

亜炭再生フミン酸の次亜塩素酸ソーダによる酸化

佐藤 毅・鶴田 稔・藤田 誠治

要旨—中山亜炭より得られた再生フミン酸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、反応過程および酸化生成物収量に及ぼす反応の諸条件の影響について検討した。反応により生成した二酸化炭素の定量にガスクロマトグラフィーを採用することにより良好な結果を得た。

再生フミン酸は反応初期において選択的に酸化崩壊され、またその崩壊速度はきわめて大きいことを認めた。水可溶酸収量に対し次亜塩素酸ソーダ濃度の影響が顕著で、濃度 10%，反応温度 25°C で水可溶酸が 75% の好収率で得られた。また反応温度、アルカリ添加量の及ぼす影響はともに僅かであり、触媒の効果も特に認められなかった。生成した水可溶酸は次亜塩素酸ソーダ濃度 10%，数時間の反応においても分解がみられず、次亜塩素酸ソーダによる酸化は再生フミン酸より水可溶酸を製造する場合きわめて有利な方法であると思われる。

1 緒 言

亜炭は核縮合度が小さく⁽¹⁾、単環フェノール核を基本構造としていることから、酸化剤により容易に酸化分解されて、再生フミン酸を生成する。激しい酸化条件下ではさらに酸化が進み、多量の二酸化炭素とシュウ酸の発生を伴って水可溶芳香族酸が生成する。

著者らはさきに、次亜塩素酸ソーダを用いて中山亜炭を酸化し、次亜塩素酸ソーダの濃度、反応温度、アルカリ添加量などの反応条件が酸化生成物の収量に及ぼす影響について検討を行なった。その結果、亜炭はきわめて選択的に酸化分解され、最適条件で数%の塩素を含有する再生フミン酸が好収率で得られることを報告した⁽⁴⁾。

再生フミン酸は、石炭構造をある程度保持した比較的安定な取扱い易い物質であり、近年その化学的構造ならびに生成過程について研究が行なわれ、多くの報告がみられるが再生フミン酸の酸化分解に関しては、S. G. Ward⁽⁵⁾ら、樋口⁽⁶⁾、横川⁽²⁾らの KMnO₄ 酸化のほかは報告も少なく詳細は明らかにされていない。

本報では亜炭の酸化により得られた再生フミン酸を次亜塩素酸ソーダを用いて酸化し、水可溶酸への酸化過程

ならびに水可溶酸の収率に及ぼす反応の諸条件の影響について検討した。また石炭の湿式酸素酸化により生成した水溶性芳香族酸の組成については、各種カルボン酸又はオキソカルボン酸の混合物であることが知られ、H. C. Howard⁽⁷⁾ら、神谷⁽⁸⁾、舟阪⁽⁹⁾らの報告がある。しかしながら次亜塩素酸ソーダを酸化剤として用いた場合、水可溶酸にはポリ塩素化物を含有することが予想され、この組成については明らかにされていない。本報ではさらに元素分析およびガスクロマトグラフィーを用いて、得られた水可溶酸の分析を行ない、0-クロル安息香酸ほか二、三について確認した。

2 実験および方法

2・1 再生フミン酸試料

前報の方法により、中山亜炭を酸化して得られた再生フミン酸を試料とした。この際の酸化条件は、次亜塩素酸ソーダ濃度 5%，反応温度 25°C，反応時間 1 時間でアルカリ添加量は試料亜炭に対し 2 倍である。再生フミン酸は乾燥、粉碎したのち酸化を防ぐため、窒素にて空気を置換した容器中に貯えた。これら試料の工業分析、元素分析結果を表 1 に示した。なお炭水素元素分析は島津製微量元素分析装置 UM-3 を用いて行ない、ハロゲン、イオウはオキシアン化水銀を用いて燃焼法により求めた。

表 1 試料亜炭および再生フミン酸の元素分析値

試料	水分	灰分	C	H	O.N	S	Cl
中山亜炭	18.11	7.94	66.9	4.8	27.5	0.8	—
再生フミン酸	—	1.58	56.7	3.9	32.1	0.6	6.7

