

三フッ化ホウ素を触媒とした 泥炭フミン酸のスルホン化

佐々木 満雄

岡 宏

井上 貞信

(昭和43年9月30日受理)

The Sulfonation of Peat Humic Acid with Sulfuric Acid-Boron Trifluoride Complex

by Mitsuo SASAKI, Hiroshi OKA and Sadanobu INOUE

The sulfonation of peat humic acid with $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-BF}_3$ complex was studied. The conditions of reaction were as follows.

The $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ mol. ratios were 0.067, 0.134, 0.160, 0.186, 0.210, and 0.235 respectively, the experiments were treated at the reaction time of 10~360 min. and at the temp. of 20~150°C.

The ion exchange capacity of sulfonation products was measured by 0.2 N CaCl_2 solution.

The results of the above researchs were as follows.

The best condition of reaction was shown in the case where $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ mol. ratio was 0.134, reaction temp. was 100°C and that reaction time was 90 min.

At this condition of reaction was produced ion exchanger of which ion exchange capacity had been 1.35 m.eq./g.

緒 言

Fischer や Fuchs¹⁾ が褐炭フミン酸のイオン交換性を発見して以来、石炭類、木炭類を原料として種々のスルホン化試薬を用いて、イオン交換体を製造する多くの研究が行なわれてきた^{2~6)}。

泥炭フミン酸は、カルボキシル基型交換基をもち、約 0.4 m.eq./g 程度のイオン交換性のあることが知られているが、イオン交換能が低いためイオン交換体として使用されていない。

本研究においては、泥炭フミン酸の工業的利用法の一つとして、スルホン化を行ない、石炭質イオン交換体に匹敵する交換体の製造を目的として、その基礎的研究を行なった。

本研究におけるスルホン化試薬としては、濃硫酸に三フッ化ホウ素を吸収させて得た硫酸-三フッ化ホウ素付加物を用い、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ のモル比、反応温度、反応時間などの影響につ

いて検討を行ない、スルホン化生成物のイオン交換容量を測定し、その基礎的資料を得たので報告する次第である。

実験の部

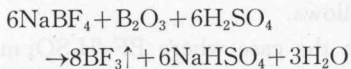
1. 試料の調整

試料フミン酸は、北海道石狩金沢産低位泥炭から、Arnold 法⁷⁾に準拠して抽出を行なった。すなわち、60 メッシュに粉碎した乾燥試料泥炭に2% 塩酸を加え70°C で1時間処理し、塩酸可溶の無機物、ヘミセルロースなどを除去する。これを濾別し水洗した後、1% 水酸化ナトリウム溶液で60°C、1時間フミン酸の抽出を行ない、これを塩酸で中和し、凍結処理法⁸⁾により乾燥する。ついで樹脂、ろう、脂肪などを除去するため、アルコール・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充分抽出を行ない、再びアルカリ抽出、凍結処理を行なって精製泥炭フミン酸試料を得た。

2. 硫酸-三フッ化ホウ素付加物の調整

Fig.1 のような装置を用いて⁹⁾、硫酸-三フッ化ホウ素付加物を製造した。

反応器中にホウフッ化ナトリウム、ホウ酸および濃硫酸を加えて加熱すると、次式のように三フッ化ホウ素が発生する。



発生した三フッ化ホウ素は、洗浄、乾燥管を通し、室温で95.6% 硫酸中に吹き込んで捕集し、硫酸-三フッ化ホウ素付加物を得た。

あらかじめ95.6% 硫酸の重量を測定しておき、三フッ化ホウ素を吸収した時の重量の増加率から、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ のモル比が0.067, 0.134, 0.160, 0.186, 0.210, 0.235 の硫酸-三フッ化ホウ素付加物を調整した。なお、モル比0.235は95.6% 硫酸に三フッ化ホウ素が飽和した場合である。

