

# 高温 in-situ NMR イメージング法による石炭評価法

## Evaluation of Coal Properties Using High Temperature in-situ NMR Imaging Method

齋藤 公 児<sup>\*(1)</sup>  
Koji SAITO

加藤 健 次<sup>\*(2)</sup>  
Kenji KATO

### 抄 録

石炭の軟化溶解性を定量的に且つ広範囲で評価すべく、新しい高温 in-situ NMR イメージング法を、ハードウェア及び測定法も含めて開発した。この方法は、室温から600°Cまで、石炭を加熱しながらその石炭粒内でおきる分子レベルの変化を in-situ で連続観測できる方法である。それを利用して、急速加熱による石炭の改質メカニズムを明らかにし、軟化溶解には mobile 成分量及び適正な溶解特性が重要であることを見出した。

### Abstract

To monitor the dynamical changes in coals with temperature, an in-situ method must be used, therefore, we have applied single-point-imaging and have carried out the first systematic in-situ variable-temperature NMR imaging study of coals between 25 and 500°C with our newly developed high temperature imaging probe and systems. It has been clarified that the macromolecular structure of coal is relaxed by the rapid heat treatment and in addition there is a close relation in hydrogen bond and relaxation of molecular structure of coal. Finally, we would like to propose the mechanism for the improvement of the coking property during this rapid heat treatment, which have the improvement of coal properties.

## 1. はじめに

石炭の軟化溶解過程の測定には、古くからギーセラープラストメーター法が広く活用されている<sup>1-4)</sup>が、非微粘結炭の性状が正確に評価できないとか、粒度による差異が明確でない等の多くの問題があった。また次世代コークスプロセスで検討された急速加熱処理炭と原炭では、コークス強度では差があったにも関わらず、ギーセラープラストメーター法から得られた軟化溶解性に関する情報ではなんらの違いを見いだせていなかった。またこの手法の問題点は、加熱過程で実際に生じている石炭の分子構造変化と測定原理とは密接な関係がないことであり、軟化溶解過程における分子レベルでの構造変化の情報を得られていない点である。

石炭の構造観察には、従来から偏光顕微鏡や走査顕微鏡が活用されてきた<sup>5-9)</sup>。特に偏光顕微鏡は、石炭中の鉱物様組織の観察に適しており、様々な応用例がある<sup>7)</sup>。しかし、両手法とも試料の前調整等の処理が必須であり、また石炭が軟化溶解する過程の in-situ 観測は装置の構造上でできていない。

最近石炭に対して、核磁気共鳴法(NMR: Nuclear Magnetic Resonance)をベースにしたNMRマイクロイメージング法が非破壊で且つ分子レベルでの化学情報を持っていることからその適用が試みられている<sup>8,9)</sup>が、石炭はその固有のNMR吸収線幅が広いためにNMRイメージング法での直接観測の対象ではなかった。前報で我々は、重水素ピリジン溶媒での蒸気膨潤を利用して、石炭の構造緩和

を助長することで、急速加熱処理が石炭中の mobile 成分を増加させていることを見出した。しかしこの方法では、溶媒蒸気膨潤での構造緩和の影響と急速加熱処理の効果とを区別できずに観測していたことになり、mobile 成分の発現量に関して定量性のある議論をすることはできなかった。また in-situ な構造解析がないために、急速加熱処理炭の軟化溶解挙動に関しては言及、解明ができていなかった。

そこで我々は、分子レベルでの化学情報が得られるNMRイメージングを活用して、溶媒蒸気膨潤を利用せずに直接石炭を観測でき、且つ in-situ で軟化溶解過程を観測できるシステムを世界で初めて開発、構築し<sup>10,11)</sup>、幅広い石炭への適用を試み、同時に急速加熱処理炭の軟化溶解時の挙動を明らかにし、急速加熱処理による石炭改質のメカニズムを解明したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料