水分は恒湿、灰分は無水、ほかは無水無灰基準

2・2 反応装置および操作

反応容器は 300 ml の三口ろセパラブルフラスコを用いた。一方の口には、次亜塩素酸ソーダ調製時塩素ガスを導入し、また反応中に必要に応じて窒素を流すことができるよう三方コックを取付けた。かきまぜは湯煎器を付属した電磁カクハン機を使用した。反応温度はガラスサーミスタを用いレコーダー（東亜電波 EPR-10 A）で記録した。添加アルカリ量不足の際発生する二酸化炭素は

次亜塩素酸ソーダによる石炭の酸化（第 2 報）とする

冷却器出口より10ℓ真空ガス捕集ビンにて吸引採気した。次亜塩素酸ソーダ水溶液の調製は前報と同様常法に従って行なった。

60メッシュ以下に粉碎した再生フミン酸試料5gをフラスコにとり、反応開始直前に調製した所定濃度の次亜塩素酸ソーダ水溶液300mlを加え、かきまぜながら反応を行なった。再生フミン酸は冷時アルカリ水溶液に難溶であるので、反応に先だち次亜塩素酸ソーダ水溶液を20°Cに加温し、再生フミン酸を充分溶解させたのち所定温度になるよう調節した。反応開始時間は反応系の温度が所定の温度に達した時間と定義した。

2.3 酸化生成物の分析法

再生フミン酸は酸化により、水溶性芳香族酸である水可溶酸、二酸化炭素、シュウ酸および反応残留物として酸に不溶の残渣を生成する。これら生成物の処理法を図1に示した。

i) 二酸化炭素 所定時間反応後溶液の一定量を取り、過剰の10%塩化カルシウム水溶液をpH9の条件下で添加し、温めて沈澱を成長させたのち遠心分離、これを塩酸で分解して生成したガスを大型捕集ビンに採気し、ガスクロマトグラフィーにより分析を行ない定量した。

アルカリ媒体中での石炭酸化により生成する二酸化炭素⁽¹⁰⁾の定量には神谷の方法が著名であるが、次亜塩素酸ソーダによる酸化の場合、塩化カルシウム添加により生成する次亜塩素酸カルシウムが妨害してこの方法は適当でなく、またガス吸収法では分解の際生成する塩素ガスを除去する必要がある。しかしながら分解生成ガスの分析にガスクロマトグラフィーを採用することにより、簡便でかつ良好な精度で二酸化炭素を定量することが出来た。既知量の炭酸ソーダを次亜塩素酸ソーダ水溶液に添加し、上記の分析操作を行なつて二酸化炭素の定量をした結果を表2に示した。なおガスクロマトグラフィーの操作条件は、カラム；活性炭60～80メッシュ、ステンレス3mmφ×1m、カラム温度；60°C、キャリアガ

ス；He, 60 ml/min, TCD温度；80°Cで、試料ガスの秤量および注入はガスサンプラーと気体試料導入装置を用いた。

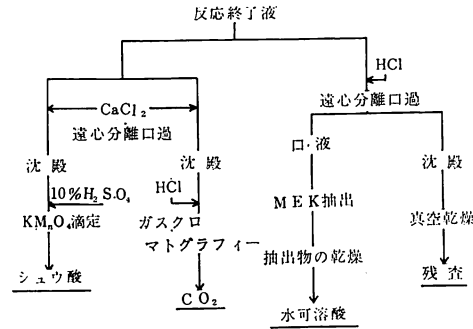


図1 酸化生成物の処理法

ii) シュウ酸 反応液の一定量を取り、塩酸で中和したのち煮沸して二酸化炭素を除去、さらにアンモニアアルカリ性とした上で10%塩化カルシウム水溶液を加え、シュウ酸カルシウムを沈澱、口過、洗浄次いで10%硫酸で分解し口過した。口液が着色している場合は活性炭で脱色したのち過マンガン酸カリにて滴定した。

iii) 水可溶酸 反応液の一定量に塩酸を加え、生ずる沈澱を遠心分離、洗浄し60°Cで真空乾燥してこれを反応残渣とした。口液に芒硝を加え飽和溶液としたのち、2/3容のメチルエチルケトンで引続き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後さらに少量のメチルエチルケトンで残留物を溶解、グラスフィルターで口過したのち1mmHg程度の減圧下に100°Cまで加熱し、得られたカルメラ状の残渣を水可溶酸とした。

