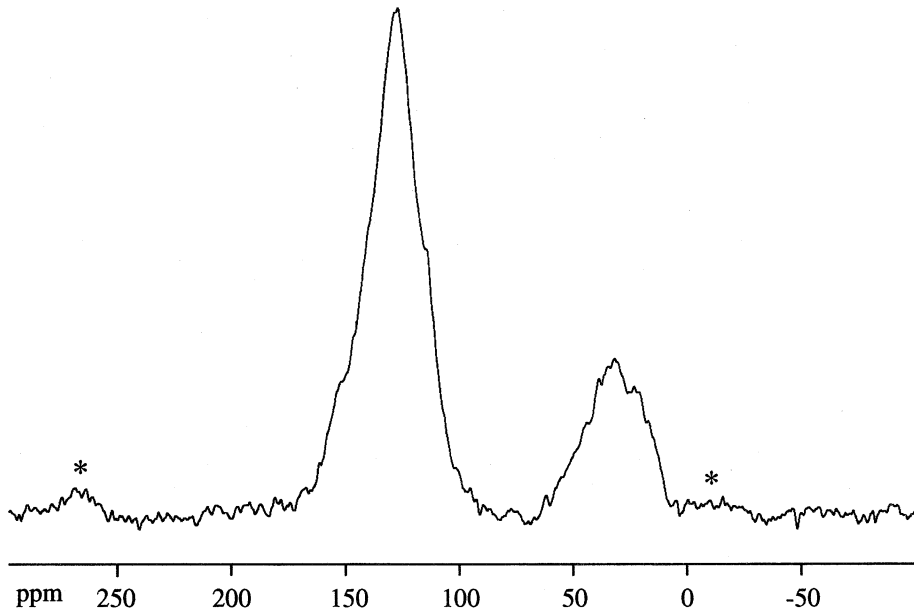


Fig. 1 SPE/MAS ^{13}C -NMR spectrum of Pittsburgh #8 coal. * =SSB

の分野ではそれほど測定されておらず、Macielら²⁹⁾、Rosaら³⁰⁾、ならびに齋藤ら³¹⁾による測定例が見られる程度である。本研究では、定量的な ^1H -NMR スペクトルを与える条件の探索結果と得られたデータを用いた芳香族クラスターサイズの推定法について述べる。

2. 実験

NMR 測定には Chemagnetics 社 CMX-300 分光計を用いた。超電導磁石は 7.1 T であり、 ^1H に対する共鳴周波数は約 300 MHz に相当する。 ^{13}C -NMR 測定は高出力プロトンデカップリング下、SPE/MAS 法により行った。測定に用いたパラメータは以下の通りであった：MAS 回転数 10.5 kHz、パルス幅 1.5 μ 秒 (45° パルスに相当)、パルス待ち時間 100 秒、データ点 1024、積算回数 1000-3000。 ^{13}C -NMR スペクトルの取得は Spinsight (ver.3. 5. 2) ソフトウェア上で行い、得られたスペクトルの処理は MacFID (ver.5. 4) および GRAMS/32 で行った。以下に分類した炭素の種類とカーブ分割に用いたパラメータ（ピーク位置 (ppm)；半値幅 (ppm)）を示す：カルボニル、カルボキシル炭素 (C=O, COO, 187, 178；12~15)、酸素が結合した芳香族炭素 (Ar-O, 167, 153；15~16)、アルキル基が結合した芳香族炭素 (Ar-C, 140；16~17)、内部・橋頭炭素ならびに水素が結合した芳香族炭素 (Bridgehead, Ar-H, 126, 113；17~18)、酸素が

結合した脂肪族炭素 (Aliphatic-O, 93, 70, 56；16~18)、メチレン炭素 (CH_2 , 40,31；16~17, 11~13)、メチル炭素 (CH_3 , 20, 13；10~12)。カーブ分割のピーク波形は Gaussian 型を仮定した。 ^1H -CRAMPS NMR 測定に対する適当な測定条件は、本研究で検討した。この測定では、石炭に吸着した水に由来する ^1H シグナルが現れる可能性があるため、減圧下、60 $^\circ\text{C}$ で 12 時間乾燥した石炭試料をグローブボックス内で NMR 試料管につめ、樹脂でシールしたのちに測定に供した。

