— 論 文 —

(日本化学会誌, 1990, (3), p. 291~298)

© 1990 The Chemical Society of Japan

水酸化ナトリウム溶液中における コールタールピッチの酸素酸化

(1989年7月17日受理)

鮫島研治**・大鹿高歳・奥脇昭嗣*

コールタールピッチ (C: 92.8%) を水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液中において酸素酸化した。NaOH 濃度, 反応温度, 反応時間, 酸素分圧, かきまぜ速度の影響を検討し, 水可溶芳香族酸生成の最適条件を明らかにした。最適条件は NaOH 濃度 1~5 mol/kg-H₂O, 反応温度 538 K 程度, 反応時間 2~3 時間, 酸素分圧 5 MPa であり, 水可溶芳香族酸収率は仕込ピッチに対し, 約 50 wt% であった。水可溶芳香族酸中には, フタル酸, 1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸, 1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラカルボン酸, 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸をはじめとするベンゼンカルボン酸が多く, 18~51 wt% に達した。

ピッチの酸化過程は定性的には, 高炭化度炭の酸化過程と類似するが, 最適条件下でも 30% 程度の未反応ピッチが残留した。ピッチ反応率を高めるためには, ピッチの前処理などの工夫が必要であると考えられる。

1 緒 言

石炭を酸化すると, 水不溶酸, ベンゼンカルボン酸を主とする水可溶芳香族酸, シュウ酸, および二酸化炭素が生成する。水不溶酸, 水可溶芳香族酸の生成を目的とした石炭酸化についての研究はこれまでに数多く行われ, その手法も硝酸酸化やアルカリ水溶液中における酸素酸化など広範にわたっている^{1)~5)}。また, 近年では, 分離の容易なシュウ酸の製造⁶⁾⁷⁾とその利用⁸⁾についての研究が行われた。石炭の酸化で生成するベンゼンカルボン酸を主とする水可溶芳香族酸は, 耐熱性樹脂の原料となる二環以上の芳

香族カルボン酸も含んでいる⁹⁾。水可溶芳香族酸は各成分の分離が難しいため, 工業化の研究対象としてはあまり注目されなかったが, その分離回収法の開発を含めて利用価値を見直すべきであろう。多くの種類の石炭について酸化が研究されているが, ピッチの酸化についてはほとんど報告されていない⁴⁾。石炭とは非常に性質は異なるがコールタールピッチも高温の NaOH 溶液中で酸素酸化することにより, 水可溶芳香族酸やシュウ酸を同様に生成することに著者らは着目した。本研究では, コールタールピッチを芳香族カルボン酸製造の原料として有効利用することを考え, NaOH 溶液中において酸素酸化し, 芳香族カルボン酸を含む水可溶芳香族酸を得るための最適条件と, その反応について考察した。

2 実 験

2.1 コールタールピッチおよび試薬

試料ピッチは新日本製鉄(株)提供の, 軟化点 306 K のソフトピッチ (C: 92.77%, H: 4.49%, N: 1.14%, O: 0.86%) を用いた。試薬はすべて市販特級品を使用した。

2.2 酸 化

内容積 300 cm³ の電磁誘導かきまぜ機付き SUS 316 ステンレススチール製オートクレーブに, ピッチ 4 g, 水 100 g, および所定量の水酸化ナトリウムを仕込んだ SUS 316 ステンレススチール製ビーカーをはめ込み, 密閉した後, 窒素置換し, 電気炉に設置して加熱した。所定の反応温度に到達した後, 1 時間程度その温度で保持し, オートクレーブ内圧力が一定となったら所定のかきまぜ速度でかきまぜを開始し, ついで酸素を圧入した。この時を反応開始時刻とした。また, かきまぜはかきまぜ翼を使用し, 温度はオートクレーブ本体胴部においてクロメルアロメル熱電対を用いて測定し, PID 温度制御装置で温度変動範囲を±1 K 以内に保った。反応中は全圧 (酸素分圧+反応開始時の蒸気圧) の変