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3に示した。アルカリ添加量は試料に対する倍率、各酸化生成物収量は試料(d.a.f基準)に対する重量%である。

表2 ガスクロマトグラフィーによる二酸化炭素分析結果

NaOCl 使用量	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂ 添加量	ガス採気量	ガス注入量	CO ₂ 分析値	CO ₂ 理論値	△%
2%, 50ml	0.5040 ^g	50 ^{ml}	8.63 ^ℓ	2.01 ^{ml}	0.207 ^g	0.209 ^g	-1.0
	1.5002	150	8.85	2.00	0.595	0.623	-4.4
5%, 25ml	0.2100	25	8.66	2.02	0.0885	0.0872	+1.4
	1.0102	100	8.86	2.02	0.396	0.419	-5.4
10%, 50ml	5.3064	200	8.62	1.93	2.09	2.20	-4.9

表3 反応条件と酸化生成物収量

反 応 条 件				酸 化 生 成 物				
次亜塩素酸 ソーダ濃度 (wt%)	カセイソーダ 添 加 量 (倍 率)	反応温度 (°C)	反応時間 (min)	残渣収量 (%)	二酸化炭素 収 量 (%)	シュウ酸 収 量 (%)	水可溶酸 収 量 (%)	
10	4	25	30	27.28	54.0	15.9	70.06	
〃	〃	〃	60	29.11	57.4	17.8	70.55	
〃	〃	〃	120	28.03	56.0	15.8	71.42	
〃	〃	〃	240	20.21	57.6	16.4	71.10	
〃	〃	〃	360	19.51	61.0	23.5	71.47	
1	〃	〃	60	63.90	13.0	5.0	41.90	
3	〃	〃	〃	43.48	31.6	18.4	59.00	
5	〃	〃	〃	42.13	48.8	14.6	62.98	
〃	〃	〃	〃	—	33.6	20.2	71.82	CuO (注1)
〃	〃	〃	〃	—	34.0	28.2	56.58	V ₂ O ₅ 〃
7	〃	〃	〃	39.82	50.6	27.9	69.61	
15	〃	〃	〃	20.36	60.4	27.8	69.31	
10	〃	〃	〃	—	58.8	31.9	69.50	CuO 〃
〃	〃	〃	〃	—	50.8	37.6	63.12	V ₂ O ₅ 〃
〃	〃	0	〃	30.26	62.4	14.4	71.58	
〃	〃	10	〃	29.20	61.6	16.0	69.31	
〃	〃	50	〃	18.77	62.8	23.6	68.00	
〃	〃	75	〃	9.72	65.0	33.0	63.71	
5	〃	25	5	—	45.8	—	76.58	
〃	〃	〃	10	—	46.0	—	101.12	
〃	〃	〃	20	—	50.6	—	85.18	
〃	〃	〃	40	—	51.6	—	89.56	
〃	〃	〃	60	—	51.6	—	83.06	
10	1	〃	〃	21.48	—	12.6	74.88	
〃	2	〃	〃	21.96	—	12.0	72.78	
〃	6	〃	〃	22.44	—	14.2	73.04	
〃	8	〃	〃	23.93	—	10.4	79.36	
〃	10	〃	〃	24.01	—	11.3	72.75	試料/NaOCl比
〃	20	〃	〃	23.54	68.5	14.9	74.80	2.5×10 ⁻²
〃	7	〃	〃	26.36	55.0	15.9	72.93	7.5×10 ⁻²
〃	4	〃	〃	29.11	57.4	17.8	70.55	12.5×10 ⁻²
〃	2	〃	〃	30.10	54.1	13.0	70.94	25.0×10 ⁻²
〃	1.3	〃	〃	33.75	44.5	9.5	61.94	37.5×10 ⁻²

注 1 触媒比はいずれも 0.5

3・1 酸化生成物収量と反応時間との関係

再生フミン酸試料 5 g, 次亜塩素酸ソーダ濃度 10%, アルカリ添加量 2 倍, 反応温度 25°C で反応時間と酸化生成物との関係について実験した結果を図 2 に示した。また 1 時間以内での実験結果を図 3 に示した。これはあらかじめ試料を計算量の希アルカリ溶液に溶解し, これを所定濃度になるよう調製した次亜塩素酸ソーダ水溶液に加え, 反応を行なったものである。反応開始後, 所定の

