

## 石炭構造研究最前線

Advanced Studies on Coal Structure

野村 正勝\*・飯野 雅\*\*

Masakatsu Nomura Masashi Iino

真田 雄三\*\*\*・熊谷 治夫\*\*\*\*

Yuzo Sanada Haruo Kumagai

## 1. はじめに

「石炭の構造がどの程度明らかになっているか」という問いに対して答えることは今でも非常に難しい。石炭と一口に言っても、草炭、泥炭、褐炭、リグナイト（亜炭）、亜瀝青炭、瀝青炭、無煙炭とあり、また加熱時に示す粘結性により、瀝青炭は強粘結炭や粘結炭、亜瀝青炭は弱粘結炭と非粘結炭などに分類され、更にやっかいなことに産地による違いは当然のことながら、同じ石炭でも炭層の位置によって性状が異なる場合がある。石炭化学がBlack Art Chemistryと呼ばれる由縁である。

石炭が植物起源の化石燃料資源であり、脱水、脱メタン、脱炭酸等の化学反応を経て、様々な石炭化度の石炭に熟成したことは今では良く知られている。この様に複雑極まりない物質ではあるが、例えば石炭化度の近い石炭を出発原料に水素供与溶剤中で加熱して溶剤精製炭（SRC）をつくると性状が非常によく似てくると、同様にランクの近い石炭を熱分解すれば、その組成は驚くほど類似していることなど興味ある事実も周知のところである。

初期の石炭構造研究は、コールタールの詳細な分析等に基づいているが、現在では非破壊の固体分析手法が発達し、精度の高いデータが得られるようになっていく。石炭構造研究には有機地質学者のように、植物由来のリグニンなどの構造研究からスタートするやり方と石炭そのものを対象に解析的にアプローチする物理化学者や有機化学者の立場があることを指摘しておきたい。

石炭化学構造モデルについては、Given, Wiser,

Solomonらのモデル<sup>1)</sup>、およびShinn<sup>2)</sup>のモデルがよく知られている。最近、Carlson<sup>1)</sup>らがコンピュータ支援分子デザイン（computer-aided molecular design, CAMD）を用い、上記構造に立脚して、真比重や孔隙容積等を推定し、実測値との乖離を論議している。一方、石炭のような複雑な物質を不確かな情報をもとに分子レベルで論議することにどれほどの意味があるのかという視点が、石炭利用技術開発に関わる人々に根強く残っていることも事実である。

しかし、石炭有機質を70%以上も溶解させるような溶剤系の開発や<sup>3)</sup>、非破壊、破壊分析を含めて信頼するに値する分析手法の発達は、この複雑極まりない物質にこれまで知られていなかった豊かな情報を与え始めているのである。本総説は、石炭構造研究の最前線を読者諸賢に知って頂くため、以下蛋白質の構造研究になぞらえて一次構造および高次構造研究にわけてそれぞれの成果を紹介する。

## 2. 石炭の一次構造

## 2.1 構造研究の意味

Spiro<sup>4)</sup>は、SolomonやWiserの石炭構造モデルを分子模型に組み立て、石炭からコークスが出来る過程を分子レベルで説明した。図-1にその概念図と説明を示す。Solomon<sup>5)</sup>は石炭構造モデルを提出するとともに、熱重量分析とFT-IRを組み合わせたTG/FT-IR分析技術を開発し、実験データ（官能基、巨大網目構造、配位数やガス発生等）を用い、モンテカルロ法やパーコレーション理論を援用し、コンピュータ計算から、石炭の高温での燃焼、熱分解そして高圧下での液化反応などを予測出来ることを示した。その例を

