

トリエタノールアンモニウム型中塩基性アニオン 交換樹脂の合成およびその性質について

小 坂 勇 次 郎
清 水 明 彦
三 戸 健 司

Preparation and Properties of Triethanol Ammonium Type Intermediately-Basic Anion Exchange Resins

Yūjirō Kosaka
Akihiko Shimizu
Kenji Mito

Triethanol ammonium type intermediately-basic anion exchange resins of higher alkaline selectivity were prepared by reactions of triethanolamine and chlormethylated styrene-divinyl benzen copolymer which had contained 2~10%D.V.B.. Then, optimum conditions, at which these resins were prepared, were determined for amination of chlormethylated styrene-divinyl benzen copolymers in various temperatures and solvents.

These resins synthesized at optimum conditions show the following properties; Total anion exchange capacity 0.8~2.5meq./g, 0.4 ~1.0meq./cc, selectivity co-efficient $K_{Cl}^{OH} = 5 \sim 10$ in 0.1 N NaOH-NaCl soln., salt splitting capacity 0.3~1.0 meq./g, and it was regenerated completely with NH_4OH aq. soln.

1. まえがき

海水の直接利用における共通の問題は、いかにして安価に、しかも大量に精製するかにある。しかるに、海水中のマグネシウムを除去することは工業的に今日なお難事とされている。

海水にカセリアルカリ、石灰乳、あるいはドロマイトを加え脱マグネシウムを行い、更に炭酸ソーダを加えて脱カルシウム処理を行って海水精製する方法が一般に行なわれている。

石灰乳を使用する場合には、脱マグネシウム塩水中にカルシウムイオンが増加し、脱カルシウム剤の消費を増大せしめる。また、カセイソーダを使用する場合には、精製の原価が高くなり不利である。

強塩基性樹脂を用いて、石灰水¹⁾または、アンモニア等²⁾で再生し、塩水の一部をカセイソーダに変換せしめ、これを使用して脱マグネシウムを行えばかなり有利であるが、この際、再生用石灰水を作成するには多量の清水を必要とし、しかも塩素イオンを含んだ石

灰水では、通常の強塩基性樹脂の完全再生は困難である³⁾。

中塩基性樹脂によれば多量の塩素イオンの存在下における水酸イオンによっても有利に再生することができ、また相当の中性塩分解能を有することも推定される。従って前述のような塩水精製用アルカリ液の作成もかなり有利に行いうるものと考えられる。

通常の中塩基性樹脂と称する陰イオン交換樹脂、たとえば、Duolite A-30, A-41, A-43 のごときは、第4アンモニウム塩基と第3級アミンの混合型であり、それぞれの交換基が独立に強塩基性と弱塩基性の性質を示し、中塩基性の意義がほとんど認められない。

本研究で合成したトリエタノールアンモニウム型樹脂は、選択係数 K_{Cl}^{OH} が8~10程度のものであり、現在市販されている強塩基性樹脂と弱塩基性樹脂の中間程度の塩基性を示し、弱塩基性樹脂と強塩基性樹脂の両方の特徴をもったものと言える。従って、アンモニア再生樹脂による中性塩分解等従来の樹脂では有効に

行い得なかったプロセスの可能性をもつものと考えられる。本研究はかかる見地からトリエタノールアンモニウム型中塩基性樹脂の合成について検討し、また、生成した樹脂の若干の性質について検討したのでここに報告する。

2. 試料および実験条件

〔1〕 試料

(1) ポリスチレン-ジビニルベンゼン球状重合体⁴⁾
(P.S.-D.V.B.)

2, 5, 8, 10% D.V.B. 架橋度の共重合体を炭酸カルシウム、塩化ナトリウムを分散剤として、懸濁重合により合成し、その内、20~30メッシュのものを用いた。

(2) クロルメチルエーテル⁵⁾

メタノール300部、37%ホルマリン水溶液127部に、0~15°で塩酸ガスを吹き込むことにより作った。

B.P. 58~62°

(3) クロルメチル化ポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合体⁶⁾ (C.M.P.S.-D.V.B.)