時間毎に反応液の一定量を採取し, 二酸化炭素と水可溶酸についてすみやかに前記操作を行なって測定した。

水可溶酸収量は反応開始とともに急激に増加し, 30 分以降ほとんど一定である。二酸化炭素およびシュウ酸も同様の傾向にある。これに対し残渣は全く対称的に減少しており, 反応初期において再生フミン酸が選択的に崩壊していることを示している。この再生フミン酸の崩壊速度はきわめて大きく, 反応開始後数分にして水可溶酸

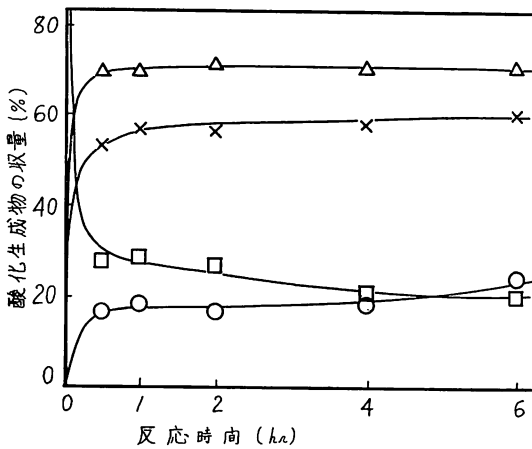


図2 酸化生成物収量に対する反応時間の影響
 △ 水可溶酸収量 □ 残渣収量
 ○ シュウ酸生成量 × 二酸化炭素生成量

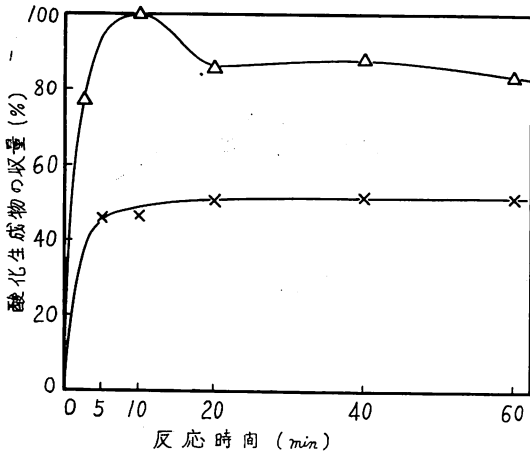


図3 酸化生成物収量に対する反応時間の影響
 △ 水可溶酸収量 × 二酸化炭素生成量

収量は最大値に近づいている。横川らも再生フミン酸のアルカリ性 KMnO_4 酸化において同様の傾向を指摘し、再生フミン酸の基本構造である単環フェノール核の崩壊によるものと結論している。

反応初期に二酸化炭素が急速に発生しているが、これは再生フミン酸の分解に伴うものであり、水可溶酸は次亜塩素酸ソーダ水溶液中においてかなり安定に存在し得るものと思われ。これらの結果は反応が再生フミン酸分解の段階に止まり、水可溶酸分解の段階にまで進行しないことを意味しており、Ward らの報告を裏づけるものである。