試料は非微粘結炭の代表種であるウイトバンク炭(ash: 7.6%, volatile matter: 32%, total carbon: 75.8%, hydrogen: 4.76%, nitrogen: 1.90%, sulfur: 0.65%, maximum fluidity: 1.25(log ddpm))で、赤外加熱炉装置にて約375°Cに急速加熱昇温された石炭(昇温時間100°C/min; 以降急速加熱処理炭とする)と低速に加熱昇温された石炭(昇温時間10°C/min; 以降低速加熱処理炭とする)及びなにも加熱処理を行っていない石炭である原炭(以降原炭とする)の計3種類

\*<sup>(1)</sup> 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 理博  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2270

\*<sup>(2)</sup> 環境・プロセス研究開発センター 製鉄研究開発部 主幹研究員 工博

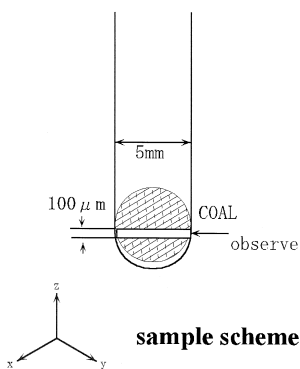


図1 実験と試料の状況  
Experimental sample scheme

であった。試料の大きさは、約3 mm程度の大きさに調製した。予想される実プロセスでも、急速加熱処理後に石炭性状に影響を与えない温度域での保持が考案されており、本実験での石炭性状は実プロセスでの石炭性状とほぼ同じと考えられる。

### 2.2 装置

NMRマイクロイメージングの測定は、日本電子社製  $\alpha$ -400型分光計に自作のマイクロイメージングユニットを付帯した装置で400.05MHzで行った。測定にはElectron Spin Resonance用の石英試料管(Wilmald CAT. No. 702-PQ)を使用して、石炭片をその中に挿入し、実験試料とした。測定は窒素ガスを流しながら室温から550℃まで行い、その時の昇温速度は実炉と同じ3℃/minに設定した。測定のパルスシーケンスはイメージングの標準法であるスピネコー法<sup>12)</sup>及びCRAMPS法<sup>13)</sup>に活用されていたSingle-Point-Samplingの概念をイメージングに適用し開発したSingle-Point-Imaging法を使用した。またin-situ測定での一画像の測定時間は約8分であった。以後論文中で示す温度は、8分間の測定での測定開始温度と測定終了温度の平均の温度を意味する。試料温度は熱電対を利用し、直接試料管内の温度を測定した。

図1に実験スキームを示す。石炭中のmobile成分を観測するために最適化された主な測定条件は、励起パルスは7~10  $\mu$ s、エコー時間は80  $\mu$ s、繰り返し時間は10  $\mu$ sであった。測定面での分解能は約10  $\mu$ mになるようにサンプリングポイントを設定した。またZ方向の分解能は約100  $\mu$ mであり、同一面を観測している。一般には石炭は軟化溶融時に膨張する傾向にあり、それによって同一面での観測が困難な場合があるが、本実験で使用したウイットバンク炭では膨張が少ないので、懸念される問題はないと考えている。使用した勾配磁場は、X軸で89 T/cm、Y軸で94 T/cm、Z軸で109 T/cmであった。

## 3. 実験結果

### 3.1 溶媒未膨潤石炭のNMRイメージング測定結果

石炭のような固体材料のNMRマイクロイメージングでは、NMRの半値幅( $T_2$ の長さ)が重要である。<sup>1</sup>H広幅NMRスペクトルでは、石炭中には半値幅が数kHzの成分(mobile成分)と数10kHzの成分(immobile成分)の2種類が存在していることが知られている<sup>14)</sup>。重水素化ピリジンで膨潤した効果は明白であり、前報で述べたように膨潤させたことで半値幅の低下とmobileの成分の増加が観測された。

図2に溶媒による蒸気膨潤をさせた原炭のNMRイメージングの測定結果を示す。重水素ピリジンは石炭の3次元架橋構造に入り込

み、構造緩和を起こすことが知られており、その影響で石炭粒内の鮮明な画像は得られず、同時に石炭中に存在する磁化率の異なる物質(例えば溶媒自身や無機成分等)のため、画像としての精度もあまり高くなく、定性的には急速加熱処理によってmobile成分が増加していることは理解できるが、定量的な議論ができないことがわかる。そこでこの問題点を克服するために、SPI(Single-Point-Sampling<sup>15)</sup>-Imaging)法の開発、検討を行った。