(1)で調製された各架橋度のP.S.-D.V.B. 1部をクロルメチルエーテル3部で常温30分間膨潤せしめた後、エチレンジクロライド1部を加え、0°Cに氷冷し、これに塩化アルミニウム1.25部を30分間に加えた後、0~5°C、10時間反応させる。後、氷水中に分離し、黒褐色の樹脂が黄褐色になるまで放置し、分離後アセトンで洗浄風乾する。Cl = 13.63~12.71%

(4) トリエタノールアミン (T.E.A.)

和光一級試薬を使用した。

(5) アミノ化用溶媒

トリエタノールアミン可溶性溶媒中ジオキサン、メチルエチルケトン、ニトロベンゼン・シクロヘキサノン、エタノールを用いた。

〔2〕 実験条件および実験方法

(1) トリエタノールアンモニウム型アニオン交換樹脂の合成条件および操作

C.M.P.S.-D.V.B. に T.E.A. を反応せしめるにあたって、溶媒を全く加えず T.E.A. のみでアミノ化すると、反応速度が著しくおそく、反応率も低く、生成物の交換容量も、0.12meq./g 程度にすぎず、とうてい、実用的に使用しうるものは得られない。また、ベンゼンで樹脂を膨潤せしめて反応させた場合も満足すべき反応速度は得られず、生成樹脂も35時間の反応で、0.6~0.7meq./g 程度であり、これまた満足するに足りない。それゆえ、この樹脂の合成にあたり、特にアミノ化反応における溶媒、温度、アミン濃度等の反応進行率および反応率に対する影響を検討した。

1) トリエタノールアミノ化における反応進行率に対する溶媒の影響 (図1)

C.M.P.S.-D.V.B.—8% (Cl = 16~17%)

20g を T.E.A. 44.8g, 溶媒 44.8g 中に入れ、60°C で反応させた。この際、溶媒として前述の5種を用い、一定時間ごとに樹脂約0.5gをサンプリングしてそのアニオン交換容量を測定し、それを理論アニオン交換容量で除した百分率をもって反応進行率を表した。

$$\text{反応率} = \frac{\text{実測アニオン交換容量}}{\text{理論アニオン交換容量}} \times 100\% \quad (1)$$

反応進行率 = 各時間における反応率 %

2) トリエタノールアミノ化における反応進行率に対する温度の影響 (図2, 3)

C.M.P.S.-D.V.B.—8% 20g を T.E.A. 44.8g, 溶媒として1)で好結果を与えたジオキサン44.8g中に入れ、温度40°, 60°, 80°, 100°で反応させ、一定時間ごとに1)と同様にして反応進行率を求めた。

3) トリエタノールアミノ化における反応進行率に対するアミン濃度の影響 (図4)

温度60°でアミン濃度30, 50, 70% wt. に変化させ、2)と同様な方法で反応進行率を一定時間ごとに求めた。

4) トリエタノールアミノ化における反応進行率に対する架橋度の影響 (図5)

C.M.P.S.-D.V.B.—2, 5, 8, 10% おのおの100g を T.E.A. の50% wt. ジオキサン溶液中で温度60°で反応せしめ、一定時間ごとに1)と同様にして反応進行率を求めた。

(2) トリエタノールアンモニウム型アニオン交換樹脂の選択性の検討条件と操作

1) 選択係数 K_{Cl}^{OH} に対する D.V.B. 架橋度の影響 (図6)