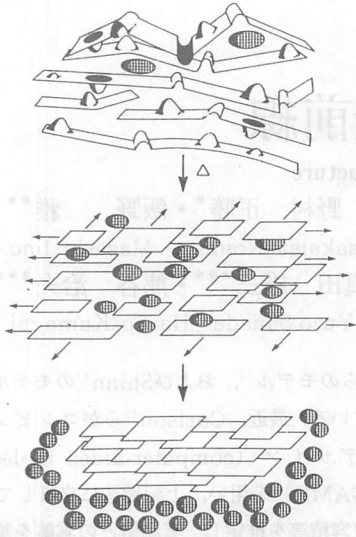
\*大阪大学工学部応用化学科教授  
〒565 吹田市山田丘2-1

\*\*東北大学反応化学研究所教授  
〒980 仙台市青葉区片平2-2-1

\*\*\*北海道大学工学部付属金属材料化学研究施設  
炭素材料部門教授

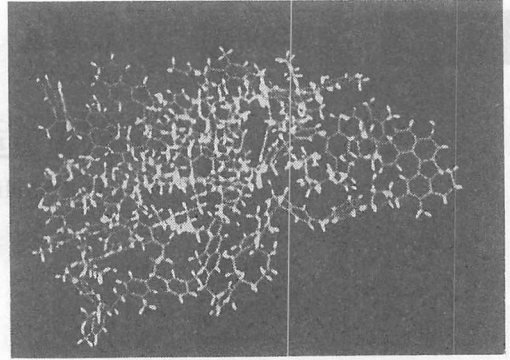
\*\*\*\* " " 助手

〒060 札幌市北区北13条西8丁目



Wiserの構造をスチュアート模型に組むと、石炭は芳香族平面にこぶ（アルキル側鎖）がついたものが構造の集合体と考えられる。こぶや芳香族シート構造の継ぎ目部分が熱振動などで切断され、シート構造の発達した芳香環が生成し、これらが層状構造に積み重なっていく（コークス生成）

図-1 Sproのコークス生成の説明



(最小エネルギーモデル構造)

図-3 1311原子からなるShinnのモデルのコンピューターモデリング

図-2に示す。最近、Carlson<sup>1)</sup>はIllinois No. 6 炭のShinnのモデル(図-3)を用い、分子動力学計算により真比重、マイクロ孔隙率を計算し、実測値に近い値を示すことを報告している。

2.2 一次構造推定法

さて、石炭の一次構造をどのように推定するかについて、Shinnの方法<sup>2)</sup>、Nomuraら<sup>6)</sup>の方法およびHatcherら<sup>7)</sup>の方法について述べる。Shinnは1984

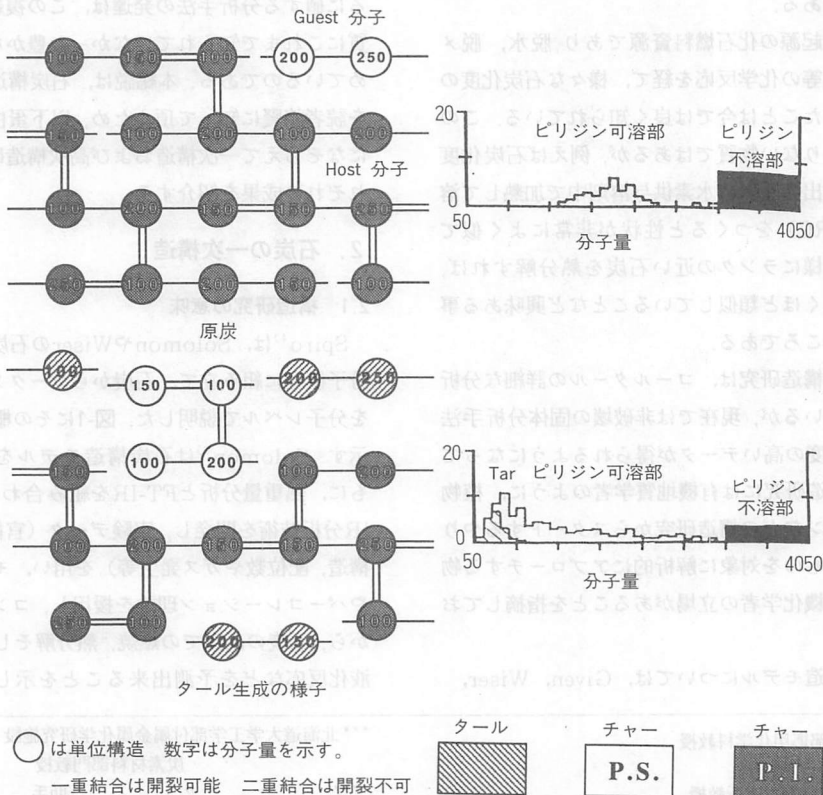
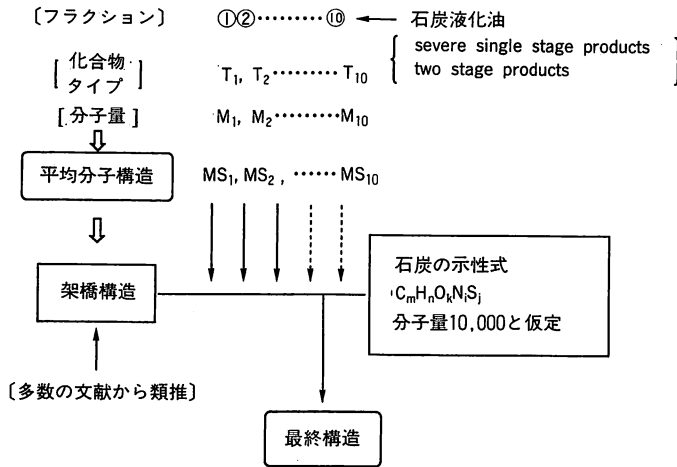
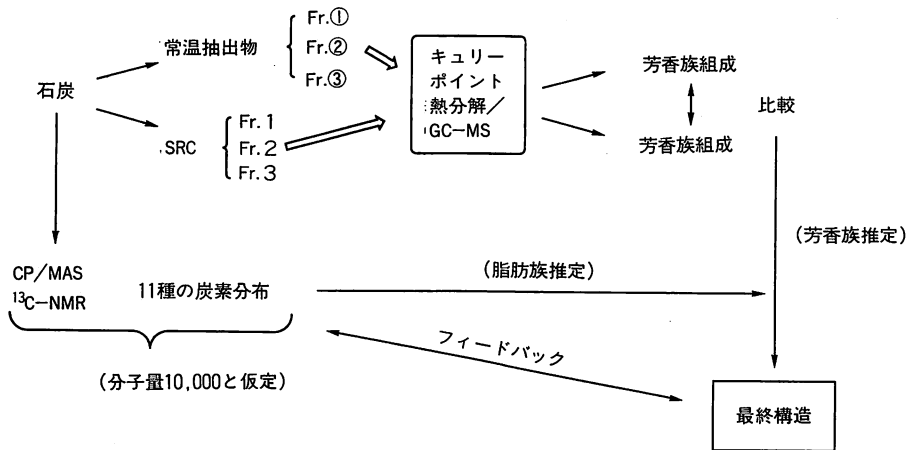