東北大学工学部分子化学工学科, 980 仙台市青葉区荒巻字青葉

** 現在 三菱電機株式会社京都製作所, 617 長岡京市馬場岡所

- 1) 馬場有政, 照井秋生, 本田英昌, 吉田雄二, 太刀川正一郎, 鈴木正臣, 川村紹雄, “石炭化学工業”, 産業図書 (1960) p. 313.
- 2) 神谷佳男, 燃協誌, 58, 148(1979).
- 3) 神谷佳男, 工化, 59, 197(1956).
- 4) R. C. Smith, H. C. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 512(1935).
- 5) R. C. Smith, R. C. Tomarelli, H. C. Howard, *ibid.*, 61, 2398(1939).
- 6) 須藤信行, 加藤旨彦, 池上 徹, 奥脇昭嗣, 天野 晃, 岡部泰二郎, 日化, 1983, 690.
- 7) A. Okuwaki, N. Sutoh, H. Furuya, A. Amano, T. Okabe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, 648 (1984).
- 8) 須藤信行, 山川 和, 奥脇昭嗣, 岡部泰二郎, 日化, 1984, 1122.
- 9) R. C. Duty, R. Hayatsu, R. G. Scott, L. P. Moore, R. E. Winans, M. H. Studier, *Fuel*, 59, 97(1980).

動範囲を ± 0.2 MPa 以内に保つように適時に酸素を圧入した。所定の反応時間が過ぎたら直ちにかきまぜを停止し、オートクレーブを電気炉から外し、送風機を用いて冷却した。室温まで放冷した後、オートクレーブ内のガスを抜き、ビーカーを取りだし、反応生成物を純水で洗い出し、 2000 cm^3 に希釈して反応生成液とした。

2.3 分析

2.3.1 酸化生成物の定量: シュウ酸¹⁰⁾: 反応生成液に塩化カルシウムを加え、沈殿したシュウ酸カルシウムを過マンガン酸カリウム溶液で滴定した。

水不溶酸¹⁰⁾: 反応生成液を塩酸で酸性にして、析出した水不溶酸の沈殿をガラスフィルターで濾過して乾燥後秤量した。

水可溶酸¹⁰⁾: 濾液中の水可溶芳香族酸をメチル=エチル=ケトンで抽出し、減圧蒸留でメチル=エチル=ケトンを留去した後、乾燥し秤量した。

水可溶芳香族酸¹⁰⁾: 上記水可溶酸中にはシュウ酸が含まれているので、水可溶酸をメタノールに溶解し、その中のシュウ酸を上記の方法にしたがって定量し、これを水可溶酸生成量から差し引いたものを水可溶芳香族酸の生成量とした。

ベンゼンカルボン酸¹¹⁾¹²⁾: メチルアミン水溶液、尿素、および亜硝酸ナトリウムから常法¹³⁾により合成した *N*-ニトロソ-*N*-メチル尿素に水酸化カリウムを作用させて得たジアゾメタン¹⁴⁾で水可溶芳香族酸をメチルエステル化¹⁰⁾、ガスクロマトグラフィー用の試料とした。測定条件は次のとおりである。

カラム: キャピラリーカラム OV-101, $0.25 \times 25\text{ m}$

カラム温度: $393 \rightarrow 513\text{ K}$ (2 K/min)

試料注入口温度: 533 K

注入量: $0.02 \sim 0.04\text{ cm}^3$, スプリット比: 50 : 1

キャリアガス: N_2 $30\text{ cm}^3/\text{min}$, 検出器: FID

二酸化炭素¹⁰⁾: 内容積検定済みのガスビペットに、反応生成液の上澄み液を取り、硫酸酸性として二酸化炭素を発生させた。マイクロシリッジにより気相を分取し、日立製 164 T 型ガスクロマトグラフを使用し、絶対検量線法により二酸化炭素を定量した。

カラム: シリカゲル (60~80 メッシュ)/ステンレススチールカラム $3\text{ mm} \times 2\text{ m}$

キャリアガス: He $30\text{ cm}^3/\text{min}$ (入口圧力 0.9 kg/cm^2)

