

泥炭フミン酸に関する研究 (4)

泥炭フミン酸のエタノールかせいソーダ法による
水添分解に関する考察

佐々木 満雄

岡 宏

(昭和 39 年 10 月 17 日受理)

Studies on Peat Humic Acid (IV)

Studies on the Hydrogenolysis of Peat Humic Acid by Means of
Ethanol and Sodium Hydroxide Aq. Mixture.

by Mitsuo SASAKI and Hiroshi OKA

Abstract

The hydrogenolysis of peat humic acid by the reaction with ethanol and sodium hydroxide was studied.

The conditions of the reaction were as follows :

The reaction times were 3, 6, 12 hrs. respectively, the alkali concentrations were 5, 10, 15, 20 and 25 wt. %, and the mol. ratio of ethanol : sodium hydroxide was 2.4 : 1.

By the hydrogenolysis at the reaction temp. 200°C and 250°C, humic acid (molecular weight about 2400) was converted into low molecular humic acid (mol. wt. 500~700), and mol. number of the absorbed H₂ by 100 g humic acid was 2.4~2.6, in this case, though the effect of alkali concentration was not confirmed.

And thus two fractions of the ethanol-soluble humic acid and the ethanol-insoluble humic acid were obtained, as a result of the above reaction ; the yield of the ethanol-soluble humic acid was about 60~90%.

At the reaction temp. 350°C, humic acid was converted into the tar and the hydrogenated oil.

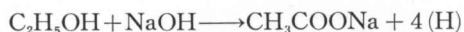
緒 言

泥炭フミン酸は、単一な組成の物質ではなく種々の物質の混合体であり、その成分の単離精製が困難なため、未だに構造や性質が明らかにされていない。

このフミン酸の性質や化学構造に関する知見を得る方法として、比較的高分子な物質である泥炭フミン酸を、低分子なフミン酸へと分解し、得られた低分子フミン酸の物理的、化学的性質を究明することによって、その構造を予見し、あわせて工業的利用に関する基礎的資料の一助にするという方法が考えられる。その手段として、前回¹⁾は酸化分解について報告したのであるが、酸化によっては中間段階に分解したフミン酸で止まらずに、さらに低分子な物質へ

と分解が進行し、いわゆるフミン酸としての形の分解物を得ることができなかつた。そこで今回は、温和な水添反応による分解を試みた。

水添方法は、E. E. Reid²⁾ の報告しているもので、次式の如くエタノールとかせいソーダの反応によって生ずる発生期の水素を用いる方法で行つた。



この方法を利用して、W. Lautsch ら³⁾ は塩酸リグニンを分解して中性油を得ている。また榊原氏ら⁴⁾ は亜硫酸パルプ廃液、木材糖化リグニンおよび木材(ブナ)⁵⁾ の水添分解に用い、F. E. Brauns ら⁶⁾ は高級アルコールを用いてリグニンからフェノール類を主成分とした水添油を得ている。しかし、この方法によるフミン酸の分解に関する報告は見あたらない。しかも、上記の報告は、水添油にまで分解することを目的とした研究であつた。

著者らは、この方法を利用して、部分的に分解した低分子なフミン酸を得ることを目的として、温和な水添分解を試み、その基礎的資料を得たので報告する次第である。

実 験

1. 試料の調整

石狩金沢産低位泥炭の一年間風乾したものを用いた。

まず、泥炭の塩酸可溶灰分を除去し、ヘミセルローズおよび糖類その他を加水分解して除くために、2% 塩酸 20 cc/泥炭 g を用いて、70°C で1時間処理し、終了後ろ過、水洗したのちフミン酸を抽出した。抽出方法は1% かせいソーダを20 cc/試料 g 用いて、60°C で1時間抽出し、ろ過後ろ液に2% 塩酸を加えてフミン酸を遊離した。これをろ過し、洗液に塩素イオンの認められなくなるまで湯洗したのち、70°C で減圧乾燥した。次に、この試料から樹脂、ロウ、脂肪その他溶媒可溶物質を除くために、エタノール：ベンゾール(1:1)混合溶剤で、ソックスレー抽出器を用いて十分に抽出を行い、再びアルカリ抽出を行い精製して、試料泥炭フミン酸を得た。