図-2 DVC(解重合, 気化, 架橋)モデルシュミレーション

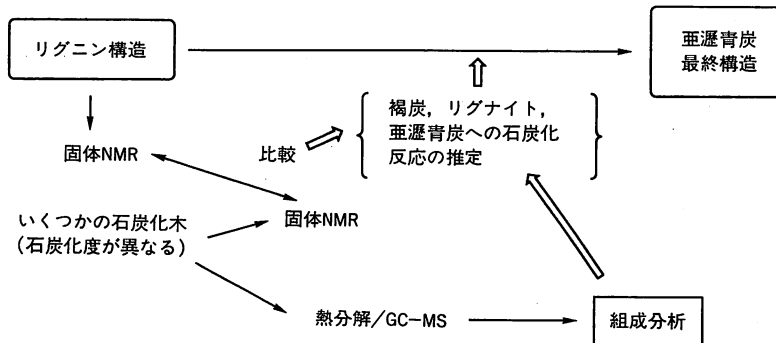
スキーム 1. Shinnの手順



スキーム 2. Nomuraらの手順



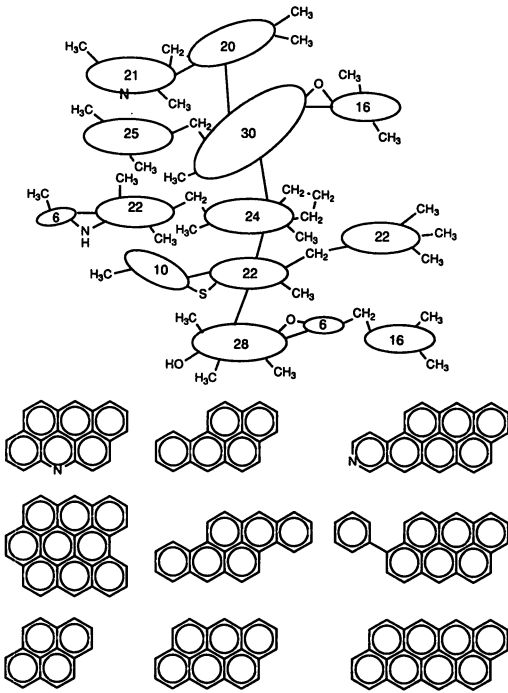
スキーム 3. Hatcherらの手順



年, Illinois No. 6 炭の構造モデルをスキーム 1 に示す方法で推定した. Shinnの方法は, 石炭液化油の平均構造が最終構造の骨格をなしているのので, 単位構造

そのものが現実の分析データから隔離しているという問題点がある.