Cl 型 2, 5, 8, 10% D.V.B. トリエタノールアンモニウム型アニオン交換樹脂および、アンバーライトIRA-410, 400, おのおの5cc をカラムに充填し、総濃度 0.1 N NaOH-NaCl 混合溶液 (Cl/OH = 1) を S.V. = 10 で流出液の濃度が流下前の濃度になるまで流下せしめ、平衡させる。洗浄後、0.1 N NaOH を S.V. = 10 で、流出液中の塩素イオンがなくなるまで流下せしめ、流下液中の総塩素量より、0.1 N NaCl-NaOH 混合溶液と平衡している時の樹脂内の塩素量 (Cl⁻)_r を知る。次に洗浄後、0.1 N HCl の一定量を流下せしめて、ROH → Cl 交換を行わせしめ、流出液中の総塩酸量とはじめに加えた塩酸量よりこのカラムの総交換容量 C_t を求め、C_t - (Cl⁻)_r

より、0.1 N NaOH-NaCl 混合溶液と平衡している時の樹脂内のアルカリ量(OH)_rを知る。この(Cl)_r、(OH)_rより(2)式により選択係数 K_{Cl}^{OH} を算出した。

$$K_{Cl}^{OH} = \frac{[OH]_r/[Cl]_r}{[OH]_s/[Cl]_s} \quad (2)$$

ただし、 $[OH]_s/[Cl]_s = 1$

2) 再生率、アルカリ生成率に対する平衡時の外液中の Cl/OH 当量比の影響

Cl型XE-8およびIRA-410, 50ccをカラムに充填し、これにCl/OH=0, 1, 2, 5, のCa(OH)₂-CaCl₂混合溶液をS.V.=10で、流出液中の濃度が流下前の濃度になるまで流下せしめ、平衡させる。洗浄後、0.1 N NaOHをS.V.=10で流出液中の塩素イオンがなくなるまで流下せしめ、流下液中の総塩素量より上記のCa(OH)₂-CaCl₂混合溶液と平衡している時の樹脂内の塩素量を求め、Cl/OH=0の時の再生率を100%としておのおのCl/OH此の場合の再生率を算出した。

$$\text{再生率 } R = \frac{C_t - [Cl]_r}{C_t} \times 100\% \quad (3)$$

ただし、

C_t: Cl/OH=0のCa(OH)₂-CaCl₂

混合溶液で再生した時の樹脂内の総アルカリ量 meq.

[Cl]_r: Cl/OH=1, 2, 5, のCa(OH)₂-CaCl₂

混合溶液で再生した時の樹脂内の塩素イオンの量 meq.

なお、(2)に使用された樹脂は最適合成条件下で作られたトリエタノールアンモニウム型アニオン交換樹脂と市販のアンバーライトIRA-400, 410で、その性能は表1に示す通りである。

表1 トリエタノールアンモニウム型アニオン交換樹脂およびアンバーライトIRA-400, 410の性能

試料記号	D.V.B. 架橋度	含水率	総交換容量	
			meq./g	meq./cc
XE-2	2	54.3	2.5	1.0
XE-5	5	39.5	2.4	1.0
XE-8	8	36.7	2.3	0.9
XE-10	10	31.5	0.8	0.4
IRA-400		39.0	3.0	1.1
IRA-410		40.0	3.0	1.1

注: 含水率 = $\frac{\text{乾燥減量}}{\text{試量重量}} \times 100\%$

[3] 実験結果および考察

(1) トリエタノールアンモニウム型アニオン交換樹脂の合成について

図1は、トリエタノールアミノ化における反応進行率に対する溶媒の影響を示したものである。これによると最終反応率は、ジオキサン、メチルエチルケトン、ニトロベンゼン、シクロヘキサノン、エタノールの順に悪くなっている。

イオン反応速度に対する溶媒効果についてはHughes, Ingold等⁷⁾によっていろいろと考察されているが、本研究ではこれらの結論と必ずしも一致せず、溶媒の透電係数と反応率ないし、反応速度との間には定量的な関係は見出されない。これは、反応を律速する段階がイオン反応でないことを示している。