ブリッジ電流: 120 mA , オープン温度: 313 K , 検出器: TCD

2.3.2 赤外吸収スペクトル: 赤外吸収スペクトルは、日立製作所(株)製 270-30 型赤外分光光度計を使用し、KBr 錠剤法により測定した。

2.3.3 FD-MS スペクトル: FD-MS スペクトルは、日本電子(株)製 JMS-D 300 型を使用し、カソード電圧 5 kV , エミッター電流 4 mA/min で測定した。

3 結果および考察

ピッチの酸化においては、石炭酸化と同様に、水不溶酸、水可

WIA : Water-insoluble acids

WSAA : Water-soluble aromatic acids

Fig.1 Oxidation pathway

溶芳香族酸、シュウ酸、二酸化炭素が生成した。ピッチの酸化の場合にも、図1に示す石炭酸化の場合と同様な四つの反応が並発していると考えられる。しかし、この場合は、石炭酸化の場合のように諸条件の影響が明確ではなかった。この差は、ピッチ液滴の分散状態が石炭のそれにくらべて悪いことによるものと考えられる。したがって、均一なピッチ液滴の分散系になっているとは考えにくい、酸化過程をよりよく理解するために定性的に説明を試みた。ピッチの酸化過程はこれまでまったく明らかにされていない。ピッチの酸化に対する各因子の影響を考察する前に、この系における反応についての基本的考え方を整理した。

この場合、実験結果に対する種々の因子の影響から考えて、上の四つの反応のうち律速段階はIであると考えられる。ピッチ液滴は溶液中で溶融分離するので、その酸化速度 V_p は溶液中におけるピッチ液滴の分散状態に大きく影響されると考えられる。ここでは速度 V_p を次のように考えた。

$$\begin{aligned} V_p &= v \cdot S & v &: \text{ピッチ液滴表面における反応速度} \\ S &= n \cdot s & s &: \text{ピッチ液滴1個あたりの表面積} \\ & & n &: \text{単位体積あたりピッチ液滴数} \end{aligned}$$

また、酸化に対する諸条件の影響を考察する目安として、ピッチ反応率を定義した。ピッチ中の炭素の重量分率が $92.8\text{ wt}\%$ であることと、元素分析の結果、水可溶芳香族酸、および水不溶酸中の炭素の重量分率が、それぞれ $56\text{ wt}\%$ 前後、および $65\text{ wt}\%$ 前後であったことから、ピッチ反応率 = 二酸化炭素収率(%) + シュウ酸収率(%) + $0.6 \times$ 水可溶芳香族酸収率($\text{wt}\%$) + $0.7 \times$ 水不溶酸収率($\text{wt}\%$)とした。

石炭酸化により生成した水不溶酸は、酸素加圧下では一般に速やかに酸化されることがわかっている¹⁵⁾。同じ石炭系炭素質であるピッチの酸化で生成した水不溶酸の酸化反応IIも同様に速やかに進むものと考えられる。

一方、水可溶芳香族酸の酸化反応IIIは均一液相反応であり、フタル酸の酸素酸化機構からの類推で塩基触媒酸化反応であると考えられるので、 V_2 は水可溶芳香族酸濃度、NaOH 濃度、および酸素分圧に比例すると考えられる。

NaOH 溶液中におけるシュウ酸の酸化反応についての詳細はまだ明らかではない。しかし、シュウ酸は高濃度の NaOH 溶液中ではナトリウム塩として沈殿することから、高濃度 NaOH 溶液中では酸化されにくいと考えられる。

3.1 酸化に対する諸因子の影響

3.1.1 NaOH 濃度の影響: NaOH 濃度の影響を図2に示す。

15) 神谷佳男, 工化, 61, 1593(1958).

- 10) 逸見敏男, 須藤 信行, 千野 淳, 奥脇昭嗣, 天野 果, 岡部泰二郎, 日化, 1982, 1800.
11) 舟阪 渡, 小島次雄, 木本実美, 分析化学, 12, 247(1963).
12) 舟阪 渡, 小島次雄, 広野浩由, 分析化学, 13, 1116(1964).
13) 日本化学会編, “実験化学講座 18 巻”, 丸善(1958) p. 527.
14) 日本化学会編, “実験化学講座 20 巻”, 丸善(1956) p. 373.