Nomuraらは, 赤平炭を対象に可溶化率94%で得



(図中の数字は炭素数, 下の芳香族炭化水素に相当する)

図-4 Stockらが提案しているPocahontas # 3の構造概念

られたSRCと室温で溶解させた約33%の抽出物をキューリーポイント熱分解/GC-MSで組成分析した。芳香族はこの破壊分析法から、脂肪酸部分は主としてCP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMRから推定し、分子量を10,000と仮定し、石炭の一次構造を求めている。本法は芳香族間メチレンの推定をNMRデータによっているが、それ以外の化学結合については様々な仮定に基づいているという不確定さがある。

Hatcherらの手法はリグニンの構造を出発点に、まず石炭化度の異なるいくつかのcoal woodサンプルを熱分解/GC-MS分析し、それらの固体NMRを測定した。そして、リグニン構造との相違を推定し、石炭化反応を推測して、脱水素縮合反応等をリグニン構造に施し、目的の亜瀝青炭構造へ到達している。但し、リグニンのみを出発物質として石炭構造を描けるのかという疑問は残る。

芳香族を結ぶ化学結合に関してはStockら<sup>8)</sup>の四酸化ルテニウムを用いた酸化反応の結果をベースにした構造が提案されている(図-4)。ここでは芳香環推定をDipolar Dephasingという手法を用いたNMR測定からおこなっている。

今後は、このような有機化学的なアプローチを多用した実験結果に基づいた更に精度の高い一次構造が組み立てられてゆくものと推察される。

### 3. 石炭の三次元構造

#### 3.1 溶媒抽出からのアプローチ

##### 3.1.1 従来の三次元架橋構造モデル

石炭はアルキル基、水酸基などがついた多環芳香環(環の大きさは炭素%が85%程度の瀝青炭で3-4環と推定されている)が、メチレン鎖、エーテル結合などで三次元的に結ばれた架橋構造とそれにトラップされている少量の溶媒可溶(抽出可能)成分からなると考えられてきた。これはどんな溶媒にも不溶性成分が多量存在すること、このような成分を溶媒に浸すと架橋構造の特徴である膨潤が観察されることおよび溶媒で膨潤させた石炭薄片がゴム弾性を示すことなどから導き出された構造イメージである。

しかし、石炭の三次元構造が真に共有結合で結ばれた架橋構造をしているのか、又、溶媒可溶の低分子と架橋構造という不連続な二成分からなる(これを“二相構造”と呼んでいる<sup>9)</sup>)のかについては現在でも確実な証拠があるわけではない。最近、架橋構造は上記のようなものではなく、低分子から高分子までの分子量分布をもつ石炭分子が水素結合のような分子間相互作用(非共有結合)で架橋構造(会合体)を形成しているのではないかという疑問が生じてきている。実際、水素結合、芳香環-芳香環相互作用などが石炭の反応性、物理的性質に大きな影響を与えることが報告されている。

##### 3.1.2 石炭中の分子間相互作用

石炭中には水酸基、カルボン酸などの極性置換基や芳香環が存在しているので水素結合、電荷移動相互作用、イオン(双極子)-イオン(双極子)相互作用、芳香環同志の $\pi-\pi$ 相互作用が分子間相互作用として重要であることは間違いない。石炭可溶化物の水酸基をアセチル化し水素結合を消失させることによりその溶解度が増加することや、アルキル化反応により $\pi-\pi$ 相互作用などを減少させると石炭の抽出率が大きく増加することなどが見出されている。

石炭の溶媒抽出に二硫化炭素-N-メチル-2-ピロリジノン( $\text{CS}_2$ -NMR)混合溶媒を用いると室温、短時間で極めて高い抽出率(30~80%)が得られることが飯野らにより見出されている<sup>3)</sup>。従来、石炭良溶媒であるピリジンで徹底的にソックスレー抽出(ピリジン

表1 瀝青炭のCS<sub>2</sub>-NMP混合溶媒抽出率に及ぼすTCNE添加の影響

coal <sup>a</sup>	C% (daf)	amount of TCNE (g/g-coal)	extraction yield (wt%, daf)
SW	88.4	none	37.9
		0.100	47.9
UF	86.2	none	60.4
		0.025	85.0
UFPSO	85.0	none	44.2
		0.100	50.1
LK	84.0	none	46.2
		0.100	61.5
PITT	82.6	none	39.0
		0.025	42.6
SG	77.8	none	37.5
		0.100	52.3

<sup>a</sup> SW (Sewell B), UF (Upper Freeport, Argonne), UFPSO (Upper Freeport, PSOC1411), LK (Lower Kittanning), PITT (Pittsburgh No. 8), SG (Stppler).

