台湾炭のアルカリ性酸化

—昭和 37 年 7 月 20 日 受理—

東京大学工学部 石 栄 煒

I. 緒 言

石炭の構造を究明する手段として、また石炭の有効利用の目的で石炭の酸化はすでに長い歴史を有している。近年石炭の酸化生成物から得られるいわゆる“coal acid”が熱硬化性樹脂、水溶性フィルム、泥漿希釈剤などの特異な原料として認められ、石炭酸化は石炭化学の一環としてますます重要性を高めつつある。

石炭の酸化は乾式と湿式に大きくわけられるが、乾式酸化からはもっぱらフミン酸が得られ、酸化機構の解明あるいはさらに低分子の酸を得るための予備処理に利用される¹⁾。湿式酸化は比較的低分子の芳香族酸の製造に応用され、硝酸酸化とアルカリ溶液中での酸化の2種類が主である。アルカリ溶液を使用して石炭を酸化すると、有機酸の生成がすみやかに進行し、また有機酸が安定に保たれるために有機酸を選択的に生成しうる利があり、この種の研究では Fischer²⁾, Bone³⁾ に続いて Howard⁴⁾⁵⁾, Simsic⁶⁾ の詳細な報告がある。神谷氏⁷⁾⁸⁾ も本邦炭について系統的な研究を行なっている。石炭を酸化して得られる生成物の分離についても広汎な研究がなされ、前記の諸氏のほかに Montgomery⁹⁾, Jüttner¹⁰⁾, Grosskinsky¹¹⁾ らもそれぞれ分析法を報告している。

筆者はベンゼンポリカルボン酸を利用研究する目的から、その原料として台湾の石炭を用いてアルカリ溶

液中で酸素による酸化反応を行ない、その生成物の分析を試みた。

II. 実験方法

1) 酸化反応

i) 試料 アルカリ水溶液中での酸化には高炭化度瀝青炭が水可溶酸の収率の点でもつとも良好であるため、台湾産の石炭の中もつとも適格と思われる新竹南庄炭を採用した。試料は 80 mesh 通過のものを使つたがその工業分析値は

水分	1.0%	灰分	7.1%
揮発分	24.8%	固定炭素	67.2%

であり、無水無灰ベースでの元素組成は

炭素	88.9%	水素	4.7%
----	-------	----	------

であつた。

ii) 反応操作、反応装置は内容積 3 l のステンレス電磁上下攪拌式オートクレーブ¹²⁾を用いた。それに 100g 炭素相当の石炭試料と、酸化で生成する有機酸と炭酸ガスの中和および吸収に充分の量である 400g の苛性ソーダを 1.5 l の水溶液にしたもの (約 6.5 N NaOH 溶液) を入れ、温度、酸素圧、反応時間ならびに攪拌速度を変えて実験を行なつた。

2) 酸化生成物の分析

i) 反応生成液について分析法の概略を示すと第 1 図のごとくである⁹⁾。

第 1 図 反応生成液分析概略

ii) 水可溶酸について上述の方法により分離した水可溶酸はメタノールでエステル化した後、真空分別蒸留した。各留分についてはエステルの状態あるいはケン化して酸の状態に戻し、沈澱法、溶剤分別法（向

流分配）および再結晶法、赤外分析などを利用して定量および確認を行なった。第 2 図にエステル化の概略を示した。

第 2 図 エステル化概略

Ⅲ. 実験結果

1) 酸化条件と生成物の関係

石炭を酸化して得られる水可溶酸や水不溶酸は、いわば石炭の酸化過程における中間生成物であるから、その収率は試料石炭の種類と酸化の条件によつてことなる。

第 3, 4, 5, 6 図は縦軸に酸化生成物の収率をとり、横軸にそれぞれ温度、反応圧力、反応時間、および攪拌速度をとつて、各反応条件と生成物収率の関係を図

示したものである。生成物の収率はいずれも各含有炭素の試料炭素に対する百分率で表わした。シュウ酸の収率は平均して数%であつたが、反応生成液のアルカリ濃度に敏感であり、定量が不完全であつたため表示しなかつた。石炭の酸化生成物としてはその他にごく少量の蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの低分子脂肪酸

