石炭の硝酸酸化に関する研究 (II)

—酸化炭のカルボキシル基の挙動—

—昭和40年7月20日受理—

北炭化成工業株式会社 西 田 清 二・山 根 守
小 川 毅 一・宮 下 功

概 要

天北藤田炭(C: 70.9% a.m.f.) および住吉炭(C: 76.2% a.m.f.) の硝酸酸化によつて得た酸化炭のカルボキシル基の挙動を、酢酸カルシウムとのイオン交換および赤外線吸収スペクトルの測定によつて検討した。藤田酸化炭では窒素ふん囲気中、18°C、20時間程度の交換条件で、カルボキシル基が定量的にカルシウム塩に転化したが、住吉酸化炭では交換速度がおそく、7日間の後もなお交換平衡に達しなかつた。

一方、酸化炭より抽出したニトロフミン酸の交換速度には両者の間に著しい差はなく、これらの結果から、両酸化炭の交換速度は酸化炭内部へのカルシウムイオンの拡散が律速になつてゐることが推定された。

また、酢酸カルシウム水溶液を多量添加すると、カルボキシル基以外の酸性基(おそらくはフェノール性水酸基)が交換に関与することが明らかになった。さらに酸化炭を酢酸カルシウム水溶液中で加熱すると、見掛けの交換量が大巾に増加したが、この原因としては脱炭酸反応による炭酸ガスの関与、および新しいカルボキシル基の生成が確められた。

1. 緒 言

これまでに著者らが得た低炭化度炭の希硝酸酸化に関する知見から^{1) 2)}、石炭の酸化過程で起るもつとも顕著な変化は酸性基、特にカルボキシル基の生成であり、生成酸化炭の諸性質もカルボキシル基の存在に起因するところが大きいことがうかがわれた。しかしながら、酸化炭もしくはフミン酸の酸性基については、それら自身のもつ弱酸性、多価高分子酸的な性状の複雑さから、試薬に対する反応性もまちまちで、同一試料でも定量法の違いによりかなり異つた結果が得られることが知られてゐる^{3) 4)}。たとえば Ihnatowicz ら

が石炭のカルボキシル基の定量に採用した酢酸カルシウムとのイオン交換法⁵⁾も、酸化炭もしくはフミン酸に適用した場合には、多くの問題を含むことが指摘されている^{3) 6)}。著者らはカルボキシル基の挙動を通して酸化炭の性質を知ること、およびカルボキシル基の定量法に関する知見を得ることを目的として、天北藤田、住吉両炭より得た硝酸酸化生成物(以下酸化炭とよぶ)の酢酸カルシウム溶液中での挙動を温度、ふん囲気、添加量など種々の条件で調べ、さらに赤外線吸収スペクトルの測定を併せ行なうことにより検討を加えた。

II. 実 験

1. 試料

試料は天北藤田炭および住吉炭を微粉砕して、粒度60~200 mesh のものをとり、Table 1 に示す反応条件で硝酸酸化して得た。原料炭および代表的な酸化炭の組成を Table 2 に示す。

Table 1 Reaction conditions

Weight of sample (g)	20.0 (m.f.)
Concentration of HNO ₃ (wt. %)	12.7
Volume of HNO ₃ (ml)	100……(Fujita) 150……(Sumiyoshi)
Reaction temperature (°C)	80
Reaction period (min.)	1- 90……(Fujita) 2- 960……(Sumiyoshi)

2. 実験方法

1): 酢酸カルシウム交換量の測定:

乾燥重量換算約 250 mg の試料酸化炭をエルレン・マイヤーフラスコに精秤し、所定量の2N-酢酸カルシウム溶液にけん濁させて、18°C での交換の場合は恒温箱中でシェーカーによりふりまぜ、30°C 以上の