ンの沸点115°C近くの温度)しても、20~40%の抽出率しか得られていなかった。この混合溶媒で得られた抽出物は種々の分子間相互作用により会合しており、この会合を解離させる試薬を加えることによりその溶解度が大きく増加することが分かった。抽出物中の重質成分であるピリジン不溶の抽出成分の溶解度増加に対して、テトラシアノエチレン (TCNE)、p-フェニレンジアミン (PDA)、LiBrなどが有効であった。試薬の種類を変えてどのような試薬がどの程度の効果

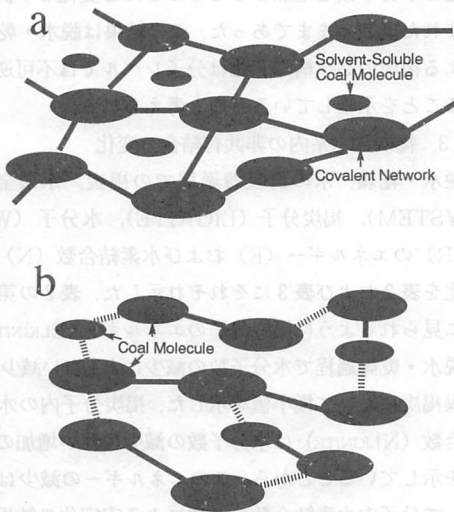
があるかを調べる事により石炭中の分子間相互作用についての知見を得る事が出来る。

利用面においても石炭や石油系重質油における会合は沸点、溶解性などの物理的性状や化学的安定性を支配する重要因子である。しかし、現在ようやく分子レベルでの解明が行われつつあるのが現状である。

3.1.3 新しい三次元架橋構造モデル

石炭の大部分が共有結合で結ばれた溶媒不溶の三次元架橋構造であるならば、高い溶媒抽出率は決して得られないことになる。前述のようにCS<sub>2</sub>-NMP混合溶媒により高い抽出率が得られているが、表1に示すようにTCNEをごく少量添加することにより抽出率がさらに増加することが分かった。表1で米国のアップフリーポート炭1gの抽出にTCNEを僅か0.025g添加するだけで抽出率が60.4%から85.0%に増加した。これはTCNEが石炭分子間の会合を解離させたためと考えられる。

従来の石炭構造は巨大架橋高分子と溶媒可溶低分子という不連続な“二相構造”を考えている。混合溶媒抽出物と抽出残渣との化学構造、化学的性状の比較から石炭は軽質溶媒可溶成分→重質溶媒可溶成分→残渣と連続的に変化する成分から構成されていることを示した<sup>10)</sup>。又、石炭の微小均質部分より成る薄片の粘弾性挙動は共有結合架橋を有するモデル合成高分子とは異なり、架橋点が非共有結合あるいは鎖のからみ合いから成ることを示唆している<sup>11)</sup>。



(●) 多環芳香環, (—) 共有結合鎖, (---) 非共有結合鎖

図-5 石炭の二相構造モデル(a)と一相構造モデル(b)

以上の結果を総合すると、少なくともここで調べたいくつかの瀝青炭は図-5-aに示すような“二相構造”ではなく、分子量および化学構造の連続的な分布を持つ石炭分子が水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用などで架橋構造を形成しているいわゆる“一相構造”（図-5-d）を有しているものと推定される。言い換えればこれらの高い抽出率を与える石炭は生化学における超分子に相当するような巨大な会合体から成ると考える事が出来る。

なお、架橋結合の性質および架橋密度について石炭の溶媒膨潤からの研究も活発に行われている。又、石炭の溶媒膨潤ゲル、石炭内部への溶媒の浸透と拡散、非共有結合相互作用をとり入れたコンピュータ支援分子デザインによる三次元構造モデルの構築についての研究も行われている。

以上、石炭の三次元構造が従来の共有結合架橋ではなく、水素結合などの非共有結合から成る三次元架橋—すなわち、巨大な分子集合体—である可能性が少なくともいくつかの瀝青炭では考えられることを述べた。もしこれが事実であれば従来の石炭利用プロセスに代わって新しい高効率利用プロセスの構築が可能である。この方面の研究も行われており、例えば、石炭熱分解の前処理として溶媒膨潤を行うことによりBTXの収率が大きく増加することが報告されている<sup>12)</sup>。