3. スルホン化反応

冷却器、かきまぜ器、および分液漏斗をとりつけた100 ml 三口丸底フラスコを反応器として用い、恒温水槽で加温して実験を行なった。

操作は60~100 メッシュに粉碎した試料フミン酸5gを反応器に入れ、反応温度に達してからかきまぜつつ、分液漏斗より硫酸-三フッ化ホウ素付加物50gを滴下した後、所定時間反応させた。反応終了後、反応生成物を冷水中に注ぎ、未反応の硫酸-三フッ化ホウ素付加物を傾斜法により充分水洗除去し、60°C、五酸化リン上で真空乾燥してスルホン化フミン酸を得た。

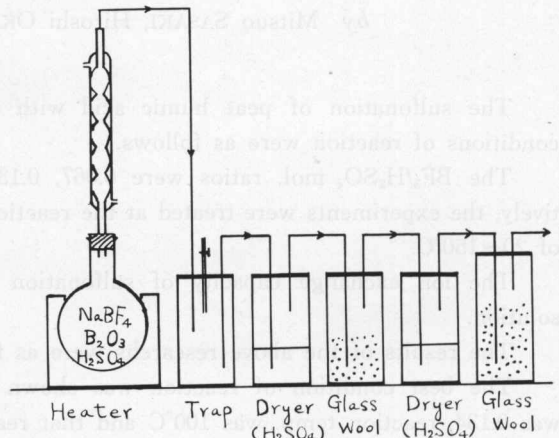


Fig. 1. Flow Sheet of Brone Trifluoride Generation

4. イオン交換容量および交換速度の測定

イオン交換容量の測定は、スルホン化フミン酸を100メッシュ以下に粉碎し、約0.3g精秤して空冷式冷却器をとりつけた100ml三角フラスコに入れ、これに0.2N塩化カルシウム溶液25mlを加えて時々かきまぜながら、100°Cで1時間イオン交換を行なった。交換後、溶液を濾過して、濾液中の生成酸をフェノールフタレインを指示薬として0.1N水酸化ナトリウム溶液で滴定した。

またイオン交換速度の測定の場合には、塩化カルシウム溶液または塩化ナトリウム溶液50mlを加えて、50°Cで交換反応を行なった。5分毎に10mlを抜き出して新たな溶液10mlを加えて交換反応を続ける。抜き出した溶液は、濾過して交換容量の場合と同様に滴定して50ml中の生成酸に換算を行なった。

実験結果および考察

1. スルホン化フミン酸の性状

泥炭フミン酸は、水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどに溶解するが、上記のようにスルホン化したフミン酸は、各種有機溶媒に不溶となり、特に水酸化ナトリウム溶液にも不溶となった。なおスルホン化生成物の収率は80~85%であった。この生成物をKBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定した結果、1150、1400 cm^{-1} に吸収が現われて、スルホン化および硫酸化反応生成物であることが確認された。

2. 触媒量の影響

反応温度100°C、反応時間を90分として、触媒量を変化させて実験を行なった。実験結果はFig. 2に示す通りであった。図中触媒量は、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ モル比で示した。

Fig. 2からわかるように、フミン酸を触媒を用いずに硫酸で処理すると、生成物のイオン交換容量は1.0 m.eq./gであった。

三フッ化ホウ素触媒を用いると、触媒量がモル比0.134付近までは触媒量の増加と共にイオン交換容量は増加し、最高1.35 m.eq./gの交換容量のものが得られた。しかしモル比0.134以上になると交換容量は減少を示している。特に三フッ化ホウ素が硫酸に飽和した場合(モル比0.235)には反応中にホウ酸と考えられる白色結晶が析出して反応はうまくゆかず、イオン交換容量はモル比0.067

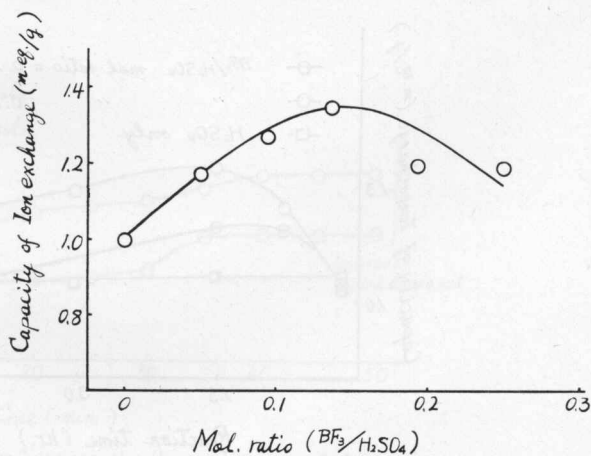


Fig. 2. Relation between the Mol. ratio and the Capacity of Ionexchange.