図3にそのパルスシーケンスを示し、以下でSPI法の特徴を説明する。この手法は従来のスピネコー法のように帯域選択パルスに依存しておらず、RF(ラジオ波)パルスの励起域に依存している。よって励起に使用するパルス幅の逆数は試料の大きさ(cm)と磁場勾配量(T/cm)の積よりも大きくなくてはならない。同時にSPI法は純粋に位相エンコードのみでのイメージング技術で、従来法の位相及び周波数エンコードの混合型とは異なる。信号は磁場勾配が行われている間に、短い励起用RFパルスの後に $t = t_p$ ( $t_p$ 時間後)のタイミングで取り込まれる。よって、周波数エンコードを用いた従来のスピネコー法と異なり、 $B_0$ (静磁場)の不均一性や石炭に多く存在する磁化率の異なる物質の影響や化学シフトの差等から生じるイメージ像の歪み等の影響を全く受けない。

分解能は石炭のような $T_2^*$ (磁場勾配の存在時の横総和時間)の短い試料でさえも、単純に試料に掛ける磁場勾配の大きさだけで決まる。つまり試料に掛ける磁場勾配が大きければ大きいほど分解能は高くなる。得られる信号強度Sはその部分に存在する水素原子の存在密度 $\rho$ で記述でき、式(1)のように表せる。

$$S = \rho \exp(-t_p / T_2^*) \times R(x) \quad (1)$$

ここで $R(x) = (1 - \exp(-T_R / T_1)) / (1 - \cos \theta \exp(-T_R / T_1))$

式(1)での $R(x)$ から、試料固有の最短の $T_1$ に依存して繰り返し時間( $T_R$ )を決定できる。この手法の欠点としては、磁場勾配を高く発



図2 スピネコー法による無処理石炭に重水素ピリジンで膨潤した石炭の2次元イメージ像  
2D images of raw coal and with swelling pyridine-d5 obtained by spin echo method

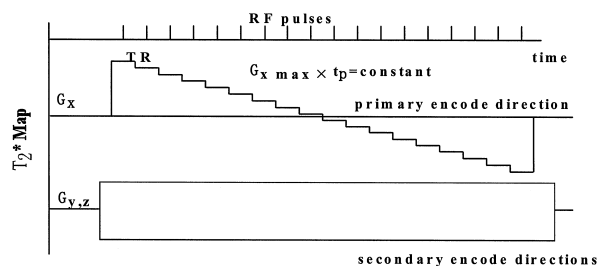


図3 シングルポイントイメージング法のパルスシーケンス  
Pulse sequence of single point imaging

生できる装置が必須であること及び化学シフト情報を失ってしまうことであるが、高磁場勾配発生装置と測定可能なプローブを準備し、測定条件を最適化することで、先の(1)式からわかるように、イメージ像における信号強度が石炭中のmobile成分の存在量として表せるので、石炭の定量的な解析には非常に適した測定法である。

この手法を利用して得られたイメージ像を図4に示す。明らかに鮮明な画像で、磁化率の差の影響もなく、また溶媒膨潤を行う必要がないので、急速加熱処理によってmobile成分が増加し、またそのドメインサイズが大きくなり、更にそれらの分布が石炭粒内で均一になっていることが定量的にわかる。このmobile成分由来の分子集団ドメインの大きさが約数10~数100 $\mu\text{m}$ 程度であることは、石炭中に存在するマセラル<sup>16)</sup>のサイズを考えるとミクロンオーダーである点や軟化溶融に関与している点等で非常に興味深い。