図3において反応開始10分後に水可溶酸収量の極大があるが、ここで得られた水可溶酸は乾燥により固化せず、20分以降に得られたものと明らかに相異なることが

みられた。おそらく再生フミン酸の崩壊により一度生成したものが二次的に分解をうけたのち、塩素化により安定化されるものと思われるがこれについては明らかでない。

3・2 次亜塩素酸ソーダ濃度、反応温度およびアルカリ添加量による影響

アルカリ添加量2倍、反応温度 25°C 、反応時間1時間の条件で、次亜塩素酸ソーダ濃度を変化させて実験した結果を図4に示した。

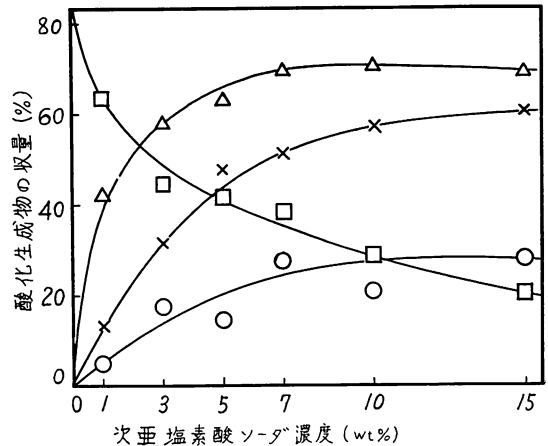


図4 酸化生成物収量に対する次亜塩素酸ソーダ濃度の影響
 △ 水可溶酸収量 □ 残渣収量
 ○ シュウ酸生成量 × 二酸化炭素生成量

水可溶酸収量に対する次亜塩素酸ソーダ濃度の影響は低濃度において顕著で、濃度7%までは収量が急激に増加しており、濃度10%で最大収量71%を得た。濃度10%以上では水可溶酸収量は僅かながら減少の傾向を示している。残渣と二酸化炭素収量は、次亜塩素酸ソーダ濃度の増加につれてそれぞれ減少および増加している。シュウ酸生成量は測定値にバラツキが大きい、二酸化炭素生成量とはほぼ同様の傾向にあることが認められる。再生フミン酸の酸化において、酸化の進行とともにシュウ酸生成量の増大することは、横川らも再生フミン酸の KMnO_4 酸化において報告している。

次亜塩素酸ソーダによる酸化の場合、シュウ酸は反応初期に著しく生成するが、その後反応を長時間継続してもシュウ酸生成量の増加はほとんど認められない。これに対し次亜塩素酸ソーダ濃度が高くなると相当量のシュウ酸が生成する。残渣も濃度が高くなるとともに急激に減少していることから、再生フミン酸の酸化の進行はむしろ次亜塩素酸ソーダ濃度が支配的であると推察される。

次亜塩素酸ソーダ濃度10%，アルカリ添加量2倍で反応温度を変化させて行なった実験結果を図5に示した。

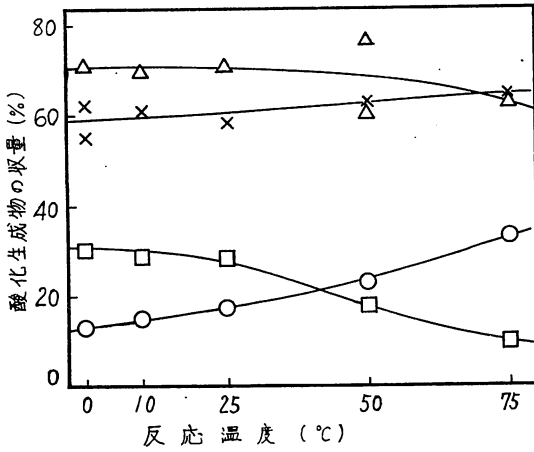


図5 酸化生成物収量に対する反応温度の影響
 △ 水可溶酸収量 □ 残渣収量
 ○ シュウ酸生成量 × 二酸化炭素生成量

残渣は温度50°C以上では減少がやや急であるが、シュウ酸および二酸化炭素生成量ともに温度上昇に従って増加している。水可溶酸収量は温度25°Cまでは変化がみられないが、25°C以上でははだいに減少しており、生成した水可溶酸は温度が高くなるとやや不安定であることを示している。次亜塩素酸ソーダによる再生フミン酸の酸化分解は、室温付近においてもすみやかに進行することは図2および図3によっても明らかであるが、温度25°Cで数時間の反応においてもなお20%の反応残渣を残しており、また高濃度の次亜塩素酸ソーダによっても再生フミン酸の完全な崩壊は認められなかった。しかしながら反応温度が高くなると急速に残渣の減少するのがみられ、75°Cでは残渣収量は9.7%であった。得られた残渣は淡緑色無機質状で、温度75°C、1時間の反応で再生フミン酸分子はほぼ完全に崩壊するものと考えられる。

次亜塩素酸ソーダ濃度10%，反応温度25°Cでアルカリ添加量を変えて行なった実験結果を図6に示した。

アルカリ添加量は所定濃度の次亜塩素酸ソーダ水溶液調製直後における過剰アルカリ量の試料に対する倍率で表わしてある。アルカリ添加量は再生フミン酸の溶解および生成した水可溶酸の安定性に大きく影響すると考えられ、神谷も石炭の湿式酸素酸化においてアルカリ強度は生成酸の分解速度の支配的な因子であることを述べているが、本報での実験範囲（試料に対し1～10倍）では酸化生成物収量に顕著な影響は認められなかった。しかし得られた水可溶酸の性状にはやや変化がみられ、アル