2. 装 置

Ni-Cr-M₀ 鋼製、内容積 500 cc の振盪式オートクレーブを用いた。

3. 操 作

試料泥炭フミン酸 17 g とかせいソーダ 20 g をエタノール・水とともにオートクレーブ中に充填し、昇温速度 200°C/hr で加熱して反応を行つた。なお、エタノールと水の量はそれぞれ変化させて、種々の条件で反応を行つた。反応温度は 200°C、250°C、350°C で行い、反応時間は所定の温度に達してから 3, 6, 12 時間行つた。反応終了後 100°C 付近に温度が下るまで振盪を続け、一夜放置後、ガスは Orsat 法により分析し、内容物は一部を電導度滴定法により未反応かせいソーダと生成酢酸ソーダの分析に用いた。内容物の残部は、2% 塩酸によって中和し、生じた沈殿を水添フミン酸としてとり出して十分に水洗したのち、70°C で減圧乾燥して

収量を求めた。

4. 赤外吸収スペクトル

前項で得た水添フミン酸について、KBr 錠剤法により赤外吸収スペクトルの測定を行った。測定方法は、水添フミン酸を 70°C、P₂O₅ 上で一夜減圧乾燥し、200 メッシュに粉碎して KBr (200°C にて乾燥して 200 メッシュにしたもの) 中に 0.91% 混合し、その 200 mg を径 12 mm、厚さ 0.55~0.57 mm の錠剤に成型して、島津 IR 27 型赤外分光光度計を使用して測定を行った。

実験結果および考察

1. 250°C の場合

まず反応条件中、エタノールとかせいソーダとのモル比による影響を調べるため、250°C に於いて次の実験を行った。すなわち、かせいソーダは 20 g、フミン酸は 17 g と定め、エタノール (99.5%) を 35~100 cc まで変化させて実験を行った。なお、この際かせいソーダ溶液濃度が常に一定 (20%) になるように、水を適量加えて溶液を調整した。

実験結果は第 1 表に示す通りである。なお反応時間は、いずれも 6 時間で行なった。

第 1 表 NaOH-C₂H₅OH のモル比による影響

250°C. 6 hr. フミン酸 17 g.

NO.	NaOH (g)	C ₂ H ₅ OH (cc)	H ₂ O (cc)	最高圧力 (kg/cm ²) (ゲージ)	未反応 NaOH (g)	生成 CH ₃ COONa (g)	水添フミン酸 量 (g)
1	20	35	52	80	2.8	32.5	7.7
2	20	50	40	98	1.7	34.7	7.0
3	20	70	24	113	0.0	38.7	6.3
4	20	100	0	110	0.0	38.4	4.8