## 3.2 脱水・乾燥に伴う褐炭の高次構造変化

### 3.2.1 褐炭の脱水・乾燥の重要性

褐炭等の低品位炭は瀝青炭に比べて埋蔵量がきわめて大であり、来世紀においてはエネルギー、工業原料の供給源の一つとして重要な資源である。しかし、褐炭の水分含有量は30~70%と高く、利用に際しては脱水・乾燥が不可欠である。このため脱水・乾燥による褐炭の物理的・化学的性質の変化を知ることは褐炭の自然発火の防止や有効な利用を考える上で極めて重要となる。褐炭は一般に酸素含有量が高く、分子内にはフェノール性水酸基やエーテル結合等の含酸素官能基が多数存在している。これらの含酸素官能基は褐炭分子内・分子間に水素結合を形成するだけではなく、分子周辺に存在する水分子との間にも水素結合を形成している。この褐炭分子と水素結合した水分子は褐炭/水系の高次構造を支配する要素の一つである。換言すれば高次構造の安定化に大きく寄与しているものと考えられる。脱水・乾燥および乾燥褐炭への水の再吸着等により褐炭分子周辺の水分子数が変化した場合、褐炭/水系の水素結合の形態が変化し、その結果褐炭の高次構造は

大きく変化するものと予想される。本節では褐炭分子と水分子との相互作用に着目し、褐炭の脱水・乾燥にともなう高次構造変化について分子シミュレーションを用いて検討した結果を紹介する<sup>13,14)</sup>。

### 3.2.2 褐炭/水系の高次構造変化

分子シミュレーションソフトはPOLYGRAFを用い、計算はワークステーションTITANを用いて行った。褐炭の分子モデルは5個の単位構造体が直鎖状につながった構造とし、単位構造体はオーストラリア褐炭の文献値<sup>15)</sup>を参考に構築した。褐炭分子周辺の水分子の数はAllardiceらの文献値<sup>16)</sup>を参考にして設定した。分子シミュレーションの詳細については既報<sup>13,14)</sup>を参照されたい。

図-6は原炭 (as-mined, 199 H<sub>2</sub>O) から乾燥炭 (dried lignite, 0 H<sub>2</sub>O) まで水分子数を変化させた場合の褐炭/水系の高次構造の変化を示している。周辺に水分子が十分に存在する原炭の場合、分子は直鎖状の高次構造を示した。脱水・乾燥により周辺の水分子数を減少させた場合、褐炭分子自身は折り畳まれた構造へと変化し、水分子をすべて取り除いた乾燥褐炭の高次構造は、周辺に水分子が十分に存在した場合とは大きく異なっている。褐炭を脱水・乾燥すると収縮を起こし見かけの体積が減少することは既知の事実であり、図-6に示した高次構造の変化はこの事実と良く一致している。次に、乾燥褐炭の周辺に水分子を計算器上で発生させ再び分子シミュレーションを行い、水分子の再吸着による構造変化を観察したところ、高次構造は水分子数を増加させてもほとんど変化せず折り畳まれた構造のままであった。この結果は脱水・乾燥による褐炭の高次構造変化は分子レベルでは不可逆であることを示唆しているものと考えられる。

### 3.2.3 褐炭/水系内の非共有結合の変化

脱水・乾燥、水の再吸着過程での褐炭/水系全体 (SYSTEM)、褐炭分子 (LIGNITE)、水分子 (WATER) のエネルギー (E) および水素結合数 (N) の変化を表 2 および表 3 にそれぞれ示した。表 2 の第 4 欄に見られるように褐炭分子のエネルギー (ELIGNITE) は脱水・乾燥過程で水分子数の減少にともない減少し、乾燥褐炭において極小値を示した。褐炭分子内の水素結合数 (NLIGNITE) は水分子数の減少に伴い増加の傾向を示していることから、このエネルギーの減少は主として分子内水素結合数の増加による安定化の結果と考えられる。再吸着過程で水分子数を増加した場合、褐炭分子のエネルギーは再び増加するが、その値は

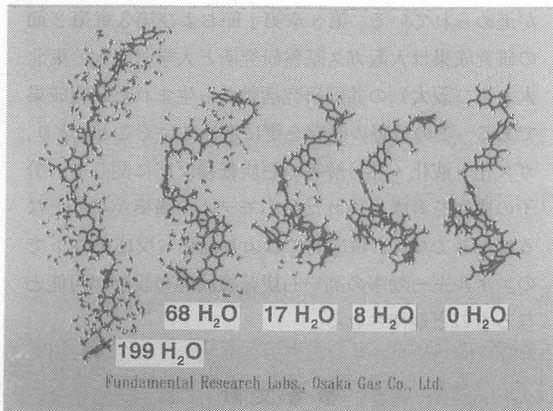


図-6 脱水・乾燥過程における褐炭の高次構造変化

脱水・乾燥過程に比べ低い値を取り、水素結合数は変化していない。この結果は脱水・乾燥による褐炭分子の高次構造変化がエネルギー的にも不可逆であることを示すものと考えられ、DSCを用いた実験結果とも符合する。