石炭自身が、その形成の過程の影響で、その構造自身が完全に熱的に安定な構造を取っているとは考えにくいこと、また急速加熱の処理温度が様々な反応が起こるほどには高い温度ではないこと、処理温度があまり高くないため、水素結合の切断等のように熱量的にも高くない非共有結合の切断が一番容易であること等から、急速加熱処理は石炭中に存在する様々な3次元架橋構造を支配している分子間相互作用(例えば水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用等)に対して、急速に加熱することでその架橋構造等を緩和し、その結果mobile成分の発現を促進していると考えられる。これに対して低速に加熱した場合は、非共有結合の切断と同時に、温度上昇がゆっくりなためその部分の再反応が可能となり、構造緩和効果が相殺されていると推定できる。

### 3.2 高温 in-situ NMRイメージングシステムの開発

石炭が400℃前後で軟化溶融することは広く知られており、この過程をin-situで観測するためには、超電導磁石の限られたスペースのボア内(89mm)に挿入する検出プローブにおける試料部の温度を550℃まで昇温しながら、同時に磁石のボア内はせいぜい室温レベルを維持する必要がある。また先に説明したように、 $B_0$ の不均一性や石炭に多く存在する磁化率の異なる物質の影響を無視できるSPI法で高分解能を実現するためには高い磁場勾配が必要であり、またその場合には磁場勾配コイルから発生する発熱量が非常に高いと予想される。そこで、上記の問題点を克服する高温in-situイメージングのためのオリジナルプローブを設計開発した。その概観を図5に示し、以下にその開発の考え方を説明する。

まずプローブは磁場勾配コイルからの発熱と到達試料温度が600℃を達成する加熱装置による放熱の両方を超電導磁石ボア内に及ぼさないために、2系統独立の水冷配管を行った。また高磁場達成と断熱スペースの確保の両立を狙って、従来の丸線ではなく平角銅線を使用し占積率を従来の80%から95%に上昇させた。平角銅線の利点は、電流と磁場効率が低いことと熱抵抗が小さいことである。

前者に関しては、磁場勾配強度は電流密度に依存し、占積率が高くなった結果、同一断面積で同一巻数を仮定した場合、銅線の断面積が広くなり、電気抵抗値が低くなる。また後者については、銅線の断面積形状が四角のため、多重巻線では空隙が少なくなり互いに広い面積で接触し、結果として電線間の熱抵抗が小さくできる。これは、熱伝導に関して銅線の熱伝導率が高くこれが全体を支配するので、水冷効果を上げるためには、磁場勾配コイルからの熱抵抗をできるだけ低下させる必要があったためである。最終的な磁場勾配コイルの設計はフォーリエベッセル展開のプログラム<sup>17)</sup>を修正して行った。

磁場勾配電源は市販のテクロン7782モデルをX, Y, Z軸用にそれぞれ使用し、電流値50Aで発生磁場勾配量は約250 T/cmであった。その時の出力の立ち上がり時間は約100 $\mu\text{s}$ 以下になるように、磁場勾配電源内の時定数調整を実施した。また均一な視野を得るためにサドル型コイルを特別に設計し、視野均一度を従来の80%レベルから95%レベルまで向上させ、各画像において得られた信号強度の定量性を大幅に向上させた。上記の結果、本開発プローブは到達温度600℃でその時のプローブ外壁温度35℃を実現でき、はじめて石炭の軟化溶融過程をin-situで観測可能にした。なお先に述べたように

