

# 亜炭の次亜塩素酸ソーダによる酸化

—酸化生成物並びに収量—

佐藤 毅  
鶴田 稔

要旨—中山亜炭をアルカリ媒体中において次亜塩素酸ソーダで酸化した場合、次亜塩素酸ソーダの濃度、反応温度およびアルカリ添加量が酸化生成物並びに収量に及ぼす影響について検討した。

次亜塩素酸ソーダ濃度の影響が顕著で、濃度5%を境に酸化生成物並びに収量に著しく異なった変化がみられた。5%以上の濃度では亜炭は酸可溶物の段階にまで急激に酸化が進み、更に15%では炭酸ガスにまで転化し始めていることが認められた。次亜塩素酸ソーダ濃度5%付近では亜炭分子の完全な崩壊がみられ、未溶解残渣量が急激に減少し、しかも酸可溶物収量と炭酸ガス生成量は共に僅かで、再生フミン酸が73%もの高収率で得られた。

これら結果から亜炭に対し低濃度の次亜塩素酸ソーダは極めて選択的に酸化を行なっているものと考えられる。

又、濃度5%では反応温度、アルカリ添加量が酸化生成物並びに収量に与える影響は僅かであった。

## 1 緒 言

従来、石炭の化学的構造解明の手段として、又、石炭を有用な芳香族炭源としコールケミカル製造の方法として、溶剤抽出、水素化分解、酸化分解および塩素化分解などの方法が用いられ、数多くの研究がなされてきた。石炭を酸化し芳香族炭を製造する方法として H. C. Howard<sup>1)</sup>、神谷<sup>2)</sup>によるアルカリ水溶液中の酸素酸化が著名であり、又石炭構造に関連して硝酸酸化による研究が、A. Benning<sup>3)</sup>、横川<sup>4)</sup>、樋口<sup>5)</sup>、B. Jüttner<sup>6)</sup>などによって詳細になされている。近年西田<sup>7)</sup>は触媒を用いた湿式酸素酸化をとりあげ、酸化機構から硝酸酸化との比較を検討している。塩素化分解については、F. J. Pinchin<sup>8)</sup>、或は本田<sup>9)</sup>によるアルカリ媒体中での湿式塩素化分解の報告がある。しかしながら次亜塩素酸塩による酸化に関しては未だ詳細な検討はなされていない。

著者らは酸化剤として次亜塩素酸ソーダを使用し、亜炭についてアルカリ媒体中における種々の条件下で反応を行ない、酸化生成物並びに収量に対する次亜塩素酸ソーダ濃度、アルカリ添加量、反応温度の影響について検討を加えた。

## 2 実験および方法

反応装置は、温度計及び冷却器を備えた三つ口フラスコと、大型湯煎器を付属した電磁カクハン機を使用した。

次亜塩素酸ソーダ水溶液の調製は、常法に従い氷片を加えた所要濃度のカセイソーダ水溶液を氷冷し、カキマゼながら塩素ガスを導入し、ときどきその重量増加を測定して、所要の重量に達したならば中止して、1~15%濃度の次亜塩素酸ソーダ水溶液を調製した。

試料は60~80メッシュに粉碎した中山亜炭を用い、分析値を表1に示した。この25gをフラスコにとり、上記のように調製した次亜塩素酸ソーダ水溶液500mlを加え、カキマゼながら1時間反応を行なった。反応系のカキマゼの強さは反応速度に影響を与えるので、カクハン機の回転速度は一定にし、又、反応温度も湯煎器により所要の温度を保つように調節した。反応は温度5°C~75°C、カセイソーダは試料に対し0.5~5倍量を使用して行なった。

反応終了時における溶液の色は、次亜塩素酸ソーダ濃度の増加にともない黒色から黄橙色まで変化した。反応後直ちに急冷し、未溶解残渣を遠心分離機を用いてすみやかに分別し、60°Cで恒量になるまで真空乾燥を行ない秤量した。

口液は一部炭酸ガスの定量に用い、他は塩酸を加えて中和し、更に微酸性になるまで塩酸を加えてから一夜静置して沈殿を成長させた後、遠心分離機で分別、水洗後真空乾燥を行ない再生フミン酸として秤量した。

再生フミン酸を除いた口液は25°Cで硫酸ソーダを加えて飽和溶液にし、%容のメチルエチルケトンで2回抽

出を行なった。メチルエチルケトン抽出液は溶剤を留去した後、更に少量のメチルエチルケトンで残留物を溶解しガラスフィルターを用いて口別し、抽出液は湯煎上で溶剤を留去した後1mmHg程度の減圧下に100°C程度まで加熱し、得られたカルメラ状の残渣の重量を酸可溶物収量とした。