Table 2 Analyses of oxidized coals

Sample No.	Reaction period (min.)	H. A. Content*** (wt. %. a. m. f.)	Analysis (wt. %. a. m. f.)				Ash (wt. %. m. f.)
			C	H	N	O*	
Fujita original coal		0	70.9	5.7	1.4	22.0	9.9
1	1	5.1	66.4	4.9	2.6	26.1	6.9
2	2	22.2	63.5	4.5	4.0	28.0	6.3
3	3	45.5	61.6	4.5	5.1	28.8	6.2
4	4	67.8	60.7	4.5	4.5	30.3	6.1
5	7	75.3	60.1	4.6	4.8	30.5	5.7
6	10	81.7	60.0	4.4	5.3	30.3	6.4
7	15	85.9	60.3	4.6	4.5	30.6	6.4
8	30	89.7	60.1	4.2	5.2	30.5	6.5
9	60	91.5	59.1	4.2	5.3	31.4	6.9
10	90	90.2	60.1	4.2	5.3	30.4	7.0
11**	2	32.8	60.0	4.8	4.6	30.6	4.9
Sumiyoshi original coal		0	76.2	6.4	1.4	16.0	5.6
12	240	78.5	63.6	4.6	4.7	27.1	2.6
13	360	81.2	63.2	5.0	4.7	27.1	2.8
14	960	85.5	61.8	4.9	4.7	28.6	2.8

* By difference

** Oxidized with 150ml of 12.7% HNO_3

*** Solubility in 1% NaOH aq. sol. at room temperature

場合は恒温水槽に静置して所定時間反応させた。交換量は内容物を口過、水洗し、口液、洗液中の生成酢酸を pH メーターを用いて 0.1N-NaOH 標準液で滴定して、その値から別に行なつたブランクテストの値を差引いて無水基準で算出した。なお Fig. 6 に示すごとく、空気中の酸素の影響がかなりあるので、実験はすべて窒素ふん囲気中で行なつた。

2) 赤外線吸収スペクトルの測定

IR 測定には KBr 法を採用し、試料錠剤調整はつぎのごとく行なつた。五酸化リン存在下、60°C で一昼夜以上乾燥した酸化炭を30分間小型ボールミルで微粉碎し、その 2mg を乾燥 KBr (スペクトル測定用) に混じ、全量を 400 mg としてメノウ乳鉢中で10分間混合粉碎し、再度減圧乾燥した後、その 150 mg を加圧成型した。赤外分光光度計は日立 EPI-II 型で、IR $1,700\text{ cm}^{-1}$ 吸収強度測定値はベースライン法で求めた。

III. 実験結果および考察

1. 交換条件の影響

藤田酸化炭 No. 8, No. 2 について 18°C, 40時間

の交換条件で酢酸カルシウム添加量の影響を調べ、Fig. 1 の結果を得た。本図で明らかごとく、この交換反応は添加量 100 ml 付近でほぼ飽和に近づくが、その後もなお増大が認められ、添加量に対する飽和交換量が正確には求め難い。しかしながら後述のごとく、100 ml 以上でみられる増加は単なるカルボキシル基のみの交換とは考えられないので、以後の実験の多くは 100 ml で行なつた。つぎに、1%-NaOH 可溶分の略等しい藤田 (No. 8), 住吉 (No. 12) 両酸化炭 250 mg に 2N-酢酸カルシウム 100ml を加え、18°C および 60°C で交換させ、交換時間、交換温度の影響を調べた。結果を Fig. 2 に示す。同一温度では藤田、住吉両酸化炭の交換速度、および交換量にかなりの差がみられる。特に住吉酸化炭の 18°C での交換速度は小さく、7 日間の後もなお徐々に交換量が増大した。また加熱交換すると、両酸化炭とも速度だけではなく、平衡交換量も増大することが明らかとなった。また藤田酸化炭においては、交換時間約20時間でほぼ交換平衡に達しているとみなし得るので、ついで交換時間24時間の条件下で、交換量の温度依存性を

Fig. 1 Variation of acid equivalents with volume of $2N\text{-Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ aq. sol. for oxidized Fujita coals

○ : No. 8 △ : No. 2

Fig. 2 Variation of acid equivalents with exchange periods

12~60°C の範囲につき測定した。結果を Fig. 3 に示す。本図でみられるごとく、20°C 以下では温度の影響は小さいが、20°C 以上になると見掛けの交換量（酸の遊離）に大きな影響をおよぼすことがわかる。