測定には 8 種のアルゴンヌ炭を用いた。それらの名称および炭素含量を Table 1 に示す。

Table 1 The list of the sample coals

| Coal | code | Carbon content | | Hydrogen content | |
|----------------|------|----------------|----------|------------------|----------|
| | | wt%, daf | wt%, daf | wt%, daf | wt%, daf |
| Pocahontas #3 | PC | 91.05 | | 4.44 | |
| Upper Freeport | UF | 85.50 | | 4.70 | |
| Pittsburgh #8 | PT | 83.20 | | 5.32 | |
| Stockton | ST | 82.58 | | 5.25 | |
| Blind Canyon | BC | 80.69 | | 5.76 | |
| Illinois #6 | IL | 77.67 | | 5.00 | |
| Wyodak | WY | 75.01 | | 5.35 | |
| Beulah-Zap | BZ | 72.94 | | 4.83 | |

Table 2 Carbon distribution of the sample coals

| Carbon types | Carbon distribution (%) | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | PC | UF | PT | ST | BC | IL | WY | BZ |
| C=O, COO | 0.7 | 0.4 | 0.9 | 0.9 | 1.2 | 2.2 | 4.5 | 4.1 |
| Ar-O | 5.0 | 5.4 | 7.8 | 6.7 | 10.2 | 10.2 | 9.5 | 9.9 |
| Ar-C | 17.7 | 18.0 | 16.4 | 16.0 | 13.5 | 17.7 | 12.9 | 14.2 |
| Bridgehead, Ar-H | 62.7 | 56.1 | 49.9 | 52.7 | 41.5 | 41.9 | 42.2 | 43.4 |
| Aliphatic-O | 2.8 | 3.1 | 4.9 | 3.2 | 3.8 | 4.2 | 5.2 | 6.9 |
| CH ₂ | 6.1 | 10.0 | 12.6 | 13.2 | 19.4 | 16.3 | 17.1 | 14.4 |
| CH ₃ | 5.0 | 7.0 | 7.4 | 7.3 | 10.3 | 7.5 | 8.6 | 7.2 |

3. 結果と考察

3.1 ¹³C-NMR 測定

Fig. 1 に PT 炭の SPE/MAS ¹³C-NMR スペクトルを示す。他の試料についても同様に測定を行い、得られたスペクトルを対象に先に示した帰属ならびにパラメータに基づきカーブ分割処理を行い、各ピークの面積比から各々の種類の炭素の割合を炭素分布値として計算した (Table 2)。この方法では内部・橋頭炭素 (bridgehead) と芳香族三級炭素 (Ar-H) が分別できないが、芳香族クラスターサイズを推定するためには bridgehead の割合を知ることが重要である。このデータを求めるために ¹H-NMR の結果を援用し、後述する方法で芳香族クラスターサイズを計算した。

3.2 ¹H-CRAMPS 測定

石炭の CRAMPS 測定の主な報告例として Maciel らのグループの報告²⁹⁾がある。彼らは CRAMPS 測定において一般的なパルス系列である BR-24 を用いた測定を行っている。一方、Rosa らのグループは MREV-8 というパルス系列を用いている³⁰⁾。このパルス系列は、BR-24 より分解能が低いことが知られているが、一般に石炭の ¹H に由来するシグナルはブロードであるので、その影響は少ないと Rosa らは述べている。しかしながら、得られたスペクトルのカーブ分割を行う場合、十分に分離していないピーク同士のカーブ分割処理は任意性が生ずるなどの理由で一般にむずかしいことから、我々はより高い分解能が得られる BR-24 を用いた測定を行った。

3.2.1 測定条件の決定

まず、スペクトルの定量性に影響を与えと考えられるパラメータ、すなわちオフセット周波数、MAS 回転数、ならびにパルス待ち時間について検討を行った。CRAMPS 法による測定では、観測中心の周波数に Center Glitch とよばれるキャリアノイズの生成が

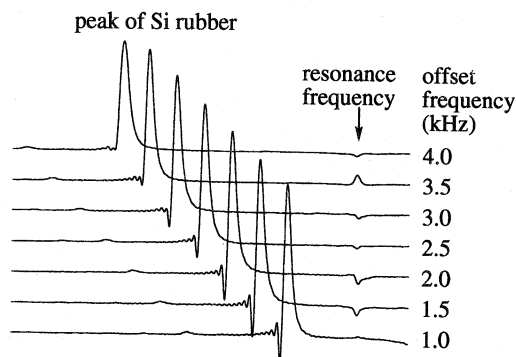


Fig. 2 A series of ¹H-CRAMPS NMR spectra of Si rubber with various offset frequencies