第 3 図 反応温度の影響

(その他の反応条件：反応圧力 60kg/cm²、
攪拌速度 70times/min, 反応時間 2hr)

第 4 図 反応圧力の影響

(その他の反応条件：反応温度 255°C、
攪拌速度 70times/min, 反応時間 2hr)

第5図 反応時間の影響

（その他の反応条件：反応温度 255℃，
反応圧力 60kg/cm²，攪拌速度 70times/min）

第6図 攪拌速度の影響

（その他の反応条件：反応温度 225℃，
反応圧力 60kg/cm²，反応時間 1hr）

酸もあるが、反応生成物の収集および分析操作中に逸散しやすく、定量しなかつた。全生成物の炭素回収率は94~97%であつた。

これらの図をみると、与えられた条件下で、反応温度は 250~260℃ が最高の水可溶酸収率を示し、反応圧力はこの範囲内ではいじりしき影響を現わさなかつた。反応時間は2時間で大体十分であり、それ以上反応時間が長くなると反応がやや進行しても水可溶酸の収率はたいしてかわらなかつた。第6図の攪拌効果は、攪拌数 70times/min のもの以外は 0.5l のオートクレーブに前者の場合に比例して試料を入れ、プロペラ式攪拌で反応を行なつた場合の数値であるが、この範囲内の条件下では、攪拌速度を変えることによつ

て反応時間をかなり短縮し得ることがあきらかであつた。以上の結果よりみて、この種の酸化反応の工業化に際しては反応装置の構造が反応条件を左右する重要な要素であることがわかつた。

第7図に炭酸ガスの生成率と水可溶酸および水不溶酸の収率の関係を示したが、アルカリ量が適当であればこの範囲内の条件下では、酸化度と収率の間に一定の関連があることを認めた。

第7図 酸化度と収率の関係

これらの実験を通じて、水可溶酸の最高収率は試料無水無灰炭に対して重量で 82.2% であつた。

第1表と第2表におのおの水可溶酸の最高収率の場合の反応条件と炭素分布を示し、水可溶酸と水不溶酸の諸性質を第3表にまとめた。

第1表 最高収率の反応条件

石炭	122.5g(100g炭素)	温度	255℃
水	1.5l	反応圧力	60kg/cm ²
苛性ソーダ	400g	時間	2hr
反応容積	3l	攪拌	70times/min

第2表 最高収率の炭素分布

生成物	炭素の %
水可溶酸	46.5
水不溶酸	6.2
シュウ酸	6.5
炭酸ガス	37.1
未反応炭	0.5
	96.8

第 3 表 最高収率の水可溶酸と水不溶酸の性質

性 質	水可溶酸	水不溶酸
色	黄 褐 色	黒 褐 色
炭素(%)	50.9	60.1
水素(%)	3.9	3.7
分 子 量	268	—
中和当量	83	134

2) 水可溶酸の分析

i) エステル化および真空分留

上述の反応条件で得た水可溶酸 185g, メタノール 500g, 濃硫酸 25cc を内容積 1 l のステンレス製オー

トクレープにて加圧エステル化を 5 回繰返して行ない、中性エステル 175g と酸性エステル 8g, ほかに少量の不溶性エステルを得た。つぎに中性エステル 170g を固体試料用真空蒸留装置 (内径 1.0cm, 長さ 26cm, ディクソンパッキング充填) を用いて、真空度 3.0~8.0mmHg, 留出温度 120~230°C の範囲で分留を行ない、留出物を 4 つの部分にわけた (第 4 表, F-1~4)。分留残留物はさらにベンゼンを使つて煮沸抽出を行ない。ベンゼン可溶分 19.5g を得た。それをハウベンフラスコにとり、1 mmHg, ~250°C で真空蒸留を行なつて最終留出物を得た (第 4 表, F-5)。総留出量は 88.5g で試料エステルの 52% に当り、分解ガ