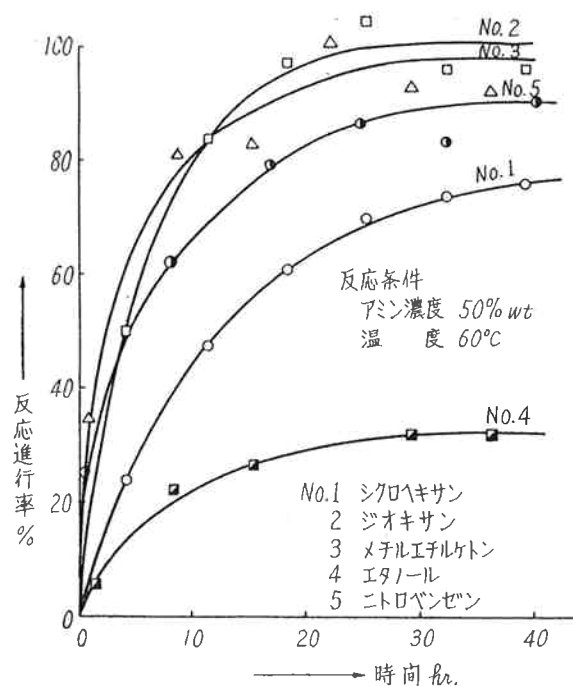


図1 トリエタノールアミノ化における反応進行率に対する溶媒の影響 at 60°C

図2は、トリエタノールアミノ化における反応進行率に対する温度の影響を示したものである。

これによると温度の上昇につれて見掛けの初期反応速度は大きくなっている。これよりトリエタノールアミノ化における見掛けの活性化エネルギーを求めてみると、60°Cで5.2Kcal/mol.でありかなり大きな値を示している。これは普通市販のイオン交換樹脂のイオン交換における樹脂内のイオンの拡散に要する活性化エネルギー5~6Kcal/mol⁹⁾とよく一致している。100°Cの場合、反応進行率は4時間に最高値を示し、それ以後は時間と共に減少している。

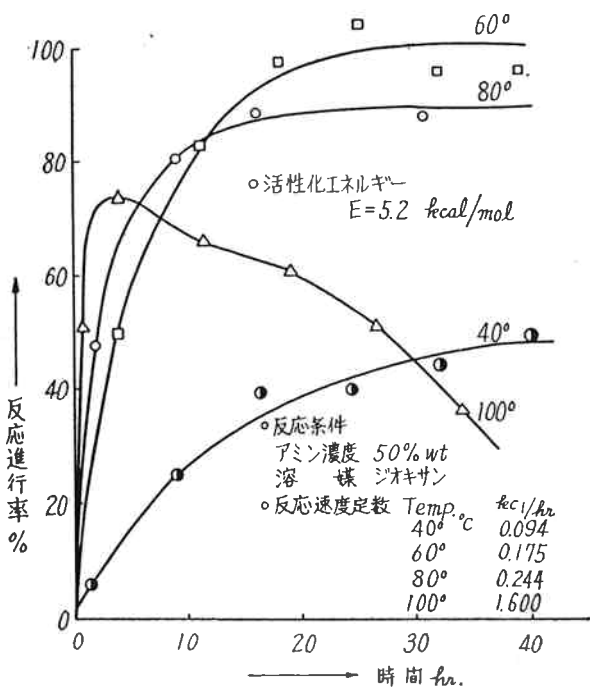


図2 トリエタノールアミノ化における反応進行率に対する温度の影響

図3はトリエタノールアミノ化における反応率に対する温度の影響を示したものである。40°Cを除いてはメチルエチルケトンを用いるよりもジオキサンを用いた方が反応率よく、特に60°Cでは反応率100%を示している。