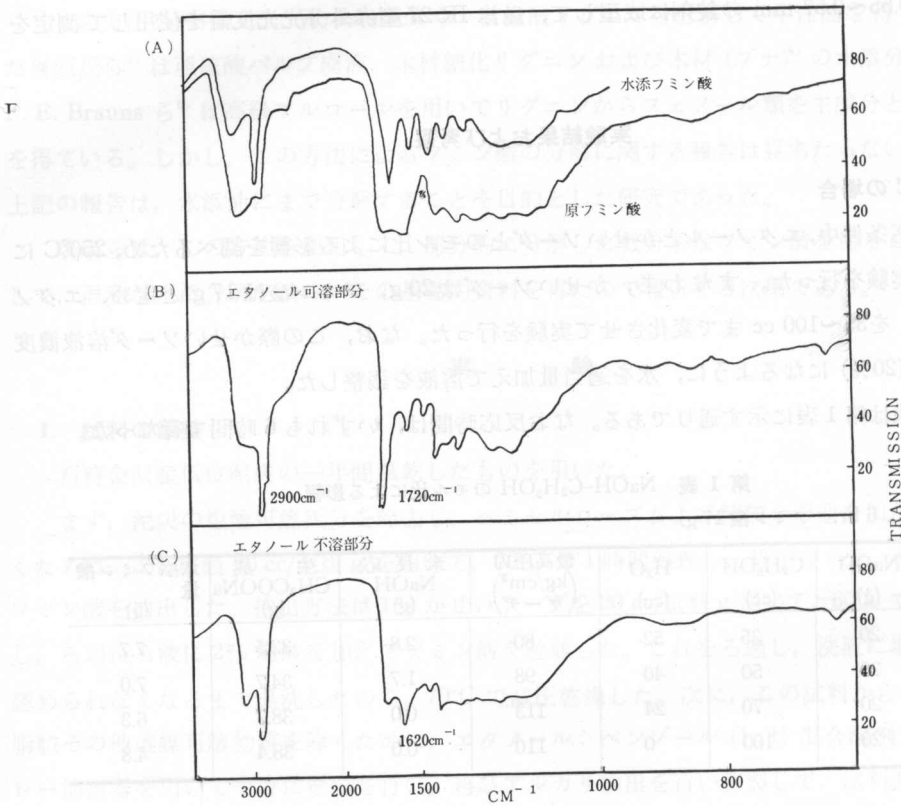
この実験結果から、エタノールが 50 cc 以下の場合には未反応かせいソーダが残り、70 cc 以上では残らないことが判った。また、得られた水添フミン酸の赤外吸収スペクトルは、第 1 図 (a) に示す如きものが得られたが、この吸収スペクトルからは、1620 cm⁻¹ の吸収 (主に C=C による吸収といわれている) が減少し、2900 cm⁻¹ の吸収 (飽和 C-H の吸収) が増加していることが認められた。そこで、水添反応の程度を示す一つの目安として、変化を受けている 1620 cm⁻¹ の吸光度が、エタノール量によってどのように変るかをプロットし、それに第 1 表の結果から、未反応かせいソーダ量も一緒にプロットして第 2 図に示した。

この結果から、エタノールが 70 cc 以上では 1620 cm⁻¹ の吸光度は変化がなく、未反応かせいソーダもなくなっていることが判った。従って、かせいソーダ:エタノールは 20 g:70 cc すなわち、モル比 1:2.4 が良好であると思われる。

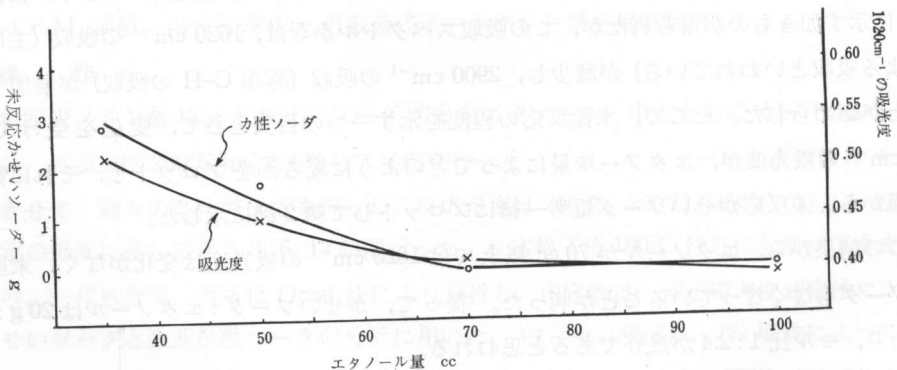
次に、反応時間による影響を調べるため、第 1 表 No. 3 の条件で、3, 6, 12 時間について