2. 交換量とカルボキシル基量との関係

前述のごとく、交換条件によって交換量がかなり異なるので、カルボキシル基量と各条件における交換量との関係を調べるためつぎの実験を行なった。

1) 酸化度の異なる藤田, 住吉両酸化炭各々10種づつの交換量を, 酢酸カルシウム溶液 100 mL, 18°C, 40時間, および 100 mL, 60°C, 24時間の条件で求め, 別

Fig. 3 Dependence of acid equivalents of oxidized Fujita coal (No. 8) on exchange temperature

に行なつた同試料の IR $1,700\text{ cm}^{-1}$ (大部分カルボキシル基 $\text{C}=\text{C}$ の吸収⁷⁾) の吸光度とを対応させ, Fig. 4 の結果を得た。18°C の交換においては, 両酸化炭とも交換量と吸光度の間に直線関係が成立し, 藤田酸化炭は原点をとる直線を, 住吉酸化炭は横軸 (吸光度) を切る直線を与える。このことは藤田酸化炭のカルボキシル基はこの条件で定量的にカルシウム塩になるが, 住吉酸化炭には交換し得ないカルボキシル基が含有されていることを示すものと解釈される。60°C の加熱交換では, 両酸化炭とも見掛けの交換量が18°C より著しく増加しているが, その傾向は酸化度の高くなる程小さくなっており, 全体として凸型の曲線を与えている。この原因としてはすでに藤田酸化炭のカル

Fig. 4 Relationship between optical densities at $1,700\text{ cm}^{-1}$ in the IR spectra and acid equivalents of variable oxidized coals

ボキシシル基が 18°C の条件で定量的に交換されていることからカルボキシシル基との交換以外の反応の存在によることは明らかであり、その大きさが IR 吸光度の高い、酸化度の進んだもの程小さくなっているのは、外的条件に対しより安定化した状態の酸化の最終生成物に近づいて来ているためと考えられる。

2) 下記に示す 6 種の試料を調製して IR 1,700 cm^{-1} 吸光度を調べた。その結果を Table 3 に示す。

**Table 3 Optical densities at 1,700 cm^{-1}
and amount of exchanged Ca^{++}
of oxidized coals**

Oxidized Fujita coal No. 8			Oxidized Sumiyoshi coal No. 14		
	Amount of exchanged Ca^{++} (m.eq/g)	Optical density		Amount of exchanged Ca^{++} (m.eq/g)	Optical density
A	0	0.240	D	0	0.276
B	3.20	trace	E	2.33	0.109
C	5.13	0	F	4.33	trace

A. 藤田酸化炭 No. 8

B. 上記 A を 18°C で酢酸カルシウムと 40 時間交換させたもの。

C. 上記 A を 60°C で酢酸カルシウムと 24 時間交換させたもの。

D. 住吉酸化炭 No. 14

E. 上記 D を 18°C で酢酸カルシウムと 40 時間交換させたもの。

F. 上記 D を 60°C で酢酸カルシウムと 24 時間交換させたもの。

(なお上記交換反応においては、すべて試料 250 mg に対し 2N-酢酸カルシウム 100 ml を用いた。)

IR 1,700 cm^{-1} 吸収はカルシウム塩になるとその位置が 1,610~1,550 cm^{-1} 、および 1,420~1,280 cm^{-1} に移行するため⁷⁾、交換後の 1,700 cm^{-1} の吸光度を測定することによつて交換の程度を知ることができる。藤田酸化炭では 100 ml, 18°C, 40 時間の交換で 1,700 cm^{-1} の吸光度はすでに痕跡程度となっており、カルボキシシル基がほとんどカルシウム塩になることがわかる。このことは Fig. 4 で藤田酸化炭の直線が原点をとることをよく裏づけており、この条件での交換量がカルボキシシル基量を表わしているといえる。それ故 100 ml 以上の酢酸カルシウム添加量で交換量が増大する現象は (Fig. 1 参照)、カルボキシシル基以外の交換によるものであり、これにはフェノール性水