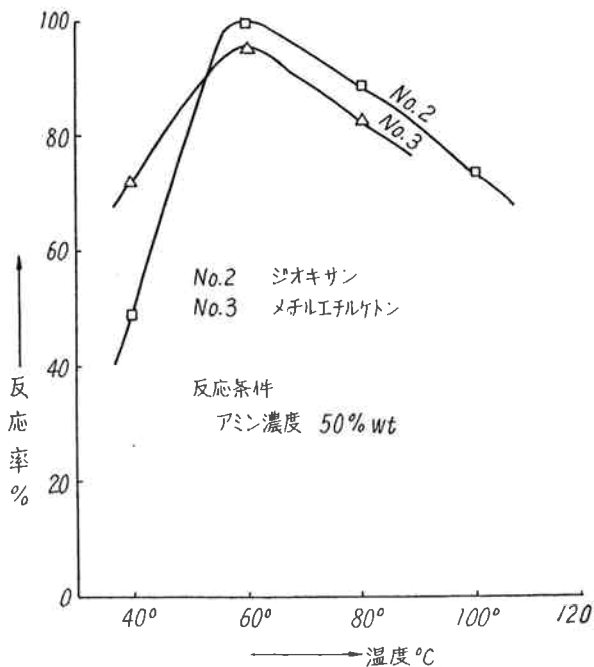


図3 トリエタノールアミノ化における反応率に対する温度の影響

温度80°, 100°で反応率が減少しているが、これは

温度上昇によりクロルメチル基の加水分解反応、生成したアミノ基の分解反応が促進されるためと思われる。

図4はトリエタノールアミノ化における濃度の反応率に対する影響を示したものである。

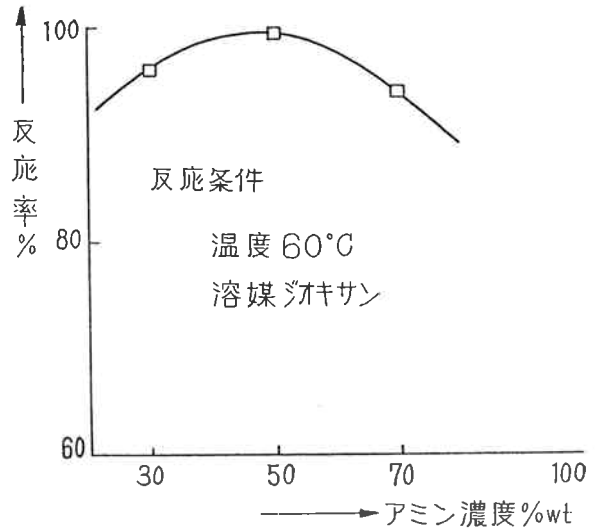


図4 トリエタノールアミノ化における反応率に対するアミン濃度の影響

これによるとアミン濃度 50% wt. で反応率 100% の最高値を示しているが、濃度による影響はあまりないように思われる。

図5はトリエタノールアミノ化における架橋度の反応進行率に対する影響を示したものである。

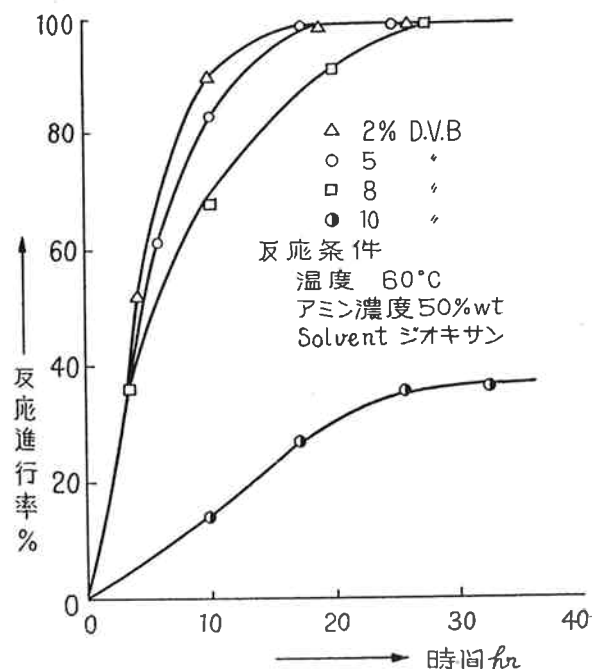


図5 トリエタノールアミノ化における架橋度の影響

これによると架橋度の増加につれて初期反応速度が減少している。これは架橋度の増加につれて溶媒による樹脂の膨潤度が減少し、従って、アミン溶液の樹脂内の拡散速度が減少するためと考えられる。