炭酸ガスの定量は、口液50mlに過剰の10%塩化カルシウム水溶液をpH8~10の条件下で添加し、加温して沈殿を成長させた後遠心分離機で分別し、これを10%塩酸水溶液で分解して生成炭酸ガスを吸収法により求めた。

次亜塩素酸ソーダの定量は通常のヨウ素滴定法に従い、採取した反応液を酢酸酸性ヨウ化カリ溶液に投じ、遊離ヨウ素をデンプン指示薬でN/10チオ硫酸ソーダ液で滴定した。

これら酸化生成物処理法を図示すると図1のようになる。

図1 酸化生成物処理法

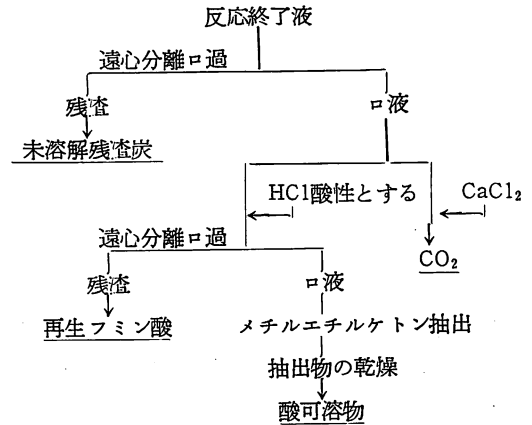


表1 試料炭の分析値

試料炭	水分%	灰分%	揮発分%	固定炭素%	炭素%	水素%
中山亜炭	14.82	6.12	40.97	38.09	62.9	4.5

表2 反応条件と生成物の収量

次亜塩素酸ソーダ濃度 (wt%)	カセイソーダ添加量 (試料に対する倍率)	反応温度 (°C)	未溶解残渣収量 (%)	再生フミン酸収量 (%)	酸可溶物収量 (%)	炭酸ガス収量 (%)
1	2	10	109.4	7.2	5.6	3.8
3	"	"	53.7	50.6	6.2	4.1
5	"	"	10.3	72.4	21.6	4.7
7	"	"	8.1	62.7	45.9	7.0
10	"	"	7.0	29.8	55.7	26.6
15	"	"	7.9	9.9	55.1	52.9
5	2	5	19.6	70.5	18.5	3.1
"	"	10	10.3	72.4	21.6	4.7
"	"	25	9.3	73.2	21.1	4.9
"	"	50	9.0	68.4	21.2	4.5
"	"	75	8.9	55.9	33.0	6.3
5	0.5	10	11.2	71.2	23.5	4.0
"	1	"	10.4	71.0	21.3	4.0
"	2	"	10.3	72.4	21.7	4.7
"	3	"	10.9	68.9	26.2	4.0
"	4	"	11.0	64.8	30.1	4.6
"	5	"	9.1	60.7	37.9	4.8

3 結果および考察

種々の条件下における実験結果を一括表2に示した。アルカリ添加量は試料に対する倍率、各酸化生成物の収量は無水炭に対する重量%である。酸化剤として使用した次亜塩素酸ソーダは、反応開始直後から10分くらいまでに急激に消費され、その後消費量の増加はほとんどみ

られず、濃度が高いほどこの傾向が著しい。実験結果を図2に示した。

硝酸酸化においても硝酸の消費量は同様の傾向が示され、亜炭は硝酸酸化の場合と同様、次亜塩素酸ソーダによっても比較的反応の初期においてすみやかに酸化を受けると考えられる。