避けられない。測定時に用いるパルス系列のうち MREV-8 ではキャリアノイズが小さいので影響は少ないが、BR-24 の場合 Center Glitch は大きくなり、ピークがブロードになる石炭では石炭中の ¹H 由来のシグナルがキャリアノイズと重なることによってピークの解析を妨げる可能性がある。そこで、共鳴周波数と観測中心の周波数を意図的にずらして測定を行う。このずれをオフセット周波数とよぶ。オフセット周波数を大きくするとピークが著しくブロードニングしたり積分値の信頼性が低下する。Fig. 2 にオフセット周波数 1.0~4.0 kHz の間で変化させてスタンダードとして用いられるシリコンゴム (化学シフト 0.05 ppm) の測定を行った結果を示す。3.5 kHz と 4.0 kHz の間で著しくピークがブロードになったことから、石炭の測定に対するオフセット周波数を 3.5 kHz に設定した。次に、MAS 回転数の検討を行った (Fig. 3)。モデル化合物では 1 kHz 程度の MAS 回転数で測定が可能なることから、この場合の検討対象には石炭を用いた。回転数 2.5 kHz では、サンプルに由来しない未知ピークが見られ、1 kHz 以下では異方性に由来するショルダーピークが確認されたため、1.5~2.0 kHz の回転数が適当であることがわかった。三つめの検討としてパルス

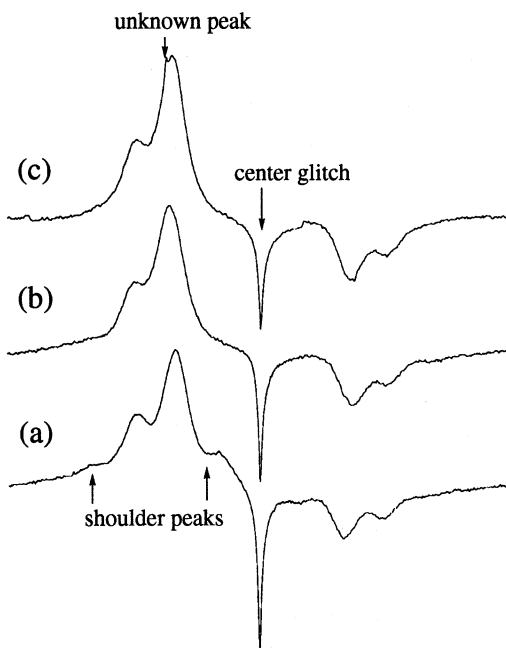


Fig. 3 ^1H -CRAMPS (BR24) NMR spectra of coal under various MAS speed
(a) MAS < 1.0 kHz, (b) MAS = 1.5 kHz, (c) MAS = 2.5 kHz

待ち時間を検討した。パルス待ち時間は緩和時間 T_1 の5倍以上が必要であることが知られているが、8種の試料炭を対象に T_1 を測定したところ、15~302ミリ秒といずれも1秒以下の値であったことから、パルス待ち時間は5秒に設定した。以上、測定条件をまとめると、MAS回転数1.5-2.0 kHz、オフセット周波数3.5 kHz、パルス待ち時間5秒となった。これらの測定条件で行ったCRAMPS測定においては 90° パルスに対応するパルス幅を 1.3μ 秒とし、256-512回の積算を行った。

3.2.2 モデル化合物を用いた定量性の検討

設定した測定条件下、モデル化合物として1,5-ジメチルナフタレン(DMN)と石油系アスファルテン(ASP)を用いて、スペクトルの定量性について検討した。前者では脂肪族水素：芳香族水素の理論値がわかっており、後者は石炭により近いサンプルであるが、溶液法 ^1H -NMR測定を行うことができる試料である。DMNの固体 ^1H -NMRスペクトルをFig. 4に、ASPの溶液および固体 ^1H -NMRスペクトルをFig. 5に示す。DMNでは、脂肪族水素：芳香族水素=1:1であるが、固体 ^1H -NMRスペクトルの解析によると、約1.05:1