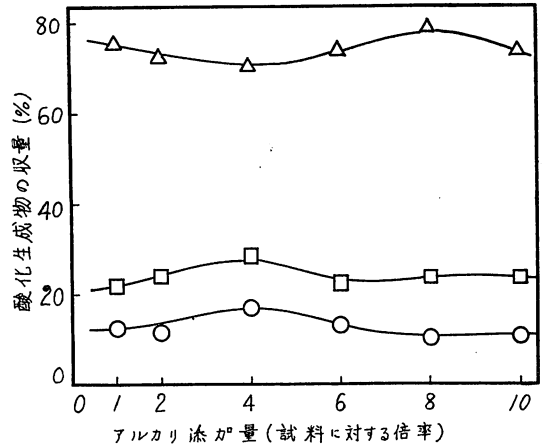


図6 酸化生成物収量に対するアルカリ添加量の影響
 △ 水可溶酸収量 □ 残渣収量
 ○ シュウ酸生成量

カリ添加量が大きくなるに従い水可溶酸は粘稠性が増加し、色調も褐色から光沢のある黒褐色へと変化した。またアルカリ添加量0.5倍以下では、次亜塩素酸ソーダの分解による塩素ガス、および反応中生成した二酸化炭素による発泡が著しく、円滑な反応を進めることが困難であった。

図7に試料再生フミン酸量に対する次亜塩素酸ソーダ量を変えて行なった実験結果を示した。再生フミン酸/次亜塩素酸ソーダの重量比が大きくなると、水可溶酸収量は著しく低下している。またこの比が0.25以上では二酸化炭素およびシュウ酸の生成量とともに減少し、こ

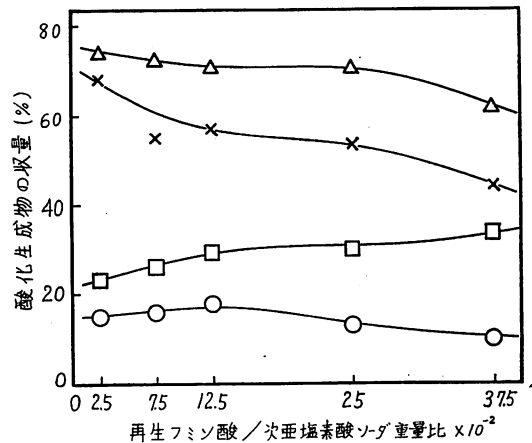


図7 酸化生成物収量に対する試料/NaOCl 重量比の影響
 △ 水可溶酸収量 □ 残渣収量
 ○ シュウ酸生成量 × 二酸化炭素生成量

れに対し残渣収量が増加していることから酸化反応が抑制されるものと推察される。

3.3 水可溶酸の組成

次亜塩素酸ソーダによる再生フミン酸の酸化分解により生成した水可溶酸は、ポリ塩素化物を含む芳香族カルボン酸またはオキシカルボン酸の混合物であると考えられ、また反応条件によりその性状に差異があることが認められた。これは水可溶酸の組成が異なるためと推察されるが、個々の酸の分離が甚だ困難であるため組成についてはまだ十分に明らかでない。表4に得られた水可溶酸の炭水素分析値を示した。

表4 水可溶酸の元素分析値

次亜塩素酸ソーダ濃度 (%)	反応温度 (°C)	C (%)	H (%)
3	25	38.8	3.08
7	25	37.3	2.98
10	10	37.7	2.92
10	25	36.4	2.96
10	50	35.9	2.86
15	25	36.0	2.88