実験を行った。その結果は第2表に示す通りであった。

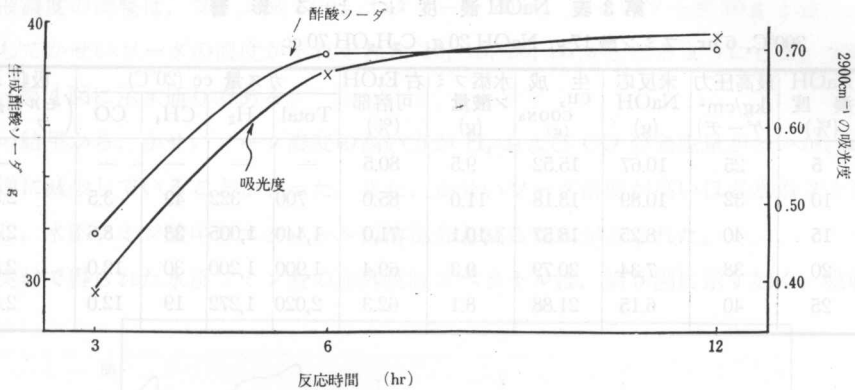
この結果から、3時間でかせいソーダの約80%は分解して酢酸ソーダに変化し、6時間以上では未反応かせいソーダは認められなかった。また、生成した酢酸ソーダ量と、赤外吸収スペクトルの 2900 cm^{-1} の吸収 (水添により増加している飽和 C-H の吸収) の変化をプロッ



第1図 250°Cにおける水添フミン酸の赤外吸収スペクトル



第2図 エタノール量と未反応かせいソーダおよび 1620 cm^{-1} の吸光度との関係



第3図 反応時間と生成酢酸ソーダおよび 2900 cm⁻¹ の吸光度との関係

第2表 反応時間の影響

250°C, NaOH 20 g, C₂H₅OH 70 cc, フミン酸 17 g, H₂O 24cc

時間	最高圧力 (kg/cm ² ゲージ)	未反応 NaOH (g)	生成 CH ₃ COONa (g)	水添フミン酸量 (g)	右 EtOH 可溶部 (%)
3	75	3.6	31.8	9.6	—
6	113	0	38.7	6.3	91.1
12	110	0	39.0	5.8	71.2

トすると、第3図に示す結果が得られた。この結果からも、6時間以上ではほとんど変化がないことが認められる。

以上の実験結果から、最適条件は反応時間6時間、かせいソーダ：エタノールのモル比1：2.4であることがわかった。

次に、この実験で得られた水添フミン酸のエタノール溶解について調べたところ、6時間水添の場合は91.1%、12時間水添の場合は71.2%が溶解した。そこで、エタノール溶解部分と不溶解部分とを分離して、それぞれの赤外吸収スペクトルを測定した結果、第1図(b)(c)に示す如きスペクトルが得られた。

溶解部分と不溶解部分の吸収スペクトルを比較すると、非常にはっきりと異なった特徴が現われている。すなわち、エタノール可溶部分は、1620 cm⁻¹の吸収が大きく減り、1720 cm⁻¹の吸収の減りかたはそれほどでもないのであるが、これに対し不溶解部分は、1620 cm⁻¹の吸収の減りはさほどでもなかったが、1720 cm⁻¹の吸収は大きく減っていた。つまり、溶解部分と不溶解部分は、お互に対称的な特徴を示していた。