(2) トリエタノールアンモニウム型アニオン交換樹脂の選択性について

図6は選択係数 K_{Cl}^{OH} に対する樹脂の D.V.B. 架橋度の影響を示したものである。

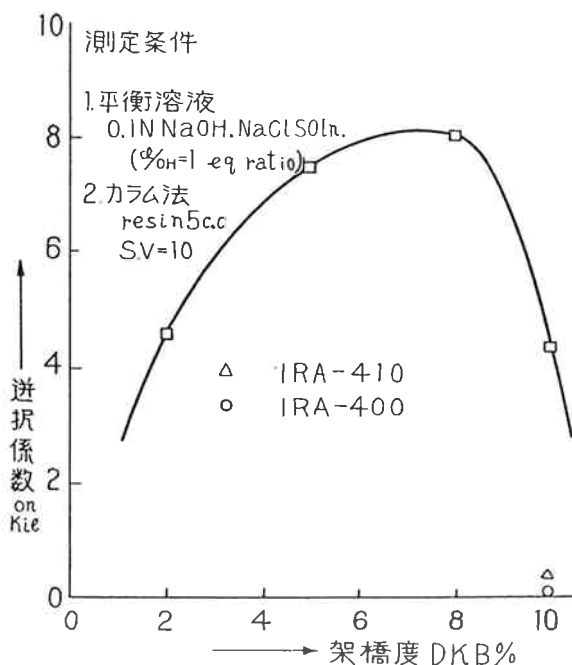


図6 トリエタノールアンモニウム型樹脂の選択係数 K_{Cl}^{OH} に対する樹脂の D.V.B. 架橋度の影響

これによると K_{Cl}^{OH} は架橋度の増加につれて大きくなり、架橋度8%で最大値を示し、外液の Cl/OH 比が1の場合、樹脂内に Cl^- の8倍の OH^- が吸着されている。

10%架橋度の場合、急に選択性が低下しているが、これは樹脂内の活性基の減少により活性基間の相互作用が弱まり、したがって OH^- との親和力が減少するためと推定される。これは、Wheaton 等¹⁰⁾ (1951) によるアニオン交換における D.V.B. の影響、あるいは、Reichenberg 等¹¹⁾ (1951) によるカチオン交換における D.V.B. の影響に見られる傾向とよく一致している。

図7は再生液として $Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2$ 混合溶液を用いて樹脂を再生する場合、樹脂の再生率に対する再生液中の Cl/OH 当量比の影響および、食塩水によりアルカリ生成を行う場合、樹脂のアルカリ生成率に対

する再生液中の Cl/OH 当量比の影響を示したものである。

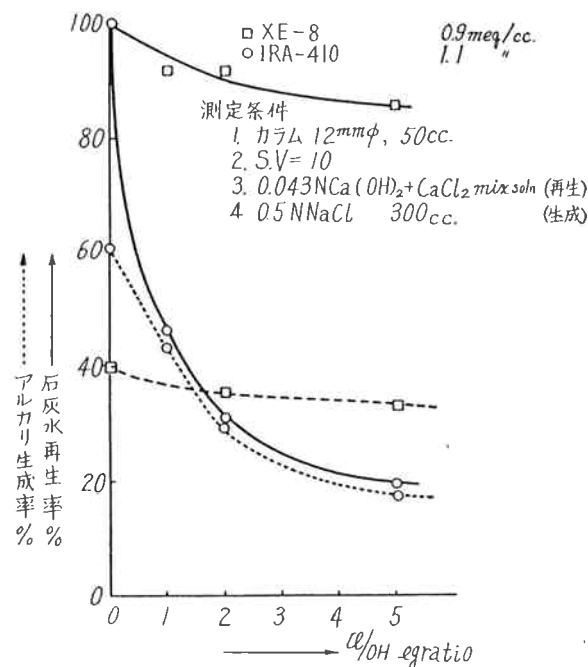


図7 $Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2$ 混合溶液中の Cl/OH 当量比の再生率に対する影響