酸基の関与が考えられる。すなわち酸化炭のカルボキシシル基とフェノール性水酸基のアクセシビリティはかなり接近しており、酢酸カルシウム添加量の増加とともに Fig. 5 にみられるごとく、水素イオン濃度が低下し、大部分のフェノール性水酸基がカルボキシシル基に連続して交換に関与してくるものと推定される。特に本実験に用いた酸化炭は硝酸酸化によりニトロ基が導入されており、これに基づくフェノール性水酸基のアクセシビリティの増大もあり得る。また同酸化炭を 60°C に加熱交換すると、交換量が 1.6 倍増加したが、これは明らかにカルボキシシル基の交換以外に見掛けの交換量を増大させるような反応があることを示すものである。加熱による交換量の増大はすでに Fuchs⁸⁾、山川⁹⁾らが指摘しており、山川はその原因としてイオンの水和度の変化、フミン酸の破砕、フェノール性水酸基の関与、その他によるとしているが、これについては 4 で後述する。一方住吉酸化炭についてみると、18°C の交換では IR 1,700 cm^{-1} に吸収がかなり残っており、未交換のカルボキシシル基の存在が明らかである。したがつて Fig. 4 にみられるごとく、住吉酸化炭の直線が横軸を切ることになる。また加熱交換すると、1,700 cm^{-1} の吸収は全部消失してないにもかかわらず、交換量は著しく増大し、藤田酸化炭と同様見掛けの交換量を増加させる反応の存在が認められる。

以上これまでの結果より、藤田酸化炭では酢酸カルシウムとの適当なる交換条件を選ぶことにより、カルボキシシル基を直接定量することができるが、住吉酸化炭では、カルボキシシル基を定量することはかなりの困

Fig. 5 Dependence of pH on 2N- $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ aq. sol. volume for oxidized Fujita coal (No. 8)

(Temperature: 18°C, Exchange period; 40hrs)

難をとまうこと, および加熱交換すると見掛けの交換量を増大させるような反応が起ることが明らかである。

3. 両酸化炭の反応性の差

1) 膨潤度の測定

藤田, 住吉両酸化炭にみられる交換速度の違いを究明するため, つぎの実験を行った。IR $1,700\text{ cm}^{-1}$ 吸光度のほぼ等しい両酸化炭 (藤田 No. 10, 住吉 No. 13) の乾燥試料約 150 mg を 1 ml 入りポリエチレン製遠心沈降管に秤取し, これに水を加えて所定時間毎に遠心沈降を行なつて, 試料に吸着した水量を測定した。その結果水を入れた直後では両者とも重量増加 84% 前後であつたが, 10時間後では藤田酸化炭 111% , 住吉酸化炭 92% と吸着水量に明確な差がみられた。このことは両酸化炭の構造に明らかに差異があることを示すものであり, 住吉酸化炭が藤田酸化炭より強い網状構造を有しているといえる。

2) 純ニトロフミン酸の挙動

IR $1,700\text{ cm}^{-1}$ 吸光度の略等しい前記の両酸化炭を 1% NaOH に室温で溶解させ, 可溶分を塩酸で沈降させて純ニトロフミン酸 (以下 N.H.A. とする) を抽出して, その酢酸カルシウムとの交換量および IR $1,700\text{ cm}^{-1}$ 吸光度を測定した。結果を Table 4 に示す。

Table 4 Acid equivalents and optical densities of N.H.A. and oxidized coals

Sample.	Acid equivalent (m. eq/g)		Optical density at $1,700\text{ cm}^{-1}$
	18°C	60°C	
F-10 Oxidized coal	3.27	4.92	0.229
N.H.A.	4.17	5.12	0.326
S-13 Oxidized coal	2.18	4.13	0.230
N.H.A.	3.68	4.62	0.311

F: Fujita S: Sumiyoshi

両 N.H.A. とも交換量および吸光度は酸化炭よりともに増加しているが, 特に住吉 N.H.A. の 18°C での交換量の増加は顕著であり, この値を Fig. 4 にプロットすると, かなり藤田酸化炭の直線に近づく。一方藤田 N.H.A. は同酸化炭の延長上にのつてくる。さらに加熱交換すると, 両 N.H.A. とも酸化炭同様交換量の増加がみられ, 見掛けの交換量を増大させる反応が認められるが, その程度は酸化炭の場合よ