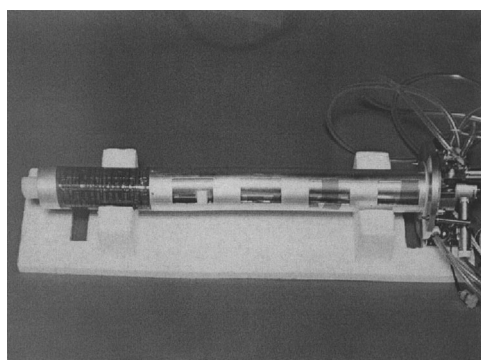


図5 開発した高温イメージングプローブ  
Developed high temperature imaging probe

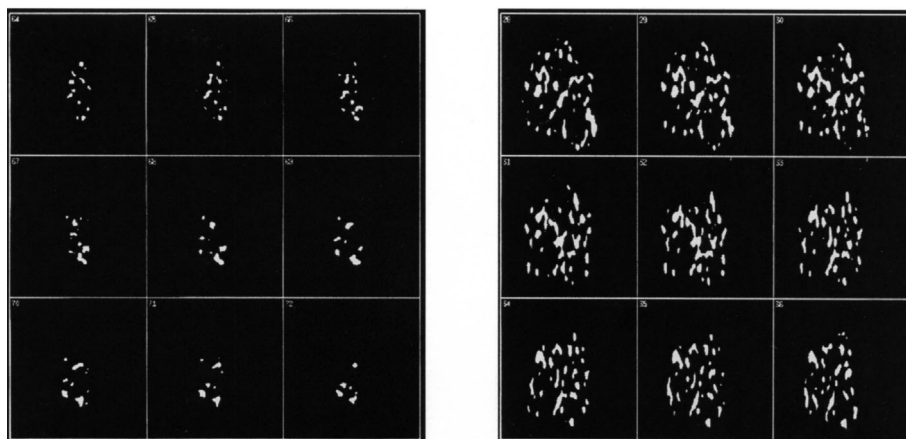


図4 シングルポイントイメージング法による(a)無処理石炭(b)急速加熱処理石炭(c)低速加熱処理石炭の2次元イメージ像  
The NMR 2D images of (a) raw coal, (b) rapid heated coal and (c) slow heated coal obtained by single-point imaging



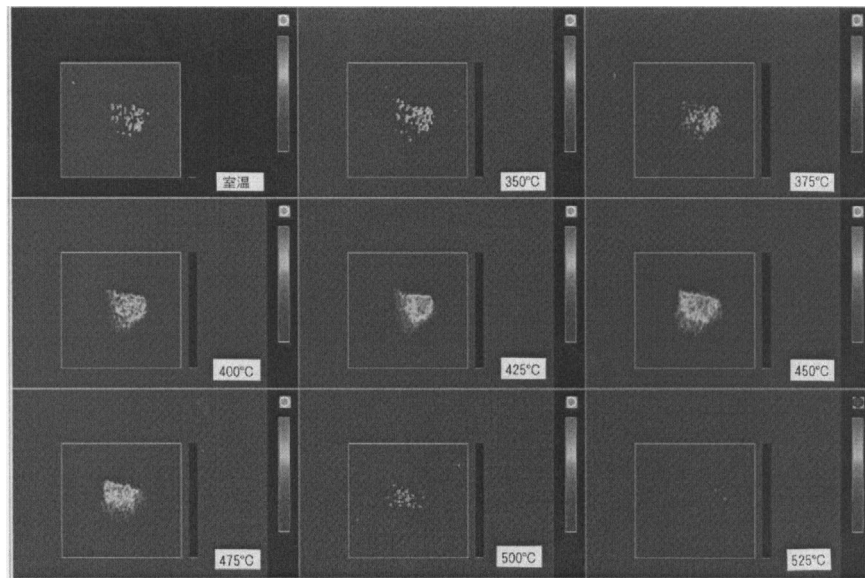


図6 (a)~(i)の各温度でのグニエラ炭の連続加熱でのイメージ像(a)25°C, (b)350°C, (c)375°C, (d)400°C, (e)425°C, (f)450°C, (g)475°C, (h)500°C, (i)525°C

in-situ NMR images of Goonyella coal at various temperatures (a)25°C, (b)350°C, (c)375°C, (d)400°C, (e)425°C, (f)450°C, (g)475°C, (h)500°C, (i)525°C

昇温速度は3°C/min.で一画像を得るのに約8分必要なので、測定中に約24°C昇温しており、粘結性の高いグニエラ炭に応用した結果である図6での温度は測定中の温度変化での中間の温度を示している。