これら水可溶酸の組成を知るためガスクロマトグラフィーを利用した。分析に先だち常法により水可溶酸のメチルエステル化を行なった。すなわち試料1gをメタノール100ml、硫酸2mlとともに電磁回転式ガラス製耐圧容器にとり、100°Cにて5時間加圧エステル化を行なった。初期圧1.2kg/cm²で、反応中ガスの発生が認められ、反応終了後圧力は2.3kg/cm²まで上昇した。反応後メタノールを留去し、残留物に5%炭酸ソーダ液を加えて硫酸を中和したのち、四塩化炭素を加えて振り、分別、芒硝で脱水した。これより四塩化炭素を追い出して真空乾燥した。この水可溶酸メチルエステルをクロロホルムに溶解し、水素炎イオン化検出器、昇温ガスクロマト装置（日立K-53）を用いて分析した。またメタノール-鉱酸法ではポリクロル安息香酸が定量的にメチル化(11)しないことが知られるので、ジアゾメタンによるエステル化も合わせ行なった。

まず数種のベンゼンカルボン酸および内部標準物質としてアントラセンにつきガスクロマトグラフをとり、アントラセンを1としての相対保持時間を求めた。同じ条件で水可溶酸メチルエステルについてガスクロマトグラフをとり、二、三のピークにつき同定を行ない表5のような結果を得た。ガスクロマトグラフィーの操作条件は下に示した。

なお同定し得なかった部分、および酸化条件の選択による組成変化については次報で報告する予定である。

表5 水可溶酸の組成

物質名	相対保持時間
0-クロル安息香酸	0.13
テレフタル酸	0.49
イソフタル酸	0.40
フタル酸	0.35
アントラセン	1.00

ガスクロマトグラフィー操作条件

カラム DEGS-3% H₃PO₄

ステンレス 3mmφ×1m

キャリアガス N₂ 40ml/min 120°C

燃料ガス H₂S, R側共 20ml/min

空気 650ml/min 20°C

恒温槽温度 120~220°C, 昇温 5°C/min

FID, 試料室温度 280°C

4 結 言

亜炭再生フミン酸を次亜塩素酸ソーダを用いて種々の条件下で酸化し次のような知見を得た。また反応により生成した二酸化炭素の定量にガスクロマトグラフィーを採用し良好な結果を得た。

(1) 再生フミン酸の崩壊速度はきわめて大きく、反応開始後数分にして水可溶酸収量は最大を示した。

(2) 反応初期に再生フミン酸が選択的に酸化崩壊され、この際かなりの量のシュウ酸の生成がみられた。また次亜塩素酸ソーダ濃度10%、反応温度25°Cで数時間反応を継続しても生成した水可溶酸の分解は認められなかった。

(3) 反応は室温で円滑に進行し、また水可溶酸収量に与える反応条件の影響は次亜塩素酸ソーダ濃度によるものが支配的で、濃度10%で最大収量75%を得た。反応温度およびアルカリ添加量による影響は僅かであるが、温度50°C以上では水可溶酸収量がやや減少の傾向にある。

(4) 再生フミン酸/次亜塩素酸ソーダの重量比が0.25以上では、水可溶酸収量および二酸化炭素生成量ともに減少し、反応が抑制されるものと推察される。またCuO、V₂O₅触媒による効果は特に認められなかった。

(5) 水可溶酸をメタノール-鉱酸でメチル化したのちガスクロマトグラフィーによる分析を行ない、0-クロル安息香酸、フタル酸類を同定した。

文 献

- (1) 梶山, 横川, 渡辺, 武上, 燃協誌, 38, 86 (1959).
- (2) 横川, 渡辺, 梶山, 武上, 燃協誌, 39, 590

- (1960).
C. Yokokawa, Y. Watanabe, S. Kajiya-
ma, Y. Takegami, *Fuel*: 41, 209 (1962).
- (3) 樋口耕三, 燃研報告67号, (1952).
- (4) 佐藤, 鶴田, 秋田高専研究紀要 3, 33 (1967).
- (5) S. G. Ward, A. E. W. Bailey, I. M.
Kimberley, L. Turner, *Fuel*, 34, 37
(1955).
- (6) 樋口耕三, 燃協誌, 38, 374 (1959).
- (7) R. C. Smith, R. C. Tomarelli, H. C.
Howard, *J. Am. Chem. Soc*: 61, 2398
(1939).
- (8) 神谷佳男, 工化, 61, 1169 (1958).
- (9) 舟阪 渡, 小島次雄, 木本実美, *分析化学*, 12,
247 (1963): 13, 1116 (1964).
- (10) 神谷佳男, 工化, 59, 197 (1956).
- (11) J. J. Kirkland, *Anal. Chem*: 33, 1520
(1961).