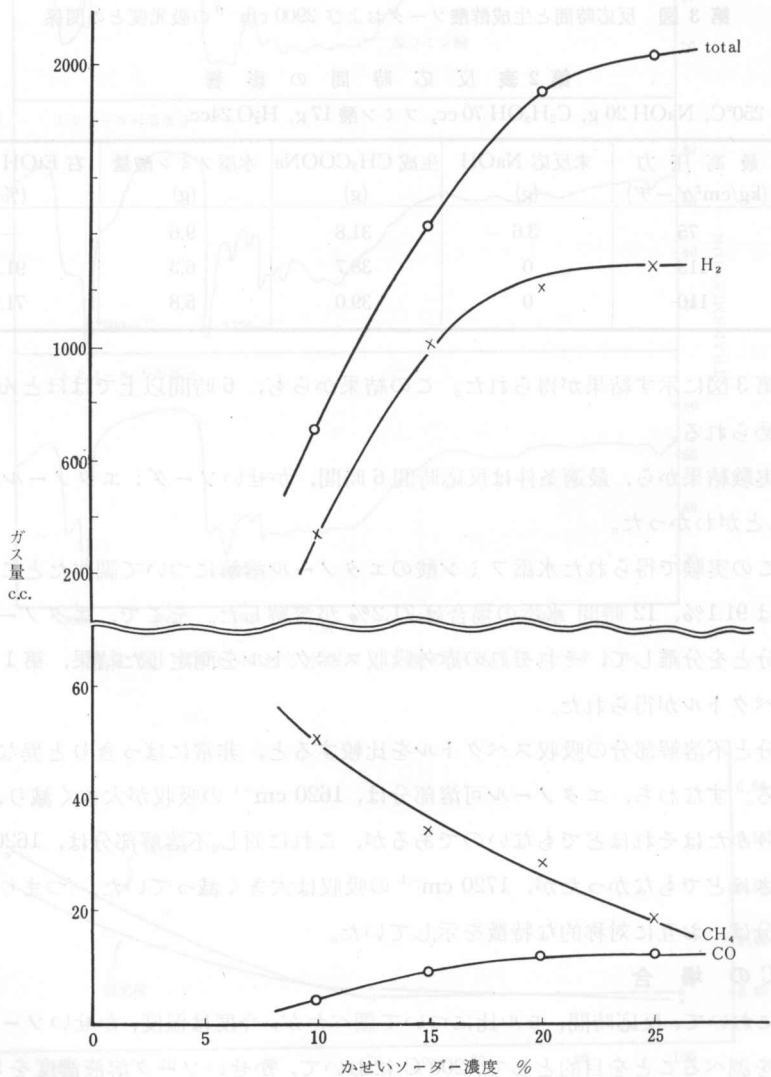
2. 200°C の場合

250°Cにおいて、反応時間、モル比について調べたが、今度は温度、かせいソーダ溶液濃度による影響を調べることを目的として、200°Cにおいて、かせいソーダ溶液濃度を5, 10, 15, 20, 25%に調整して実験を行った。

第3表 NaOH濃度による影響

200°C, 6 hr, フミン酸 17 g, NaOH 20 g, C₂H₅OH 70 cc

No.	NaOH濃度 (%)	最高圧力 (kg/cm ² ゲージ)	未反応 NaOH (g)	生成 CH ₃ COONa (g)	水添フミン酸量 (g)	右EtOH可溶部 (%)	ガス量 cc (20°C)				吸収 H ₂ 量 (モル H ₂ /100 g フミン酸)
							Total	H ₂	CH ₄	CO	
1	5	25	10.67	15.52	9.5	80.5	—	—	—	—	—
2	10	32	10.89	18.18	11.0	85.0	700	322	49	3.5	2.50
3	15	40	8.25	18.57	10.1	71.0	1,440	1,005	33	8.6	2.40
4	20	38	7.34	20.79	9.3	69.4	1,900	1,200	30	12.0	2.52
5	25	40	6.15	21.88	8.1	62.3	2,020	1,272	19	12.0	2.58