実線が再生率、点線がアルカリ生成率を示す。これによると IRA-410 の場合は Cl/OH 比の増加につれて急激に再生率、アルカリ生成率が減少しているが、XE-8 の場合は再生率、アルカリ生成率にそれほど低下は認められない。しかし、再生率に対するアルカリ生成率は、IRA-410が90%以上であるのに対し XE-8 は約40%である。ゆえに、IRA-410よりも有利にアルカリを生成するには図9より Cl/OH 比が、2以上の再生液を用いる場合でなければならない。点線のアルカリ生成率は、0.5N NaCl 水溶液で溶離を行った場合のものであるが、もし、高濃度の食塩水を用い水洗する等の手段を用いれば、アルカリ生成率を増加せしめることは予想するに困難ではない。

3. むすび

以上、海水精製の目的でトリエタノールアンモニウム型アニオン交換樹脂を合成し、そのアルカリ選択性について検討した。

その結果、最適合成条件として

1. アミノ化用溶媒としてジオキサン
2. アミン濃度50% wt.
3. アミノ化温度60°C, 反応時間20~25時間

がよいことがわかり、この条件下で作られた樹脂は交換容量0.8~2.5 meq./g, 選択係数 $K_{Cl}^{OH} = 4 \sim 10$ (す

なわち, $K_{OH}^{Cl} = 0.25 \sim 0.1$) を示した。

アルカリ選択性については

1. 8% D.V.B. 架橋度の XE-8 が一番よいアルカリ選択性を示し ($K_{Cl}^{OH} = 8 \sim 10$)
2. 中性塩分解能が総交換容量の約40%である。
3. アンモニア再生率100%である。12)

等の特異な性質を示し, 再生液中の Cl/OH 当量比が2以上の場合, 市販の強塩基性樹脂よりも有利に海水精製の食塩を含む稀薄な苛性ソーダを生成せしめうることがわかった。

また, アンモニア再生樹脂による中性塩分解等従来の樹脂では有効に行い得なかったプロセスの可能性をもつものと考えられる。

4. 参考文献

- 1) 関野, 西原, 日本特許26—6712 (旭ガラス)
- " " " 28—6617 (")
- 2) 山辺武郎, 工化, 57, No. 6 (1954)
- 3) 片山寿次, 東曹研究報告 (1958) 社外未発表
- 4) 杉原瑞穂, 大阪市立工業研究報告17, (1957)
- 5) 吉野, 垣花, 本田, イオン交換樹脂 P. 367

- 6) " " " " P. 368
- 7) E. D. Hughes, C. K. Ingold : J.C.S., 1935 252 ; K. A. Cooper, M. L. Dhar, E. D. Hughes C. K. Ingold, B. J. MacNulty, L. I. Woolf : J.C.S. : 1948, 2043 ; C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell Univ. Press (1953)
- 8) 大有機化学 1, 306
- 9) 清水博, イオン交換樹脂 P. 112
小坂, 清水, 藤田, 東曹研究報告 P. 299 (1958)
- 10) R. M. Wheaton, W. C. Bauman : I. E. C. 43, 1088 (1951)
- 11) D. Reichenberg, K. W. Pepper, D. J. McCauley : Properties of Ion-exchange resins in Relation to Their Structure, II Relative Affinities, J.C.S., 1951, 493
- 12) 補足的実験による, その時の実験条件は
 - (1) 再生用アンモニア 3.6N NH_4 OH 100cc
 - (2) 樹脂量 XE-8 47cc
 - (3) S.V. = 10
 - (4) 洗浄水量 200cc