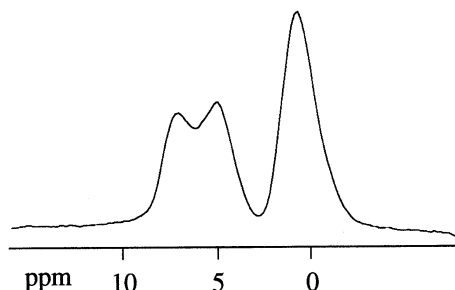


Fig. 4 ^1H -CRAMPS spectrum of 1,5-dimethylnaphthalene

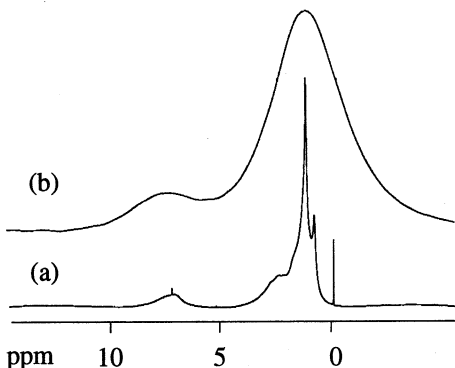
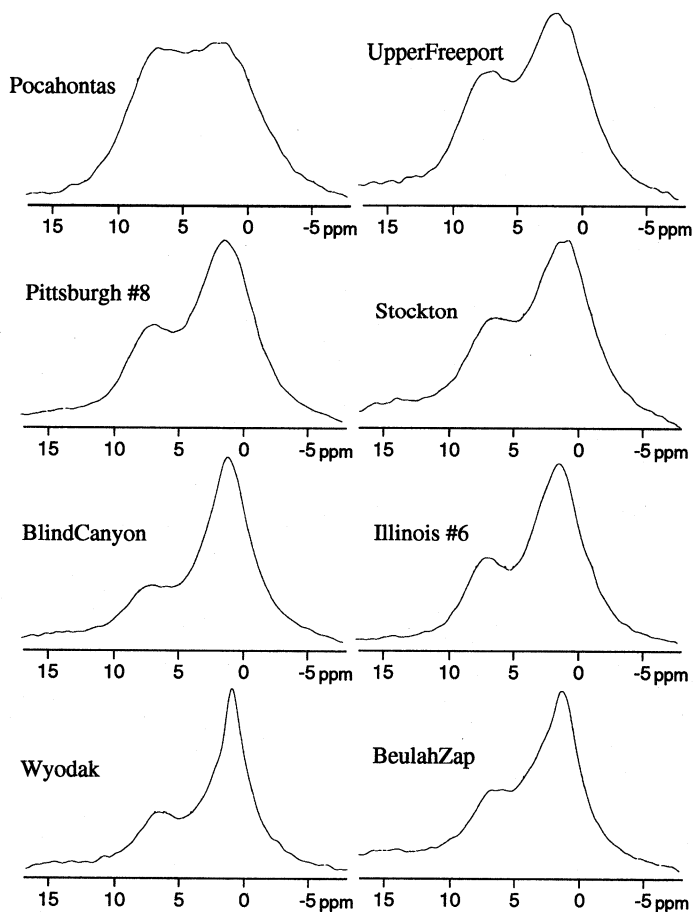


Fig. 5 ^1H -NMR spectra of AL/AM C5-asphaltene
(a) CDCl_3 solution, (b) solid, CRAMPS

となり、5%程度芳香族炭素が過小評価される傾向にあった。これは、オフセット周波数を3.5 kHzまで大きくしたために観測中心から離れた領域でピークの積分値の信頼性が低下したことによると考えられる。アスファルテンの場合も同様に溶液法で得られた水素芳香族性 $H_w = 0.147$ に対して固体では $H_w = 0.139$ であり、この場合も誤差は約5%と、固体 ^1H -CRAMPS測定では芳香族水素を若干少なく見積もる傾向にあることがわかった。DMNの繰り返し測定により再現性を確認し、石炭の水素芳香族性を見積もりに際しては、芳香族水素のピーク面積に1.05の補正係数を適用することとした。