の場合とほとんど変りなかった。このことから、フミン酸のスルホン化反応において、三フッ化ホウ素濃度は、モル比 0.134 程度がよいことがわかった。

3. 反応温度の影響

反応時間を 90 分と定め、反応温度を 20~150°C まで変化させて実験を行なった。実験結果は Fig. 3 に示す通りである。

100°C までは反応温度の上昇と共にイオン交換容量は増加しているが、100°C 以上になるとわずかではあるが交換容量は減少する傾向を示している。

この原因は、反応温度を上げると既存のカルボキシル基などの交換基が分解離脱するものと考えられる。なお、この図からも $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ のモル比 0.134 の場合が、モル比 0.067, 0.186 および 0.235 に比べて全温度範囲ですぐれていることがわかる。

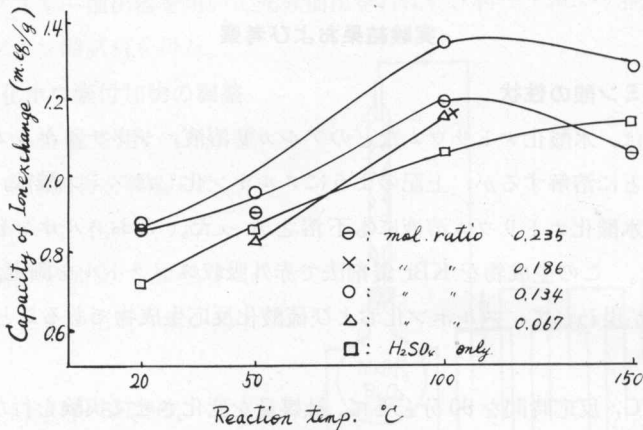


Fig. 3. Relation between the Reaction Temp. and the Capacity of Ionexchange

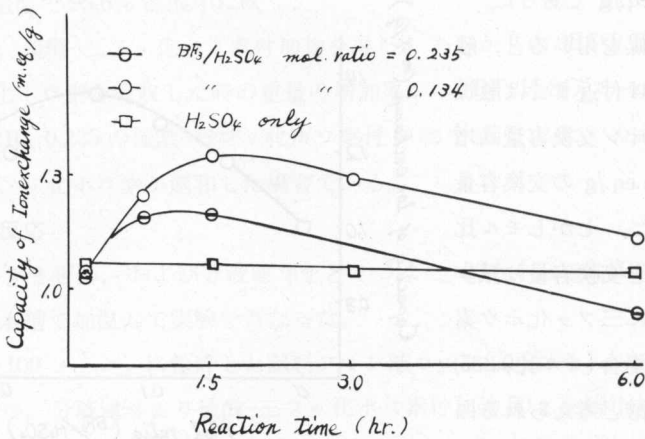


Fig. 4. Relation between the Reaction time and the Capacity of Ionexchange

4. 反応時間の影響

反応温度 100°C における反応時間と交換容量の関係を検討した。その結果を Fig. 4 に示す。

この図から交換容量は、反応時間 90 分までは時間とともに増加するが、90 分以上反応させると逆に交換容量は減少する傾向があることがわかった。

このことは反応温度の場合と同様に、長時間反応させることによって既存のカルボキシル基などの交換基が分解離脱することなどが原因しているものと考えられる。したがってスルホン化反応時間は 90 分程度が良好と思われる。

5. イオン交換速度と再生能力

フミン酸とスルホン化フミン酸の 50°C におけるイオン交換速度を比較して Fig. 5 に示した。

この実験結果から、イオン交換容量が平衡に達するまで、フミン酸の場合には約 40 分要するが、スルホン化フミン酸は約 15 分で平衡に達することがわかった。

この原因は、フミン酸の交換基がカルボキシル基型であるのに対して、スルホン化フミン酸の交換基が主としてスルホン基型であることによるものと考えられる。

次にスルホン化フミン酸の再生能力についての実験を行なった。0.2N 塩化カルシウム溶液を用いて 50°C で 30 分イオン交換した後、1N 塩酸で再生を行なった。この操作を 50 回繰り返しても、始めの交換容量の 85% を保持していた。