第 4 表 エステルの真空分留結果

留 分	留出温度(°C)	真空度(mmHg)	性 状	量 (g)
F-1	120~133	3	淡黄色, 無色針状結晶	13.6
F-2	133~190	3	黄色液, 白色結晶	21.5
F-3	190~215	5	黄白色固体	15.9
F-4	215~230	8	黄白色固体	29.6
F-5	250	1	橙色粘ちよう物	7.9
残 渣				56.2

スなどによる損失は 25.3g (14.9%) に達した。

ii) 各留分中の酸の定量確認

F-1 の分析 無色針状結晶が 0.576g 晶出したが, 融点を測定してテレフタル酸メチルエステルを確認した。液状成分 2.090g を 2 NHCl 溶液で 24 時間還流してケン化した後乾固し, 40°C の水 200cc を加えて不溶分としてイソフタル酸 0.241g を分離確認した。可溶分は大部分が 0- フタル酸であつたが, この留分に含まれると思われたシュウ酸や安息香酸を調べるために, さらに液状成分のケン化乾固物をエーテル—水で向流分配を行なつた。結果は第 8 図のごとくであり, A と C の部分は向流分配係数⁹⁾ からそれぞれシュウ酸と安息香酸を主成分とするものと察せられた。B の部分は 72.9% を占め, 中和当量 (82.8~83.4) からイソフタル酸と確認し得た。これらの値から F-1 留分中のフタル酸の含有量はつぎのとおりとなつた。

0- フタル酸	6.3g
イソフタル酸	1.5g
テレフタル酸	0.5g

F-2 の分析 結晶成分の赤外スペクトルは完全にヘミメリット酸メチルエステル (1, 2, 3) のものと一致し (カッコ内は置換基の位置を示す), 結晶成分中にトリメシン酸メチルエステル (1, 3, 5) が共存しないことがわかつた。トリメシン酸メチルエステル

第 8 図 フタル酸成分の向流分配図

(エーテル/水=10cc/10cc, 操作回数 20, 充填試料 0.50g)

があるとすれば結晶中に含まれるはずであるから本留分中にトリメシン酸メチルエステルがないことを示していた。本留分をケン化後乾固して得た酸成分を向流分配して第 9 図の結果を得た。図中 A と B の部分はそれぞれ 35.2% と 59.0% あつて, 中和当量は共に 70 ± 2 であり, 分配係数からもおのおのヘミメリット酸 (筆者による分配係数訂正值 0.13) とトリメリット酸 (1, 2, 4) と考えられた。C の部分は中和当量が 87~115 であつたが, 組成を解明できなかった。向流分配の値より, F-2 留分中のトリカルボン酸の含有量はつぎのごとくになった。

トリメリット酸	10.8g
ヘミメリット酸	6.5g

第9図 ベンゼントリカルボン酸成分の向流分配図

(エーテル/水=10cc/10cc, 操作回数 20,
充填試料 0.482g)

F-3の分析 この留分はベンゼンテトラカルボン酸メチルエステルを主成分とするものであり、各異性体の定量は行えなかつたが、アルコールを使つて再結晶法により板状結晶（比較的少量）と粒状結晶を得て融点測定ならびに赤外分析よりそれぞれピロメリット酸メチルエステル（1, 2, 4, 5）（比較的少量）と1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸メチルエステルを確認した。また、晶出しなかつたものの主成分は赤外分析によつて1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラカルボン酸メチルエステルと判明した。ベンゼンテトラカルボン酸の全含有量を調べるため、本留分をケン化後乾固した酸成分を向流分配して第10図の結果を得た。テトラカルボン酸は分配係数から図中のAの大部分であり（87.4%）、中和当量（63.5~64.2）からもそれを判定し得た。Bの部分（8.1%）は中和当量が68.5~73.0であり、分配係数を参照してベンゼントリカルボン酸と判定した。その他少量の部分Cは水に難溶でエーテルに易溶のものであつて、ベンゼンカルボン酸ではないと推察された。向流分配の結果より、F-3留分はベンゼンテトラカルボン酸を11.3g、ベンゼントリカルボン酸を1.0g含むことになった。