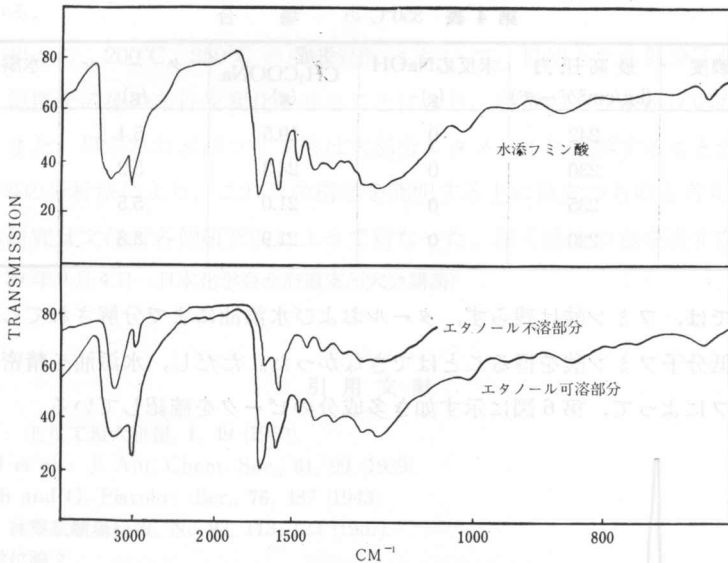


第4図 生成ガス量

溶液濃度の調整は、フミン酸 17 g, エタノール 70 cc, かせいソーダ 20 g と定め、水の量を加減してかせいソーダの濃度がそれぞれ 5, 10, 15, 20, 25% となるようにした。実験結果は第 3 表, 第 4 図に示す通りである。

この結果から、かせいソーダ濃度の高い方が H_2 および CO の発生量が多いが、 CH_4 の発生量は逆に減少していることが判った。また、かせいソーダ濃度が高いほど水添フミン酸収量は減少し、水添フミン酸中のエタノール可溶部分も減る傾向がみられた。

本実験で得られた水添フミン酸の赤外吸収スペクトルは、第 5 図に示す如く、吸収スペク



第 5 図 200°C における水添フミン酸の赤外吸収スペクトル

トルは 250°C の場合とほとんど同じ傾向であった。すなわち、 1620 cm^{-1} の吸収は減り、 2900 cm^{-1} の吸収は増加するという傾向であった。ただ、その程度は 250°C より弱いという結果が出ていた。また、エタノール不溶部分と可溶部分とを比較すると、250°C の場合と同様な特徴が 1620 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} の所に現われているが、その他に 200°C の場合のエタノール不溶部分は可溶部分に比べて、 3300 cm^{-1} の OH による吸収が強く現われていた。

次に、フミン酸の水添に使われた水素量は、生成した酢酸ソーダの量から計算した理論水素発生量と、ガス分析の結果求められた残存水素量との差として計算した結果、第 3 表に示す如く、フミン酸 100 g 当り 2.4~2.6 モルであって、かせいソーダ濃度による影響は認められなかった。また、水添フミン酸の吸収スペクトル中、水添の程度を示す目安となると思われる 1620 cm^{-1} の吸収も、かせいソーダ濃度が増加しても変わっていない。したがって、第 3 表でかせいソーダ濃度が高いほど水添フミン酸収量が減少しているのは、水添の強さよりは、むしろ水添フミン酸がアルカリにより加水分解を受けて、水溶性の物質にまで変化しているためではないかと思われる。

次に、得られた水添フミン酸中のエタノール可溶部分の見かけの分子量を、滲透圧法⁷⁾によって測定したところ、おおむね 500~700 程度であり、原フミン酸分子量 2400 位に対してかなり低分子なフミン酸を得ることができた。なお、エタノール不溶部分の分子量は、適当な方法がなかったので(溶媒に不溶のため)測定は行わなかった。

