

【244】

|             |                           |
|-------------|---------------------------|
| 氏 名         | 西 田 清 二<br>にし だ せい じ      |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                   |
| 学 位 記 番 号   | 論 工 博 第 157 号             |
| 学位授与の日付     | 昭 和 42 年 7 月 24 日         |
| 学位授与の要件     | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当   |
| 学 位 論 文 題 目 | 低石炭化度炭の酸化によるフミン酸の製造に関する研究 |

論文調査委員 (主 査)  
教 授 多羅間公雄 教 授 新 宮 春 男 教 授 米沢貞次郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はフミン酸の製造に関して、低石炭化度炭の硝酸酸化の反応機構を探究するとともに、新しく湿式酸素酸化法を開発研究し、さにこの方法により得られたフミン酸の実用性能について検討を加えたもので3編からなっている。

第1編は硝酸酸化反応の機構についての研究結果まとめたものである。まず酸化反応の進行に伴う酸化生成物、特にガス状生成物の組成の変化を追跡することにより、この反応が、第1段階：低分子化を伴わない酸化、第2段階：酸性基の増加および低分子化、第3段階：主として低分子化の3段階を経て進行することを認めている。また硝酸が石炭に対し酸素供給源として作用する際には、主としてNOを放出し、酸化炭の含窒素基が分解するときは主として $N_2O$ 、 $N_2$ が発生することを見出している。さらに硝酸酸化物に含有されるカルボキシル基の性状を、酢酸カルシウムとの交換反応量およびI.R吸収スペクトル( $1700\text{cm}^{-1}$ )吸光度の測定結果から検討を加え、I.R吸収法が酸化炭中のカルボキシル基の定量に適していることを示している。つぎに石炭化度の異なる3種の石炭を用いて酸化反応性ならびにフミン酸生成の際に酸化崩壊する化学構造を研究し、石炭化度が大なるもの程希硝酸との反応性が大であること、酸化反応初期にはフェノール性OH基の増加が認められ、石炭の酸化過程ではこのフェノール性OH基の生成と崩壊が併起していること、ならびに低石炭化度のものでは主としてフェノール構造の崩壊が起こることなどを明らかにしている。

一方構造の明らかな種々の有機化合物を希硝酸酸化した際に発生する窒素系ガスの研究を行ない、O-クレゾールの酸化時に発生するガス組成が低石炭化度炭酸化の際のものと類似していることを示し、前述の硝酸酸化反応機構を裏付けている。

第2編では実用的により有利なフミン酸製造法の開発を目的とて湿式酸素酸化法について研究を行なっている。

まず種々の濃度の酢酸水溶液中で、加圧空気により低石炭化度炭を酸化し、低濃度酢酸中では媒体に可

溶な低分子有機酸の生成が多く、フミン酸の収率が低い、濃度50%の酢酸ではフミン酸が高収率で得られる。しかし、さらに高濃度の100%酢酸を用いると、フミン酸生成速度が顕著に低下することを見出し、またこの反応に酢酸コバルトおよび臭化アンモンが触媒作用を示すことも認めている。

つぎに水を媒体として酸化する方法につき研究し、反応条件の影響では酸素初圧  $75 \text{ kg/cm}^2$ ,  $100^\circ\text{C}$  付近で酸化が円滑に進行し、反応温度の上昇はフミン酸生成の選択率よりも主として石炭の酸化速度を上昇させることを明らかにしている。

またこの反応に対する各種金属塩の触媒効果を研究した結果、金属塩は三つのグループに大別されることを認めている。すなわち第1は反応率、またはフミン酸選択率のいずれか一方のみを増大するグループで第4周期の遷移金属が含まれ、特にメタバナジン酸アンモンの反応促進効果が著しい。

第2グループは反応率、フミン酸選択率両者共に向上させるもので、モリブデン酸アンモン、タングステン酸アンモンがこれに属する。第3グループの塩化スズおよび硝酸鉛はほとんどこの反応に触媒能を持たないものである。