第10図 ベンゼンテトラカルボン酸成分の向流分配図（1）

(エーテル/水=10cc/10cc, 操作回数20,
充填試料 0.42g)

F-4の分析 F-3留分と同様に、アルコール再結晶と赤外分析により、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸メチルエステル（比較的少量）とピロメリット酸メチルエステルならびに1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラカルボン酸メチルエステルの存在を確認した。ケン化して得た酸成分を向流分配した結果が第11図であり、図中Aの部分は分配係数と中和当量（63.5~65.6）よりベンゼンテトラカルボン酸と推察でき、67.5%を占めた。中間の部分B（管数6~15）とCの部分は中和当量がそれぞれ93±2と98~109あり、ベンゼンカルボン酸以外のものと考えられた。すなわちF-4留分は17.8gのベンゼンテトラカルボン酸を含有した。

第11図 ベンゼンテトラカルボン酸成分の向流分配図（2）

(エーテル/水=10cc/10cc, 操作回数20,
充填試料 0.50g)

F-5の分析 ハウベンフラスコを使つて留出した粘りよう物をアルコールに溶解して、長期間放置しても晶出をみなかつた。ナフタリン系やジフェニル系のようなカルボン酸の混合物だと思われた。

酸性エステルの分析 水可溶酸をメタノールで5回繰返して行なつたエステル化でなお酸性エステルとなつて残つた部分は、多分にベンゼンペンタカルボン酸やメリット酸（1, 2, 3, 4, 5, 6）の不完全エステルを含むものと考えた。4.220gの試料をケン化後メチルエチルケトンで抽出して得た固体酸に濃アンモニア水を加えて白色沈澱、0.578gを得た。沈澱を硝酸で中和し、乾固して得たものはほとんどメリット酸であり、アルコールから晶出した針状結晶を融点と赤外分析より確認した。濃アンモニア水可溶分は硫酸酸性にした後メチルエチルケトンで抽出して固体酸を回収し、再度メタノールで繰返してエステル化して中性エステルを分離した。それをハウベンフラスコを使つて3mmHg, 250°Cで留出分を集め、アルコールから再

結晶して板状結晶 0.425g を得た。これは融点と赤外分析によつてペンタカルボン酸メチルエステルと認めた。すなわちさきの 8g の酸性エステル中には 1.1g のメリット酸と 0.8g のベンゼンペンタカルボン酸を

含んでいた。

以上、台湾の南庄炭について行なつた酸化の結果をまとめ、神谷氏の行なつた日本の鹿町炭の酸化結果との比較を第 5 表に示した。この表より、南庄炭は鹿町

第 5 表 鹿 町 炭 と の 比 較

		台 湾 南 庄 炭	日 本 鹿 町 炭
水 可 溶 酸 最 高 収 率 反 応 条 件	温 度 (°C)	255	270
	圧 力 (kg/cm ²)	60	70
	時 間 (hr)	2	2
	ア ル カ リ 種 類	Na OH	Na ₂ CO ₃
水可溶酸最高収率 (試料無水無灰炭に対する wt%)		82.2	58~9
水 可 溶 酸 中 の ベ ン ゼ ン カ ル ボ ン 酸 (wt%)	ベ ン ゼ ン ジ カ ル ボ ン 酸	4.7	6.9
	0 - フ タ ル 酸	3.5	5.7
	イ ソ フ タ ル 酸	0.9	1.1
	テ レ フ タ ル 酸	0.3	0.1
	ベ ン ゼ ン ト リ カ ル ボ ン 酸	10.2	16.2
	ト リ メ リ ッ ト 酸	6.4	11.2
	ヘ ミ リ ッ ト 酸	3.8	5.0
	ベ ン ゼ ン テ ト ラ カ ル ボ ン 酸	16.0	18.3
	ベ ン ゼ ン ペ ン タ カ ル ボ ン 酸	0.4	2.9
	メ リ ッ ト 酸	0.6	0.3
計		31.9	44.6
試料無水無灰炭に対するベンゼンカルボン酸の収率 (wt%)		26.3	26.1