観測は同一石炭の同一位置で、スライス厚は約100 $\mu$ mの領域を観測している。室温で観測される不均一なmobile成分由来の分子集団ドメインが、昇温に伴い増加し徐々に同時に粒内に均一に広がっていることが容易にわかる。グニエラのような強粘結炭は420°Cの最大軟化溶解温度付近で、ほぼ粒内全部が溶解している部分が存在していることが容易にわかり、本法が様々な炭種での軟化溶解現象を検討する上で、貴重な情報を与えることが確認できた。また各温度で得られる総NMR信号強度を詳細に検討すれば、揮発分の挙動やその定量が可能である。

### 3.3 高温in-situ NMRイメージング法による急速加熱処理炭の軟化溶解現象の解明

図7に原炭、急速加熱処理炭、低速加熱処理炭のin-situ法で室温~550°Cまで観測したmobile成分量と軟化溶解状況を反映したNMR信号の半値幅の変化挙動を示す。既に述べたように、加熱処理による構造緩和の結果、室温レベルで急速加熱処理炭はmobile成分量が多く、逆に半値幅は狭い。3種類の石炭は、温度上昇に伴いmobile成分量は増加し、半値幅は徐々に減少していく。そして約400°Cでそれぞれ最大値、最小値を持ち、その時の温度はギーセラープラストメーター法で得られた最大軟化溶解温度とほぼ一致する。最後に再固化反応が始まる475°C以降で急激にmobile成分が低下し、半値幅は増大する<sup>18)</sup>。

この一連の挙動は3種類の石炭で同様であるが、mobile成分の発現量や半値幅の低下幅は急速加熱処理炭が一番顕著である。特に最大軟化溶解温度での半値幅は非常に狭く、同一組成を仮定した場合にはNMR信号の半値幅が溶液の粘性と相関があり、半値幅が狭いことは粘性が低いことに相当することを考慮すると<sup>19)</sup>、この温度域で急速加熱処理炭は無処理炭と比較して、粒内である程度溶解しており、その粘性が低いことを示している。これに対して、低速加熱処理炭は室温レベルでのmobile成分量は原炭よりも多いが、温度上

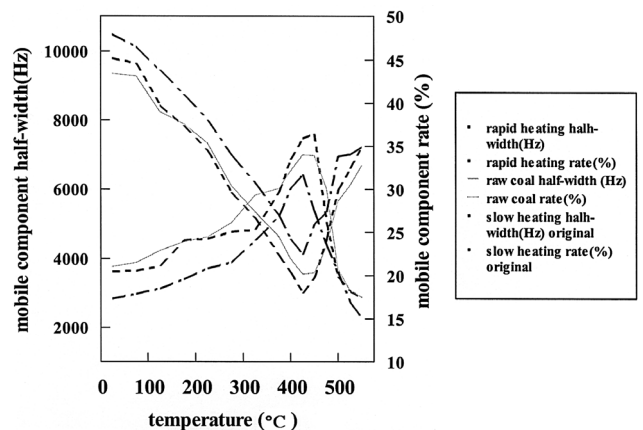


図7 無処理石炭、急速加熱処理石炭、低速加熱処理石炭の波形分離による吸収強度とその線幅の温度変化  
Fractional intensity and their half width of mobile component as functions of temperature in three coals; raw coal, rapid heated coal and slow heated coal

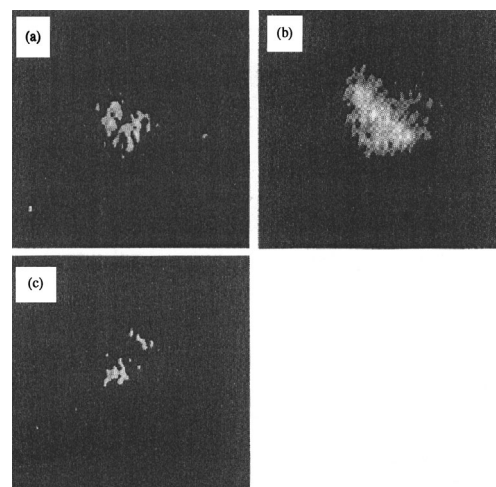


図8 (a)無処理石炭, (b)急速加熱処理石炭, (c)低速加熱処理石炭の400°Cでの連続加熱イメージ像  
in-situ NMR images of three coals: (a) raw coal, (b) rapid heated coal and (c) slow heated coal at the maximum mobility temperature, 400°C