褐炭分子と水分子間の相互作用のエネルギー (ELIG/WATER) および水素結合数 (NLIG/WATERは下記の

式で求めることが可能である。

$$LIG/WATER = SYSTEM - (LIGNITE + WATER)$$

結果をLIG/WATERとして表2および表3の第6欄に示した。褐炭と水分子間の相互作用のエネルギー (ELIG/WATER) は乾燥褐炭の場合を除きすべて負の値を示した。この結果は褐炭分子と水分子間の相互作用が褐炭/水系の安定化に大きく寄与していることを示すものである。脱水・乾燥と再吸着過程を比較すると、水分子数がほぼ同じであるにも係らず再吸着過程は脱水・乾燥過程よりも高いエネルギー値を示した。この結果は乾燥褐炭に再吸着した水分子の褐炭/水系の安定化への寄与は褐炭中に本来存在する水分子に比べ小さいことを示すものと考えられる。また、表3に示した褐炭-水分子間の水素結合数 (NLIG/WATER) は脱水・乾燥および再吸着過程で水分子数の減少・増加に伴い減少・増加したが、再吸着の初期過程 (7-38 H<sub>2</sub>O) での水素結合数は脱水・乾燥過程に比べ少ない。再吸着過程に於いて褐炭分子内の水素結合数 (NLIGNITE) が化しないことを併せて考えると、脱水・

表2 脱水・乾燥および水の再吸着過程における褐炭/水系のエネルギー

	No. of H <sub>2</sub> O	(wt%)	Energy (Kcal/mole)			
			SYSTEM	LIGNITE	WATER	LIG-WATER
Drying ↓	199	(65.1)	-2738.0	348.6	-2407.5	-679.1
	70	(39.6)	-757.4	319.3	-646.0	-430.7
	38	(26.2)	-327.8	313.5	-301.1	-340.2
	17	(13.7)	2.7	300.0	-99.2	-198.0
	8	(7.0)	146.9	284.6	-22.4	-115.3
Dried lignite	0	(0.0)	267.6	267.6	0.0	0.0
Re-adsorption ↓	7	(6.2)	179.4	273.1	-12.9	-80.7
	17	(13.7)	33.8	274.7	-81.5	-159.4
	38	(26.2)	-310.8	289.6	-266.7	-333.7
	68	(38.9)	-816.1	286.6	-632.1	-470.6
	198	(65.0)	-2902.2	300.2	-2583.5	-618.9

表3 脱水・乾燥および水の再吸着過程における褐炭/水系の水素結合数

	No. of H <sub>2</sub> O	(wt%)	Number of hydrogen bond			
			SYSTEM	LIGNITE	WATER	LIG-WATER
Drying ↓	199	(65.1)	1487	4	1181	302
	70	(39.6)	477	7	324	146
	38	(26.2)	251	5	129	117
	17	(13.7)	104	8	37	59
	8	(7.0)	44	6	11	27
Dried lignite	0	(0.0)	10	10	0	0
Re-adsorption ↓	7	(6.2)	37	10	5	22
	17	(13.7)	76	10	17	49
	38	(26.2)	200	10	88	103
	68	(38.9)	431	9	258	163
	198	(65.0)	1635	10	1327	298

乾燥により生成した褐炭分子内水素結合は再吸着した水分子により解離せず安定に存在すると推察される。このため再吸着した水分子は褐炭に本来存在する水分子に比べ褐炭分子との水素結合数 (N<sub>LIG</sub>/WATER) も少なく安定化への寄与も小さくなるものと考えられる。

#### 4. おわりに

本論文は石炭構造研究最前線と題して石炭構造研究に深く関与されている3大学から各章に最も関連の深いテーマで検討願い、まとめたものである。責任の所在を明らかにする意味で以下に担当の章を記載しておく；第1章：野村，第2章：野村，第3章第1節：飯野，第3章第2節：熊谷，真田。