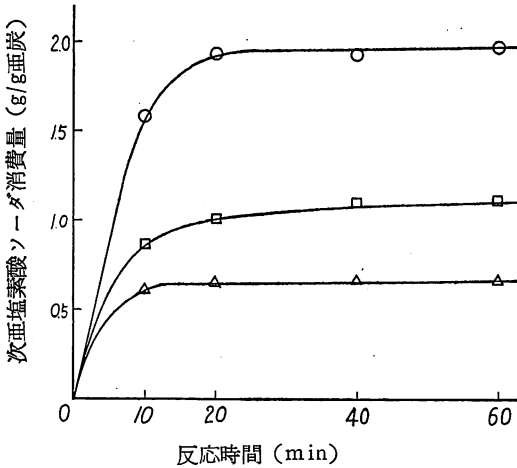


図2 次亜塩素酸ソーダ消費量と反応時間との関係  
次亜塩素酸ソーダ濃度 (wt%)  
○: 10% □: 5% △: 3%

3・1 次亜塩素酸ソーダ濃度による影響

次亜塩素酸ソーダによる酸化において、濃度と再生フミン酸収量、未溶解残渣収量、酸可溶物収量および炭酸ガス生成量との関係を図3に示した。

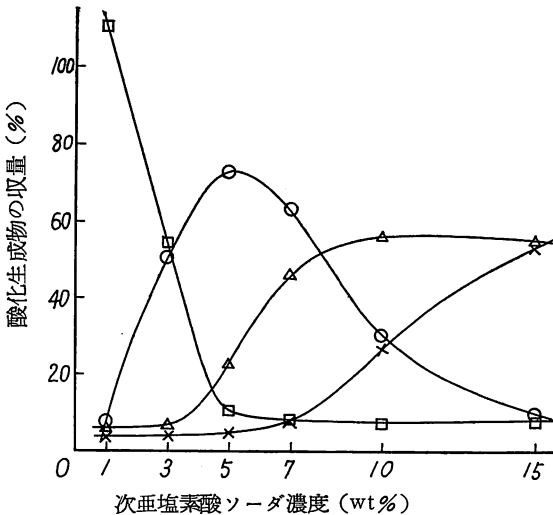


図3 酸化生成物収量に対する次亜塩素酸ソーダ濃度の影響

○: 再生フミン酸収量 □: 未溶解残渣収量  
△: 酸可溶物収量 ×: 炭酸ガス生成量

反応は温度10°C、アルカリ添加量2倍の条件で、次亜塩素酸ソーダ濃度を変化させて行なった。未溶解残渣と酸可溶物の収量は、次亜塩素酸ソーダ濃度の増加につれ

それぞれ減少および増加する。再生フミン酸収量は濃度5%を境にして顕著な変化がみられる。未溶解残渣収量は濃度5%まで急激に減少し、7%以上ではほとんど試料炭の灰分値に一致している。この事は亜炭分子の完全な酸化崩壊を意味しているものである。

再生フミン酸収量に対する次亜塩素酸ソーダ濃度の影響は極めて大きく、比較的低濃度においても再生フミン酸収量は急激に増加し、濃度5%で最大収量73%が得られている。濃度7%以上では再生フミン酸収量は逆に急激に減少し、相対的に炭酸ガス生成量が増加している。このことから、再生フミン酸から酸可溶物の段階に急激な酸化が行なわれたものと考えられる。

酸可溶物収量は次亜塩素酸ソーダの濃度5%から7%にかけて転位点がみられ、収量はこの付近で急に増加している。濃度5%以下では酸可溶物収量は少なく、7%以上では次亜塩素酸ソーダ濃度の増加にしたがいその収量も増加し、濃度10%で最大収量56%が得られた。濃度15%では酸可溶物収量はやや減少する傾向を示している。この付近では再生フミン酸はほとんど生成されず、炭酸ガス生成量が急激に増加していることから、次亜塩素酸ソーダによる酸化反応が急激に進み、酸可溶物も炭酸ガスに転化しているものと考えられる。

3・2 反応温度による影響

アルカリ添加量2倍、次亜塩素酸ソーダ濃度5%で、反応温度を変化させて反応を行なった実験結果を図4に示した。

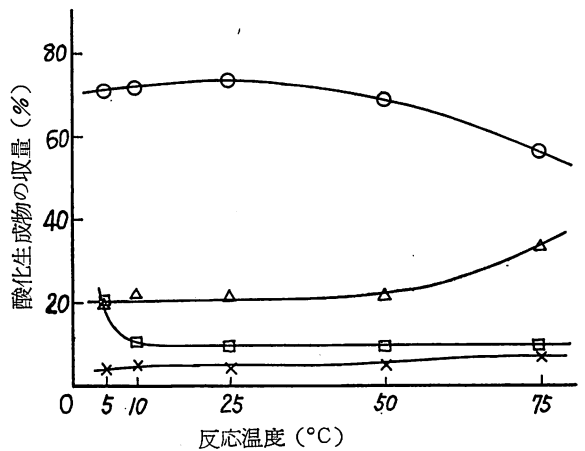


図4 酸化生成物収量に対する反応温度の影響

○: 再生フミン酸収量 □: 未溶解残渣収量  
△: 酸可溶物収量 ×: 炭酸ガス生成量

再生フミン酸収量は反応温度上昇に従いやや増加し、25°Cを境に徐々に減少している。酸可溶物収量は50°C

までは変化しないが、75°Cではやや増加の傾向を示している。未溶解残渣収量は25°Cまで減少し、それ以上ではほぼ一定である。即ち次亜塩素酸ソーダ濃度5%において、各酸化生成物収量には反応温度による顕著な影響はみられなかった。