炭にくらべて酸化生成物の水可溶酸の収率が高かつたにもかかわらず、水可溶酸からのベンゼンカルボン酸の収率が低かつたために、結局試料炭に対するベンゼンカルボン酸収率はほとんど変らなかつた。

IV. 結 論

(1) 台湾新竹産の南庄炭を苛性ソーダ溶液中で酸素を使つて酸化を行ない、反応温度 255°C、反応圧力 60kg/cm² で 2 時間反応した場合試料無水無灰炭に対して 82.2% の高収率で水可溶酸を得た。

(2) この場合の水可溶酸をメチルエステルにして分別蒸留し各留分について分析を行なつて、試料炭に対して 26.2% のベンゼンカルボン酸を得た。

(3) かような反応条件で生成した水可溶酸からのベンゼンカルボン酸収率は低く、わずかに 31.9% であつた。これは酸化度が低かつたために水可溶酸の中に比較的高分子の酸を含むからだと考えられ、あるいは酸化度を高めることによつて水可溶酸の収率がやや減つてもベンゼンカルボン酸の最終収率を高めうるかもしれない。

本研究の実施に際して与えられた安東新午教授と神谷佳男講師の御援助に対して厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) L. D. Friedman et al, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 2525 (1950)
- 2) F. Fischer et al, *Abhandl. d. Kohle* **4**, 342; (1920) **5**, 135 (1922)
- 3) W. A. Bone et al, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A110**, 537 (1926); **A127**, 480; (1930) **A148**, 492 (1953)
- 4) H. C. Howard et al, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2398 (1939); **73**, 3873 (1951); **74**, 3239 (1952)
- 5) H. C. Howard et al, *Ind. Eng. Chem.* **44**, 2784 (1952)
- 6) J. B. Simsic et al Paper presented before the Division of Gas and Fuel Chemistry at the 125th meeting of the American Chemical Society, Kansas City, Mo., March 31, 1954
- 7) 神谷佳男, 工化, **59**, 197 (1956); **60**, 246 (1957);

- 61, 197, 337 (1958); 燃協誌, 38, 638 (1959) 47, 1274 (1955)
 8) 神谷佳男, 工化, 61, 1169 (1958); 62, 106 10) B. Jüttner, *Brennstoff-Chem.* 37, 70 (1956)
 (1959); 11) O. Grosskinsky et al, D. R. P. 936,568 (19
 64, 2165 (1961) 55); 937,892 (1956); U.S.P. 2,785,198(1957)
 9) R. S. Montgomery et al, *Ind. Eng. Chem.*

Studies on the Oxidation of a Taiwan Coal

by Shih Jung-Wei

(Tokyo University)

SYNOPSIS:— One of the typical bituminous coals of Taiwan, Nantswang coal, was subjected to oxygen-oxidation in alkaline slurries. The effects of the variables such as temperature, time, oxygen pressure and agitation velocity were studied to determine the conditions for the maximum yield of "water soluble" acids. An analysis was also made for the product obtained under such conditions.

正 誤 表

Vol. 41, No. 428 1962年12月号 包蔵水分 (水分保持容量) の測定

頁	欄	行	誤	正
993	右	↑12	I 2 亜瀝	I 2 無煙
"	"	↑11	I 3 青無煙	I 3 半無煙
994	"	↓7	直ちに	直ちに縮
995	"	↑24	107deg	107°C
997	表	↑3	(d. m'. f.	(d. m'. f.)
"	"	"	m. a. f.	(m. a. f.)
998	"	"	無灰, 恒湿, d. a. f., m. a. f. にカッコをつける	d. m'. f. および
1000	右	↓11	Gilbast	Gilbart