り小さい*。酸化炭と N.H.A. との違いは酸性基量の差以外に前者が石炭構造を多分にのこしている可能性があるのに対し, 後者は一度溶解しているため, すでに石炭構造が崩壊あるいは除去されていることにある。したがつて, 住吉 N.H.A. の交換量の増大が IR 吸収のそれより顕著であるのはアルカリ溶解により発達した網状構造がときほぐされ, カルシウムイオンの拡散が容易になつたためと考えられる。この現象はアセトン抽出物についても認められた。

以上 1), 2) の実験結果から, 藤田, 住吉両酸化炭の交換速度の差は, 主として原料石炭の網状構造の違いによるカルシウムイオンの拡散速度の差に基づくこととみなすことができる。

4. 交換温度と見掛けの交換量。

交換温度によつて交換量が変わってくる原因を明らかにするため, つぎの実験を行なつた。

1) 熱水処理の影響

数種の藤田酸化炭 おおの 250 mg に, 100 ml の純水を加え, 60°C で 24 時間加熱した後, 水に溶出した酸を 0.1N -NaOH で電導度滴定によつて定量し, さらに熱水処理後の酸化炭の交換量を 2N -酢酸カルシウム 100 ml , 60°C , 24 時間の条件で測定した。結果を Table 5 に示す。熱水処理酸化炭の交換量は同条件で測定した酸化炭の交換量より小さく, 水に溶出した酸を加算してもなお小さい。これは加熱により酸化炭の酸性基が崩壊することを示すものである。このことは酸化炭の熱水処理中, 少量のガスが発生し, その大部分が炭酸ガスであることから確めることができた。

以上のことから, 媒体中で酸化炭を加熱すると, カルボキシル基の脱炭酸によつて炭酸ガスが生成し, 水媒体中ではほとんどが系外に放出されるが, 酢酸カルシウム媒体中では溶液中に捕獲され*, それがアルカリ滴定で求めた見掛けの交換量を増大させる原因の一つになつていていると考えることができる。

2) 交換ふん囲気の影響

つぎに酸素の影響を調べるため (Fig. 6 参照) 藤田

* 註 この理由としては,

1) N.H.A. はアルカリ抽出によりすでに加水分解を受けていて, 加熱により受ける変化が少ない。

2) N.H.A. は反応の進んだ状態に相当するものであるから, 安定化して, 加熱変化が少ない。

の 2 つが考えられるが, 後者の方がより寄与しているように思われる。

Table 5 Acid equivalents of oxidized coals treated with hot water

Sample	(m. eq/g)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	2.67	3.68	4.31	4.63	4.78	4.95	5.00	5.13	5.03	4.92
B	0.28	0.38	0.40	0.50	0.52	0.52	0.51	0.53	0.46	0.40
C	2.27	2.80	3.06	3.57	3.72	3.80	3.97	4.18	4.31	4.24
B + C	2.55	3.18	3.46	4.07	4.24	4.32	4.48	4.71	4.77	4.64

A : Oxidized coal
 B : Water soluble acid
 C : Oxidized coal treated with hot water

酸化炭 (No. 11) を窒素、酸素両ふん囲気中で 60°C にて、24時間酢酸カルシウムと交換させ、それを 18°C で塩酸により H-型にもどし、IR 1,700cm⁻¹ 吸光度を測定した。また同時に両ふん囲気中で、純水のみにより加熱したものについても、IR 1,700 cm⁻¹ 吸光度を調べた。結果を Table 6 に示す。

IR 1,700cm⁻¹ の吸光度より、酢酸カルシウム溶液中で加熱すると、カルボキシル基が生成し、その増加率は窒素ふん囲気中より酸素ふん囲気中の方が大きいという結果が得られた。一方交換量も酸素ふん囲気中の方が窒素ふん囲気中の場合より大であるが、その増加率は 1,700 cm⁻¹ の吸光度の増加率よりも大きい。すなわち、脱炭酸反応による炭酸ガスの影響もまた無視できないものである。

Table 6 Acid equivalents and optical densities of oxidized Fujita coal by heating in variable conditions

Sample.	Atmosphere.	Medium.	(m. eq/g)	
			Acid equivalent	Optical density
A				0.188
B	N ₂	Ca(CH ₃ COO) ₂ aq.	4.34	0.193
C	O ₂	Ca(CH ₃ COO) ₂ aq.	5.55	0.220
D	N ₂	H ₂ O		0.150
E	O ₂	H ₂ O		0.153