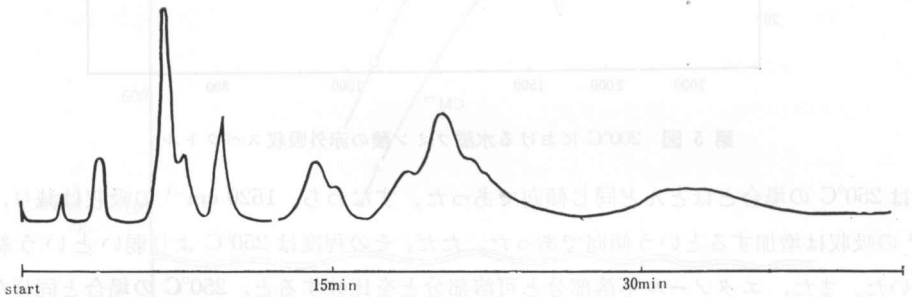
3. 350°C の場合

温度を高くした場合の反応を調べるため、350°C に温度をあげて実験を行った。結果は第 4 表に示す通りである。

第 4 表 350°C の 場 合

NaOH 濃度 (%)	最高圧力 (kg/cm ² ゲージ)	未反応NaOH (g)	生成 CH ₃ COONa (g)	タ ー ル (g)	水添油(含水) (g)
5	242	0	19.5	5.4	342
10	230	0	24.3	5.2	147
20	235	0	21.0	5.5	95
26	220	0	21.9	3.8	84

この条件では、フミン酸は残らず、タールおよび水添油にまで分解されてしまい、本研究の目的である低分子フミン酸を得ることはできなかつた。ただし、水添油を精密蒸留し、ガスクロマトグラフによって、第 6 図に示す如き多成分のピークを確認している。



第 6 図 68~94°C 留分のガスクロマトグラム カラム TCP 3 m 40 cc/min, 70°C

この条件による水添については、別に報告する予定である。

結 語

エタノール・かせいソーダ法で水添した場合、フミン酸はかせいソーダ溶液に溶解するため、液相における水添反応が行なわれることと、発生期の水素を用いるゆえに低圧でも速やかに反応が進行し、200°C、最高圧力 30 kg/cm² gage ですでに泥炭フミン酸は水添を受けていることがわかった。

200°C、250°C において得られた水添フミン酸は、原フミン酸の約 1/4~1/5 程度の分子量のものであつた。また、この水添フミン酸の大部分はエタノール可溶であつて、従来溶媒によ

る分離が困難であったフミン酸を、それぞれ異なった特徴の2つのフラクションに分離することができた。この2つのフラクションで大きな違いのある 1620 cm^{-1} の吸収は、大部分 C=C の吸収と考えられているがいろいろと問題が多く⁸⁾、酸素等にも原因があるのではないかと言う説⁹⁾ などいまだ論点となっている所である。この 1620 cm^{-1} の吸収は、第1図、第5図に示す如くエタノール可溶水添フミン酸の場合には少なくなり、エタノール不溶部分ではそれほど変化を受けていない。これに反し、 1720 cm^{-1} の吸収は、エタノール可溶水添フミン酸ではあまり変化はなく、エタノール不溶部分では大きく吸収が減っているという、対称的な興味ある結果が出ている。

以上の結果から、 200°C 、 250°C の反応温度において、目的とする低分子な水添フミン酸が得られて、温度その他の条件を変化させることにより、特徴のある水添反応が進行することがわかった。また、得られた水添フミン酸は大部分エタノールに溶解することが判ったので、今後 N.M.R 等の分析法により、これらの構造を究明する上に役立つものと考えられる。

なお、本研究は文部省各個研究費によって行なった。厚く感謝の意を表す次第である。

(昭和39年9月4日 日本化学会北海道支部大会講演)

引用文献

- 1) 佐々木、岡：北見工短大研報，**1**，49 (1963).
- 2) E. E. Reid et al.: J. Am. Chem. Soc., **61**，99 (1939).
- 3) W. Lautsch and G. Piazzolo: Ber., **76**，487 (1943).
- 4) 榑原彰他：林業試験場研報，No. 93，113，123 (1957).
- 5) 榑原彰：学位論文
- 6) F. E. Brauns and I.A. Pearl: U.S.P. **2**，417，346 (1943).
- 7) 佐々木、岡：北見工短大研報，**2**，29 (1964).
- 8) M. Ceh and D. Hadzi: Fuel., **35**，77 (1956).
- 9) 藤井修治他：日本化学会第15年会発表.