第2章では，石炭の一次構造の組み立てについて現在まで考えられている手法をわかりやすく説明したつもりである。ただ，Faulonら<sup>17)</sup>はSIGNATUREというソフトウェアを開発し，石炭構造に関するデータ(元素分析値，<sup>13</sup>C-NMR，熱分解/GC-MSから得られた骨格構造等)を入力すれば可能な全ての一次構造を出力できるようになっている。しかしながら，その内容は一部文献に報告されているもののまだブラックボックスと言えよう。第3章第1節では二相構造と一相構造について現在考えられる最も高い可能性が提示されており，第2章とともに石炭構造の最新の知識が提示されている。第3章第2節では，石炭等の複雑な高分子化合物に分子シミュレーションを応用することにより，分子の高次構造(立体構造)を視覚化することが可能となるだけでなく，芳香環の $\pi$ 電子に起因する $\pi$ - $\pi$ 相互作用，水素結合，van der Waals相互作用，電荷移動相互作用等の分子内・分子間相互作用が石炭分子の高次構造の安定化に及ぼす影響について情報を得ることが可能となることを明らかにした。ここで紹介した褐炭の場合，周辺に存在する水分子が褐炭分子の高次構造の安定化に大きく寄与していること，脱水・乾燥による高次構造の変化は褐炭の分子内・分子間水素結合により支配されていることが明かとなった。

分子力学・分子動力学法を用いた分子シミュレーションは生化学，タンパク質工学に於ける分子の立体構造および活性点の決定や，医・農業および触媒等の分子設計に広く利用されている。近年では燃料化学の分野への利用も進んでおり，石炭に関してはCarlsonら<sup>1)</sup>やNakamuraら<sup>18)</sup>のグループにより精力的に研究

が進められている。第3章第1節および第3章第2節の研究結果は大阪ガス基盤研究所と大学(北大，東北大および阪大)の共同研究活動から生まれた研究成果である。この分野の研究を更に進めていくことにより，ガス化・液化・熱分解等の石炭転換反応に関して，分子の構造を考慮にいたれた反応モデルの構築が可能となるばかりでなく，将来的にはより温和な反応条件下でのエネルギー効率の高い石炭転換反応の設計が可能となるものと期待される。

#### 参考文献

- 1) Carlson, G. A.; *Energy Fuels*, Vol. 6 (1992), 771.
- 2) Shinn, J. H.; *Fuel*, Vol. 63 (1984), 1176.
- 3) Iino, M., Takanohashi, T., Ohsuga, H., Toda, K.; *Fuel*, Vol. 67 (1988), 1639.
- 4) Spiro, C. L.; *Fuel*, Vol. 60 (1981), 1121.
- 5) Solomon, P. R., Hamblen, D. G., Yu, Z., Serio, M. A.; *Fuel*, Vol. 69 (1990), 754.
- 6) Nomura, M., Matsubayashi, K., Ida, T., Murata, S.; *Fuel Process. Technol.*, Vol. 31 (1992), 169.
- 7) Hatcher, P. G.; *Adv. Org. Geochem.*, Vol. 16 (1989), 959.
- 8) Munteen, L. V., Stock, L. M.; *Energy Fuels*, Vol. 5 (1991), 767.
- 9) Derbyshire, F., Marzec, A., Schulten, H.-R., Wilson, M. A., Davis, A., Tekely, P., Delpuech, J. J., Jurkiewicz, A., Bronnimann, C. E., Wind, R. A., Maciel, G. E., Narayan, R., Bartle, K., Snape, C.; *Fuel*, Vol. 68 (1989), 1091.
- 10) Iino, M., Takanohashi, T., Obara, S., Tsueta, H., Sanokawa, Y.; *Fuel*, Vol. 68 (1989), 1589.
- 11) Cody, G. D., Davis, A., Hatcher, P. G.; *Energy Fuels*, Vol. 7 (1993), 455.
- 12) Miura, K., Mae, K., Yoshimura, T., Masuda, K., Hashimoto, K.; *Energy Fuels*, Vol. 5 (1991), 803.
- 13) 熊谷治夫, 真田雄三, 中村和夫; コンピュータ・シミュレーションを用いた褐炭の脱水・乾燥に伴う構造変化に関する研究, 第2回日本エネルギー学会大会講演要旨集, p. 3 (1993)
- 14) Kumagai, H., Nakamura, K., Sasaki, M., Yoneda, J., Sanada, Y.; *Proceedings of 7th Int. Conf. on Coal Science*, Vol. 1, p.136 (1993)
- 15) Yoshida, T., Nakata, Y., Yoshida, R., Ueda, S., Kaneda, N., Maekawa, Y.; *Fuel*, 61(1982), 824.
- 16) Allardice, D. J., Evans, D. G.; *Fuel*, Vol. 50 (1971), 236.
- 17) Faulon, J. L., Vandenbroucke, M., Drappier, J. M., Behar, F., Romero, M.; *Adv. Org. Geochem.*, Vol. 16 (1989), 981.
- 18) Nakamura, K., Murata, S., Nomura, M.; *Energy Fuels*, Vol. 7 (1993), 347.