3.2.3 石炭の ^1H -NMR測定

石炭の ^1H -CRAMPS NMRスペクトルをFig. 6に示す。いずれのスペクトルでも1~2 ppmに脂肪族水素、6~7 ppmに芳香族水素と考えられるピークが見られた。また、炭素含量が低い石炭(WY炭, BZ炭)では、4 ppm付近にショルダーが見られた。これは、OH基中の水素によるものと考えられる。スペクトルのカーブ分割によってそれぞれの種類の水素を分別し、面積比から芳香族性水素の割合 H_w を求めた

Fig. 6 ^1H -CRAMPS (BR24) spectra of the sample coals

(Table 3)。このカーブ分割のピーク波形には、Gaussian と Lorentzian の混合型を用いた。この値は、8 種のアルゴンヌ炭では高いランクの石炭で大きい傾向にあることがわかった。このことは、高ランク炭では芳香環が大きく、置換基が少ないと考えられることとよく一致する。一方、低ランク炭では、芳香環は小

さいが、置換基が多いため H_{ar} は比較的小さい値であった。OH, COOH 基中に含まれるプロトンの化学シフトは幅広く、2 ~ 3 ppm から 12 ppm 付近に現れることが知られている。本研究ではすべての OH を分離して考えることができなかったが、Rosa らの報告³⁰⁾では、OH と COOH 量を FT-IR 分析により見積もり、 H_{ar} を補正している。その補正前後の H_{ar} の差は高ランク炭である PC, UF, PT 炭で 0.01 ~ 0.03, BZ 炭で 0.08 であった。したがって、本研究で得られた値は、低ランク炭で若干大きく見積もっている可能性があるが、高ランク炭では OH 基の寄与は誤差の範囲程度であり、 H_{ar} は比較的正確に見積もられていると考えられる。

芳香族水素の数と芳香族三級炭素の数は同じであるので、得られた H_{ar} と元素分析値から求められる水素/炭素原子数比を用いて、芳香族三級炭素の割合

Table 3 Hydrogen aromaticity (H_{ar}) of the sample coals

| Coal | H_{ar} |
|----------------|----------|
| Pocahontas #3 | 0.40 |
| Upper Freeport | 0.36 |
| Pittsburgh #8 | 0.29 |
| Stockton | 0.36 |
| Blind Canyon | 0.24 |
| Illinois #6 | 0.27 |
| Wyodak | 0.33 |
| Beulah-Zap | 0.37 |

Table 4 Fraction of bridgehead carbon and protonated aromatic carbon

| Coal | Carbon distribution (%) | |
|----------------|-------------------------|----------------------------|
| | Bridgehead carbon | Protonated aromatic carbon |
| Pocahontas #3 | 39.5 | 23.2 |
| Upper Freeport | 32.4 | 23.7 |
| Pittsburgh #8 | 27.6 | 22.3 |
| Stockton | 25.8 | 26.9 |
| Blind Canyon | 20.7 | 20.8 |
| Illinois #6 | 20.8 | 21.1 |
| Wyodak | 13.8 | 28.4 |
| Beulah-Zap | 13.8 | 29.6 |

f_{Ar-H} が以下の式のように求められる：

$$f_{Ar-H} = H_{ar} \times H/C$$

Table 2 では、内部・橋頭炭素と芳香族三級炭素、すなわち水素が結合した芳香族炭素を区別していなかったが、ここで後者を求めることができたので差分により内部・橋頭炭素の割合が求められた。これらの値を Table 4 に示す。

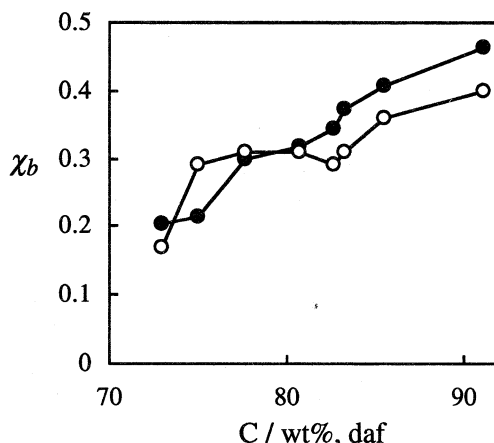
芳香族クラスターサイズを表すことができるパラメータとして Pugmire が提案した χ_b 値がある²⁴⁾。 χ_b は全芳香族炭素に対する内部・橋頭炭素の割合を意味するパラメータであり、たとえばベンゼンでは 0、ナフタレンでは $2/10=0.2$ 、ピレンでは $6/16=0.375$ となる。Pugmire らによると、 χ_b と芳香族クラスター中に含まれる芳香族炭素数は以下の式で関係付けられる：

$$\chi_b = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{C-19.57}{4.15} \right) \right) \times \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{C} \right) + \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left(\frac{C-19.57}{4.15} \right) \right) \times \left(1 - \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{C}} \right)$$