次亜塩素酸ソーダ濃度を变化させた場合、濃度5%付近では未溶解残渣収量が急激に減少し、しかも酸可溶物収量と炭酸ガス生成量は共に僅かで、再生フミン酸は最大収量を得ている。又濃度5%では反応温度の影響も比較的少ない。

これら結果から、低濃度の次亜塩素酸ソーダは亜炭に対し、硝酸酸化<sup>4)</sup>及び電解酸化<sup>10)</sup>において銅を極板とした場合と同様、極めて選択的に酸化を行なうものと思われされる。

### 3.3 アルカリ添加量による影響

次亜塩素酸ソーダ濃度5%、反応温度10°Cでアルカリ添加量を変化させて行なった実験結果を図5に示した。

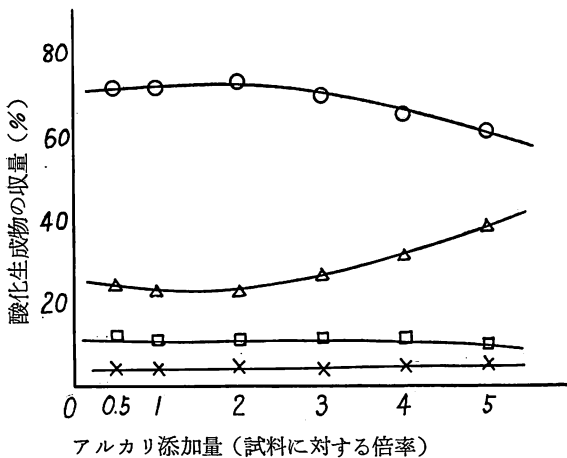


図5 酸化生成物に対するアルカリ添加量の影響  
○: 再生フミン酸収量 □: 未溶解残渣収量  
△: 酸可溶物収量 ×: 炭酸ガス生成量

再生フミン酸収量はアルカリ添加量2倍までは変化なく、その後アルカリ量の増加にしたがい収量は僅かに低下する。逆に酸可溶物はアルカリ量が大きくなるとともに僅かながら収量が増加し、未溶解残渣収量はほぼ一定値を示している。炭酸ガス生成量は4%前後で変化せず、5%次亜塩素酸ソーダを使用した場合、アルカリ添加量による顕著な影響はみられなかった。

なお塩素化分解<sup>9)</sup>では、アルカリ使用量の増加にしたがい酸可溶物収量の増加が著しいが、これは塩素ガスに

よって塩素化が行なわれること、及びアルカリ使用量によって次亜塩素酸ソーダの濃度が大きく変化するものと考えられるので、比較することは妥当でないと思われされる。

## 4 結 言

亜炭をアルカリ媒体中で次亜塩素酸ソーダにより種々の条件下で酸化した場合、酸化生成物並びに収量に与える影響は、次亜塩素酸ソーダの濃度が特に著しいことを認めた。

7%以上の濃度では再生フミン酸から酸可溶物の段階まで急激な酸化分解が行なわれ、更に高濃度の15%では炭酸ガスにまで転化し始め、激しく酸化反応が進行する。

5%の濃度では反応温度の影響も小さく、次亜塩素酸ソーダは亜炭に対し極めて選択的に作用するものと思われされ、再生フミン酸が73%もの高収率で得られた。

終りに試料を提供された中山炭硯株式会社ならびに実験に協力した工業化学科藤田誠治君に感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) R. C. Smith, R. C. Tomarelli, H. C. Howard, J. Am. Chem. Soc., 61, 2398(1939). その他
- 2) 神谷佳男, 工化, 61, 197 (1958). 62, 106(1959). その他
- 3) A. Benning, Brennstoff-Chem., 36, 38(1955).
- 4) 横川親雄, 渡辺良久, 梶山茂, 武上善信, 燃協誌, 37, 582 (1958). 39, 590 (1960). 工化, 60, 1013 (1957). その他
- 5) 樋口耕三, "フミン酸の研究と亜炭の一新利用法の研究" (学位論文).
- 6) B. Jüttner und H. Bertling, Brennstoff-Chem., 46, 277 (1965).
- 7) 西田清二, 山根守, 宮下功, 加藤信行, 燃協誌, 44, 797 (1965). 工化, 67, 2121 (1964). 70, 337 (1967). 68, 527 (1965). 69, 2299 (1966).
- 8) F. J. Pinchin, Fuel. A, 37, 293 (1958).
- 9) 本田英昌, 広瀬保男, 細井卓二, "1959年石炭利用技術会議会議録" P. 182.
- 10) R. Belcher, J. Soc. Chem. Ind. (London), 67, 213, 217, 218, 265, 267 (1948).