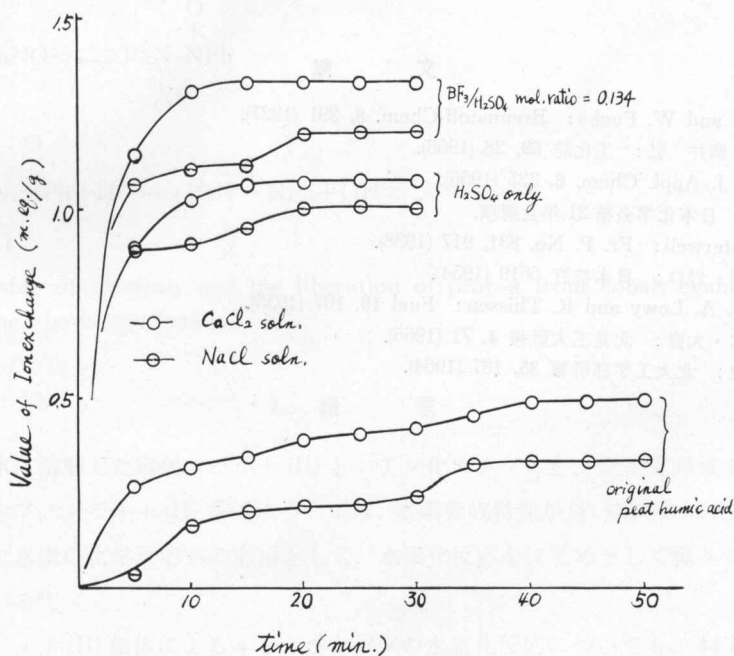


Fig. 5. Relation between the Treated time and the Value of Ionexchange

結 語

硫酸-三フッ化ホウ素付加物を用いた、泥炭フミン酸のスルホン化によって、イオン交換容量 1.35 m.eq/g 程度のイオン交換体を得ることができた。これは先に報告されている⁴⁾石炭類をスルホン化して得られたカチオン交換体の交換容量(約 1.0 m.eq/g)に比べて充分満足できるものであると思われる。

スルホン化の条件としては、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ モル比 0.134, 反応温度 100°C , 反応時間 90 分が最適であることがわかった。

スルホン化泥炭フミン酸は、赤外吸収スペクトルの測定結果から、スルホン化および硫酸化反応生成物であることが確認されたが、どの程度重合反応が起っているかは明らかではない。しかし、水酸化ナトリウム溶液などや各種有機溶剤に対して非常に安定で堅牢になっていることから、かなり重合反応が進んでいるものと考えられる。

未処理泥炭フミン酸を交換体として利用する場合の大きな欠点であった、アルカリ溶液その他の溶媒に対する安定性や、物理的強度を改良し、イオン交換体として利用できる性状のものを製造することができた。スルホン化フミン酸の交換体としての詳細な性質についてはさらに今後研究を進めて行く予定である。

(昭和 43 年 7 月 29 日 日本化学会北海道支部大会講演)

文 献

- 1) F. Fischer and W. Fucks: Brennstoff-Chem. 8, 291 (1927).
- 2) 荒木邦夫・柳井 弘: 工化誌 69, 28 (1966).
- 3) M. Roy: J. Appl. Chem. 6, 335 (1956).
- 4) 野田・他: 日本化学会第 21 年会講演.
- 5) G. V. Austerweil: Fr. P. No. 831, 917 (1938).
- 6) 樋口・山川・岩口: 日本特許 5619 (1954).
- 7) C. Arnold, A. Lowy and R. Thissen: Fuel 19, 107 (1935).
- 8) 岡・佐々木・大野: 北見工大研報 4, 71 (1966).
- 9) 大塚博・他: 北大工学部研報 35, 187 (1964).