Table 4 に示した内部・橋頭炭素の割合と ^{13}C -NMR から求められる炭素芳香族性値を用いてから求めた χ_b を計算した。また、それぞれの χ_b に対応する一つのクラスター中の芳香族炭素数 C を上式から求めた。 χ_b と C を Table 5 に示す。これを Pugmire らが算出した値と比較すると、Fig. 7 のようになり、我々が導出した値は主に高ランク炭で若干大きいことがわかった。Pugmire らは四級炭素の観測に不利な CP 法を併用していたため、芳香族四級炭素の割合を低く見積もっている可能性があり、それに伴って χ_b も低く見積もる可能性が考えられる。特に、内部・橋頭炭素が多い高ランク炭でその傾向は顕著になると考えられる。したがって、本研究の方法で得られた値は石炭中の芳香族クラスターサイズをより適正に評価していると考えられる。

Table 5 χ_b and number of carbon per aromatic cluster (C) of the sample coals

| Coal | χ_b | C |
|----------------|----------|------|
| Pocahontas #3 | 0.462 | 22.6 |
| Upper Freeport | 0.407 | 20.0 |
| Pittsburgh #8 | 0.373 | 18.5 |
| Stockton | 0.343 | 17.1 |
| Blind Canyon | 0.317 | 15.6 |
| Illinois #6 | 0.298 | 14.5 |
| Wyodak | 0.213 | 10.4 |
| Beulah-Zap | 0.203 | 10.1 |

Fig. 7 χ_b values of the sample coals estimated by Pugmire et al. (○, ref 24) and this study (●)

4. 結 言

石炭の固体 NMR 測定から芳香族クラスター中に含まれる炭素数を推定する方法を考案した。 ^{13}C -NMR 測定では、定量性があると考えられている SPE/MAS 法による測定を行い、スペクトルのカーブ分割によって炭素分布を算出した。さらに ^1H CRAMPS NMR 測定を行い、芳香族水素の割合を算出した。この値と元素分析値から、 ^{13}C -NMR から求めた炭素分布で明らかになっていなかった芳香族三級炭素の割合を求めた。以上の測定、データより芳香族クラスター中に含まれる炭素数 C を見積もり、Pugmire らの報告値と比較したところ、彼らの値よりすこしずつ大きい値を得た。

(謝 辞) 本研究は日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業 (プロジェクト番号 1996 R 14801) の一環として行われたものである。ここに謝意を表す。

文 献

- 1) Given, P. H., *Fuel*, 39, 147 (1960)