昇に伴いその差は小さくなり、400~450℃では全く大差がなく、逆に高温で発現するmobile量が少ないことを示している。また半値幅でも、400℃以降では原炭と比較して大きな値を示しており、溶解状況もあまり良くないことがわかる。

図8に原炭、急速加熱処理炭、低速加熱処理炭のin-situ NMRイメージング法で観測したそれぞれの最大軟化溶解温度時の結果を示す。この画像は、最大軟化溶解温度が3種の石炭であまり変化していなかった(約400℃)ため、全く同一温度範囲条件:388~412℃でのin-situ測定結果である。原炭には明らかに溶解している部分と溶解していない部分が存在し、低速加熱処理炭でもその状況には差がない。これに対して、急速加熱処理炭では粒内での溶解領域が他と比較して、明らかに拡大していることがわかった。

#### 4. 考 察

まず石炭の軟化溶解現象を検討する。前提として石炭は、①mobile, immobile成分の混在している多成分分子集団である<sup>20)</sup>、②多くの分子間相互作用(水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、ファンデルワールス、疎水的相互作用等)の存在で凝集構造を取っている<sup>21)</sup>、として捉える。既に説明したように、溶媒膨潤を使用しない新手法の結果、石炭中にはmobile成分由来の分子集団ドメインの大きさが数10~100  $\mu$ mオーダーで3次的にも不均一に存在していることが確認できて<sup>10)</sup>。

更に高温in-situ法の開発の結果、室温レベルで形成しているmobile成分由来の分子集団ドメインが起点となり、温度上昇に伴いこれらの量が増加し、粒内で均一化していることがわかった。このことから、石炭の軟化溶解メカニズムは、室温レベルで観測されるmobile成分ドメインが起点となり、温度上昇に伴い様々な分子間相互作用に起因する3次元架橋構造が緩和されてmobile成分が増加する軟化現象が起こる。次にそれぞれのmobile成分の存在分布が構造緩和領域の拡大によって粒内で増加し始め、最終的に粒内全体がほぼmobile成分で覆われる。同時に温度上昇によって分子の凝集が解き放たれて溶け始め、徐々にそれらが粘性を低下させながら粒内全体に液状成分が伝搬し、相互的に溶解していく現象が軟化溶解であると推定できる。ではこの考えに基づいて、急速加熱処理による石炭改質メカニズムを考察する。

先の報告から急速加熱処理をすることで、原炭と比較して様々な分子構造にはあまり変化がなく、水素結合に関与している官能基の変化のみが観測された。また各縦緩和時間が総じて短くなっており、分子レベルでの運動性が向上し、またスピン拡散現象が強く観測されたことから、分子集団ドメインでの均一化が進行していることがわかった。この事実から、急速加熱処理で、石炭の構造緩和が起こっていることが推定できた。また本実験結果から、原炭中にmobile成分由来の数10~数100ミクロンオーダーの分子集団ドメインが不均一に存在し、急速加熱処理によって、室温レベルでmobile成分由来の分子集団ドメインの量と大きさが増加していることが確認でき、更に高温in-situ法の解析の結果から、室温レベルで存在しているmobile成分由来の分子集団ドメインが起点となり、温度上昇に伴って、mobile成分量の増加と粒内での多少の均一化が進行していることがわかった。

mobile成分の高温時における伝搬性及び溶解性の改善原因は、鷹薮らが溶媒抽出法から得た実験結果に基づいて構築した自己溶解モデル<sup>22)</sup>で説明できる。つまり急速加熱処理で分子間相互作用が緩和

されてmobile成分が増加し、その分子集団ドメインの大きさが増加した。その結果、元来似たような分子構造が石炭中には存在していたため、それらが温度上昇に従って連続的に溶解しやすくなり、互いに互いを溶かし込む現象が更に助長されて、伝搬性及び溶解性の改善が起こったと推定できる。