Sample: Oxidized Fujita coal No. 11
 Exchange temperature; 60°C
 Exchange period; 24 hr

* 註 酢酸カルシウム溶液中に炭酸ガスを吹込むと、アルカリ滴定量が増加することは実験により確めた。また 1 当量のカルボキシル基が脱炭酸すると、2 当量の酸として働く。

Fig. 6 Effect of atmosphere on acid equivalents of oxidized Fujita coal (No. 11) Temp. 60°C

これらのことより、酢酸カルシウム水溶液中で酸化炭を加熱すると、脱炭酸反応と同時にカルボキシル基の生成反応が起り、これには溶液中に溶けた微量の酸素が関与することがほぼ明らかになった。しかしながら、溶解している酸素はごく微量であるから、それらの直接酸化によるカルボキシル基の生成は考えにくく、微量酸素がラクトン環、およびエステル基などの分解キャリアー的な作用をすると考えるのが妥当のように思われる。

IV. 総括

以上の結果を総括すると、酢酸カルシウム溶液中における酸化炭の挙動についてつぎに示すような知見が得られた。

1) 炭種によつて、カルシウムイオンの酸化炭内部への拡散速度が異なるため、交換速度に差が生ずるが、この差は原料石炭の分子構造 (網状構造) の違いに基づくものと推定された。

文 献

2) 酢酸カルシウム溶液の添加量が増すと、カルボキシル基以外の酸性基が、イオン交換に関与してくる。

3) 酢酸カルシウム溶液中で加熱すると、イオン交換反応以外にカルボキシル基の脱炭酸、および新しいカルボキシル基の生成反応が併起する。

4) このイオン交換以外の反応にはふん囲気中の微量の酸素が大きく影響する。

以上のような酸化炭の諸挙動から、この方法をカルボキシル基の定量に採用する場合には、これら諸現象を考慮し、特に交換条件の選定に留意しなければならないことが明らかとなった。

- 1) 西田, 山根, 加藤, 宮下, 工化, **68**, 527 (1965)
- 2) 西田, 山根, 加藤, 宮下, 第10回学協会秋季大会講演要旨集 p 53 (1964)
- 3) L. Blom, L. Edelhansen & D. W. Krevelen, *Fuel*, **36**, 135 (1957)
- 4) 馬場有政編 “石炭科学の進歩”, 第1集 p. 344
- 5) M. Ihnatowicz; Prace Głównego Inst. Górniczego, Komun., 125 (1952)
- 6) 山川: 工化, **66**, 357 (1963)
- 7) 藤井修治: 燃協誌, **38**, 267 (1959)
- 8) W. Fuchs; *Fuel*, **22**, 112 (1943)

Nitric Acid Oxidation of Coal (II)

—The Properties of Carboxyl Groups in Oxidized Coals—

by Seiji Nishida, Mamoru Yamane,
Kiichi Ogawa and Isao Miyashita

(Hokutan Chemical Industry Co., Ltd.)

SYNOPSIS:—The properties of carboxyl groups in the oxidized coals obtained from Tenpoku-Fujita (C : 70.9% a.m.f.) and Sumiyoshi (C : 76.2% a.m.f.) coals by HNO_3 treatment were studied by using the methods of ion exchange with $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ aq. sol. and infrared absorption spectra.

Carboxyl groups in oxidized Fujita coals were subjected to $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ aq. sol. exchange completely under N_2 atmosphere 18°C , 20hrs. While oxidized Sumiyoshi coals had later exchange rate than Fujita's, and yet exchange reaction proceeded after 7 days. But the exchange rate of the humic acid extracted from oxidized Sumiyoshi coal did not vary significantly from Fujita humic acid.

These results were accessible by assuming a rate-determining diffusion of Ca^{++} ion into oxidized coals. In the case of treating the oxidized coals in much amount of $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ aq. sol., it could be seen that other acidic groups (probably phenolic) exchanged with $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. When the oxidized coals were heated in $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ aq. sol., a remarkable increase of exchange capacities was seen. These increase may be reduced to the action of CO_2 given by decarboxylation and newly produced carboxyl groups.