- 2) Wisler, W. H., *NATO ASI Ser. C*, 124, 325 (1984)
- 3) Solomon, P. R., *New Approaches in Coal Chemistry*, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, No. 169, 61 (1981)
- 4) Heredy, L. A. and Wender, I., *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 25 (4), 38 (1980)
- 5) Shinn, J. H., *Fuel*, 63, 1187 (1984)
- 6) Hüttinger, K. J. and Michenfelder, A. W., *Fuel*, 66, 1164 (1987)
- 7) Muntean, J. V. and Stock, L. M., *Energy Fuels*, 5, 767 (1991)
- 8) Nomura, M., Matsubayashi, K., Ida, T. and Murata, S., *Fuel Process. Technol.*, 31, 169 (1992)
- 9) Hatcher, P. G., Faulon, J.-L. and Wenzel, K. A., Cody, G. D., *Energy Fuels*, 6, 813 (1992)
- 10) Nakamura, K., Takanohashi, T., Iino, M., Kumagai, H., Sato, M., Yokoyama, S. and Sanada, Y., *Energy Fuels*, 9, 1003 (1995)
- 11) Fletcher, T. H., Kerstein, A. R., Pugmire, R. J., Solum, M. S. and Grant, D. M., *Energy Fuels*, 6, 414 (1992)
- 12) Futamura, S., Koyanagi, S. and Kamiya, Y., *Fuel*, 67, 1436 (1988)
- 13) Poutsma, M. L., *Energy Fuels*, 4, 113 (1990)
- 14) Autrey, T., Alborn, E. A., Franz, J. A. and Camaioni, D. M., *Energy Fuels*, 9, 420 (1995)
- 15) Hayatsu, R., Winans, R. E., Scott, R. G., Moore, L. P. and Studier, M. H., *Fuel*, 57, 541 (1978)
- 16) Katoh, T. and Ouchi, K., *Fuel*, 64, 1260 (1985); *Fuel*, 66, 58 (1987); *Fuel*, 66, 1588 (1987)
- 17) Nomura, M., Ida, T., Miyake, M., Kikukawa, T. and Shimono, T., *Chem. Lett.*, 645 (1989)
- 18) Matsubayashi, K., Nomura, M. and Miyake, M., *Chem. Lett.*, 291 (1990)
- 19) Nomura, M., Matsubayashi, K. and Miyake, M., *Chem. Lett.*, 1563 (1990)
- 20) Pines, A., Gibby, M. G. and Waugh, J. S., *J. Chem. Phys.*, 59, 569 (1973)
- 21) Schaefer, J. and Stejskal, E. O., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1031 (1976)
- 22) Bartuska, V. J., Maciel, G. E., Schaefer, J. and Stejskal, E. O., *Fuel*, 56, 354 (1977)
- 23) Maciel, G. E., Bartuska, V. J. and Miknis, F. P., *Fuel*, 58, 391 (1979)
- 24) Solum, M. S., Pugmire, R. J. and Grant, D. M., *Energy Fuels*, 3, 187 (1989)
- 25) Smith, K. L., Douglas, L., Fletcher, T. H. and Pugmire, R. J., *The Structure and Reaction Process of Coal*, The Plenum Chemical Engineering Ser., Plenum Press, New York, 1994.
- 26) Snape, C. E., Axelson, D. E., Botto, R. E., Delpuech, J. J., Tekely, P., Gerstein, B. C., Pruski, M., Maciel, G. E. and Wilson, M. A., *Fuel*, 68, 547 (1989)
- 27) Franz, J. A., Garcia, R., Linehan, J. C., Love, G. D. and Snape, C. E., *Energy Fuels*, 6, 598 (1992)
- 28) Newman, R. H., *J. Magn. Reson.*, 86, 176 (1990)
- 29) Jurkiewicz, A., Bronnimann, C. E. and Maciel, G. E., *Fuel*, 68, 872 (1989)
- 30) Rosa, L., Pruski, M., Lang, D. and Gerstein, B., *Energy Fuels*, 6, 460 (1992)
- 31) 齋藤公児, 藤岡裕二, 畠山盛明, 加藤健次, 第35回石炭科学会議発表論文集, 261 (1998)



Estimation of the Average Aromatic Cluster Size Based on Solid-state NMR Measurement of Coal

Koh KIDENA*¹, Satoru MURATA*¹, Levent ARTOK*², Masakatsu NOMURA*¹

- (*1 Department of Molecular Chemistry, Graduate School of Engineering,
Osaka University
*2 Izmir Institute of Technology, Turkey)

SYNOPSIS : — Measurements of solid-state NMR of eight Argonne Premium Coal Samples were conducted to estimate the average aromatic cluster size in these coals. Firstly, the carbon distribution was obtained from SPE/MAS ¹³C-NMR. Secondary, ¹H-CRAMPS NMR spectra gave the hydrogen aromaticity of coal. Combination use of the hydrogen aromaticity and elemental analysis data could afford the amount of tertiary aromatic carbon. The parameter of χ_b , the mole fraction of aromatic bridgehead carbons in all aromatic carbons, could be derived from above NMR data and elemental analysis of coal. χ_b is directly correlated to the number of aromatic carbon atoms per aromatic cluster, C. In this study, the value of C varied from 10 (corresponding to the size of naphthalene) for Beulah-Zap and Wyodak coals to 23 (corresponding to the size of coronene) for Pocahontas No. 3 coal.

Key Words

Solid-state NMR, Aromatic cluster size, ¹H-CRAMPS