#### 5. 結 言

分子レベルでの化学情報の分布が得られるNMRイメージングを活用して、溶媒蒸気膨潤を利用せずに直接石炭を且つin-situで軟化溶解過程を観測できるシステムを世界で初めて開発、構築し、石炭の分子レベルや分子集団ドメインレベルでの変化を、また加熱過程でのそれらの挙動変化を明確に捉えることができた。また急速加熱処理炭の軟化溶解時の挙動を明らかにし、急速加熱処理による石炭改質のメカニズムを解明した。それは、急速加熱処理の結果、コークス化した際のドラム強度の上昇が既に確認されているが、急速処理による熱的な構造緩和が起こった結果、粘結性を向上させるmobile成分の増加やmobile成分の高温時における伝搬性及び溶解性の改善が石炭粒子内で生じたため、石炭改質が引き起こされたと推定できる。

#### 参考文献

- 1) Nishioka, K.:Tetsu-to-Hagané. 82, 353(1996)
- 2) Sasaki, M., Komaki, I., Matsuura, M., Saito, K., Fukuda, K.:Proceedings of International Congress of Science & Technology in Iron-making -98. Warrendale P.A., Iron and Steel Society, 57, 1998, p.803
- 3) Saito, K., Hatakeyama, M., Matsuura, M., Katoh, K., Komaki, I.:Tetsu-to-Hagané. 85, 111(1999)
- 4) van Krevelen, D.W.:Coal. 3rd Revised Ed. Amsterdam, Elsevier, 1993, Chapter 23, p.24
- 5) Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmuller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmuller, R.:Stach's Textbook of Coal Petrology., 2nd Ed. Berlin, Gebrüder Borntraeger, 1975, p.121
- 6) Davis, A.:Analytical Methods for Coal and Coal Products. New York, Academic Press, 1978, p.27
- 7) Maroto-Valer, M.M., Atkinson, C.J., Willmers, R.R., Snape, C.E.:Energy Fuels. 12, 833(1998)
- 8) Dieckman, S.L., Gopalsami, N., Botto, R.E.:Energy Fuels. 4, 417(1990)
- 9) Hou, L., Cody, G.C., Hatcher, P.G., Gravina, S., Mattingly, M.A.:Fuel. 73, 199(1994)
- 10) Saito, K., Komaki, I., Hasegawa, K.:Fuel. 79, 405(2000)
- 11) Saito, K., Komaki, I., Hasegawa, K., Tsuno, H.:Proceedings of 13th-International Symposium on Magnetic Resonance. Berlin, Berlin Institute Technology, 2, 1998, p.581
- 12) Bluemich, B., Bluemler, P., Saito, K.:Solid State NMR of Polymers. Ando, I., Asakura, T., Eds. Amsterdam, Elsevier, 1998, p.123
- 13) Bronnimann, C.E., Maciel, G.E.:Org. Geochem. 14, 156(1989)
- 14) Hayamizu, K.:ACS symposium. 229, 296(1993)
- 15) Choi, S., Tang, X.W., Cory, G.C.:J. Imaging Syst. Technol. 8, 263(1997)
- 16) Weiser, W.H.:Proc. of the Electric Power Research Institute Conference on Coal Catalysis. California, Palo Alto, 1973, p.3
- 17) Suits, B.H., Wilken, D.E.:J.Phys. E:Sci.Instrum. 22, 565(1989)
- 18) Lynch, L.J., Webster, D.S.:Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 230, 353(1983)
- 19) 高分子学会編:高分子の構造(1)磁気共鳴法. 東京, 共立出版社, 1996, p.45
- 20) Sasaki, M., Sanada, Y.:J. Jpn. Insuti. Energy. 70, 790(1991)
- 21) Takanohashi, T., Iino, T.:J. Jpn. Insuti. Energy. 70, 802(1991)
- 22) Takanohashi, T., Yoshida, T., Iino, T., Katoh, K., Fukuda, K.:Tetsu-to-Hagané. 82, 22(1996)