これらの結果から水媒体中空気圧  $40\sim 80 \text{ kg/cm}^2$  でモリブデン酸アンモンおよびメタバナジン酸アンモンを触媒としてフミン酸含有率の高い酸化炭を収率よく製造しうることを見出した。

さらにこの湿式酸化反応の機構について研究し、この反応条件下で過酸化水素の分解およびピロガロールの酸化分解を行ない、バナジウムは両者の反応に強い活性をもつが、モリブデンは後者の反応のみに弱い活性を示すことを明らかにしている。

また前編で示した「低石炭化度炭がフミン酸に転化する際には主としてフェノール構造が酸化崩壊する」との反応機構がこの場合にも当てはまることを示している。

第3編では著者が開発した湿式酸化法により得られた酸化炭の実用性能について研究をなっている。

まず水、希アルカリおよび種々の有機溶剤に対する溶解性を調べ、本酸化炭が硝酸酸化炭よりこれら溶剤に溶解し難いことを認め、これは本酸化炭がニトロ基等の窒素含有基を含まないことによるとしている。

つぎにこの酸素酸化フミン酸を中心として各種フミン酸について金属塩水溶液におけるカチオン交換能を比較研究し、酸素酸化フミンが優れたカチオン交換能をもつこと、ならびにこのフミン酸中のカルボキシル基量と  $\text{Ni}$  イオン交換能との間に直線関係が成立することなどを示している。

また酸化炭アンモニウム塩の大麦生育促進剤としての効果についても研究し、従来の硝酸酸化炭のものより酸素酸化炭が土壌中のアルミニウムを顕著に減少させる能力があり、本酸化炭が植物の生育促進剤ならびに土壌改良剤として優れていることを明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

石炭の酸化によりフミン酸を製造することは石炭化学の分野においては重要なプロセスの一つであるが、本論文は従来行なわれている硝酸酸化によるフミン酸製造に代り、工業的により有利な湿式空気酸化法を開発研究し、この反応の機構を究明すると共に、この方法により実用性能が従来のものより優れた酸化炭が得られることを示している。

まず、著者は未だ明確にされていなかった硝酸酸化反応の機構を主として反応に伴うガス状生成物の

成分、組成の変化に注目研究し、石炭の酸化過程ではフェノール性 OH 基の生成とその崩壊が併起していることを明らかにしている。

この知見にもとづき著者は湿式空気酸化法を考案し、まず酢酸水溶液中での酸化を行ない、酢酸濃度が薄いとフミン酸収率は低い、酸化崩壊が起こり易いことを認め、酢酸を用いず水媒体中でも各種金属塩を加えることにより、収率よくフミン酸を製造しうることを見出している。特に金属塩中バナジン酸アンモンは酸化反応率上昇に効果があり、一方モリブデン酸アンモンはフミン酸生成への選択率を顕著に増大させるので、両者を併用することにより、水媒体中、空気圧 40~80 kg/cm<sup>2</sup>、温度 130~150°C でフミン酸含有率の高い酸化炭を収率よく生成しうることを見出している。

さらにこの反応の機構についても検討を加え、バナジウムはフェノール構造の崩壊と過酸化物の分解に活性であり、モリブデンはフェノール構造の崩壊のみに活性を有することを明らかにしている。

さらに新しい酸化法によって得られた酸化炭の性能が硝酸酸化炭のごとく、ニトロ基等含窒素基を含まないため、各種溶剤に溶解し難く、また金属イオン交換能も他のものに比し優れており、特にニッケルのごとき遷移金属イオンに対する親和力が大であることを明らかにしている。またこの酸化炭のアンモニウム塩が大麥の生育促進剤ならびに土壤改良剤として硝酸酸化炭アンモニウム塩より有効であることも示している。

これを要するに本論文は従来のフミン酸製造法によるよりも優れた酸化炭を生成する新しい水媒体空気酸化法を見出すと共に、その反応機構をも明らかにし、幾多の新知見を加えたもので、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。