Fig. 2 Effect of NaOH concentration

□ : Water-insoluble acids, ▲ : Water-soluble aromatic acids, △ : Oxalic acid, ○ : CO₂
538 K, 3 h, 5 MPa O₂, 1500 rpm

ピッチ反応率は 5 mol/kg-H₂O で最大となったが, 0~25 mol/kg-H₂O にわたって大きな違いはなかった。しかし, 水中酸化 (0 mol/kg-H₂O) と NaOH 溶液中酸化 (1 mol/kg-H₂O 以上) とでは, 生成物の収率に明らかな違いがあった。水中酸化では, 反応生成物のほとんどが二酸化炭素で, 水可溶芳香族酸が少量生成したが, 水不溶酸, シュウ酸はほとんど生成しなかった。一方, NaOH 溶液中酸化では, 水不溶酸, 水可溶芳香族酸, シュウ酸, 二酸化炭素がそれぞれ生成した。また, 反応残留物の性状は, NaOH 溶液中酸化では, 未反応あるいはそれに近い状態のピッチがピーカーの底やかきまぜ翼に付着している状態だったのに対し, 水中酸化では, すべてがチャー状となっており, その回収も容易だった。水中酸化の場合, 溶液は生成する酸類のために微酸性である。酸性溶液中と塩基性溶液中とでピッチの酸化機構が異なるため, 反応残留物の性状に大きな差ができたものと考えられる。実験結果から, 水可溶芳香族酸を得るためには塩基性溶液中における酸化の方が適当であると推測できる。

NaOH 溶液中におけるピッチの酸化は石炭の酸化と同様に本質的に塩基触媒反応であると考えられる。したがって, ピッチ液滴表面における反応速度 v は, NaOH 濃度の増加にともない大きくなるはずであるが, ピッチの反応率は, 5 mol/kg-H₂O 以上では NaOH 濃度の増加にもかかわらずやや低下した。この理由は明らかではないが, ピッチ液滴が系内へ分散しにくくなったため, V_p が小さくなったと考えられる。

水可溶芳香族酸収率には NaOH 濃度の影響が顕著であり, 1~5 mol/kg-H₂O 付近で最大約 50 wt% となったが, それ以上の濃度では, 濃度の増加にともない低下した。一方, シュウ酸収率は濃度の増加にともない高くなり, 25 mol/kg-H₂O では 15.2% に達した。これはピッチ反応率が全 NaOH 濃度域にわたって 50~60% で, ほとんど変化しなかったのに対し, 生成した水可溶芳香族酸の酸化速度 V_2 は NaOH 濃度の増加にともなって大きく

Fig. 3 Effect of temperature

□ : Water-insoluble acids, ▲ : Water-soluble aromatic acids, △ : Oxalic acid, ○ : CO₂
5 mol/kg, 3 h, 5 MPa O₂, 1500 rpm

なるためと考えられる。なお, 高濃度 NaOH 溶液中では酸化されやすいと思われる水不溶酸が 25 mol/kg-H₂O で多く生成した理由は明らかでない。

3.1.2 反応温度の影響: 5 mol/kg-H₂O における反応温度の影響を図 3 に示す。ピッチ反応率は, 反応温度の上昇とともに高くなった。水不溶酸収率は反応温度の上昇にともない低下したが, 水可溶芳香族酸収率は, 518~548 K ではほとんど変化しなかった。また, 498 K ではほとんど生成しなかったシュウ酸も反応温度の上昇とともに収率が高くなり, 548 K では, 5.5% に達した。二酸化炭素収率もシュウ酸と同様に温度の影響を顕著に受け, 548 K における収率は, 498 K のその約 6 倍になった。498 K では, 水不溶酸, 水可溶芳香族酸がある程度生成したのに対し, シュウ酸および二酸化炭素収率が非常に低かったのは, 低温域では, V_1 , および V_2 が小さいためと考えられる。

3.1.3 反応時間の影響: 538 K における反応時間の影響を図 4 に示す。ピッチ反応率は反応時間 30 分の時, 約 30% で, 水不溶酸, 水可溶芳香族酸などが多く生成した。また, 反応時間 3 時間で約 60%, 6 時間では約 70% になった。 V_p は反応時間が長くなるにともない小さくなることがわかる。この原因としては, ピッチ液滴が凝集し, 大きなピッチ液滴が形成されることが考えられる。水可溶芳香族酸収率は反応時間 3 時間までは増加したが, それ以降は徐々に低下した。これは V_p が 3 時間以降で小さくなるのに対し, V_2 は反応中はほぼ一定であるためと考えられる。また, 水不溶酸収率が反応時間の経過とともに低下したことから, 水不溶酸は水可溶芳香族酸にくらべて, 酸化されやすいと考えられる。最終生成物である二酸化炭素および安定なシュウ酸の収率は反応時間経過とともに増加した。

3.1.4 酸素分圧の影響: 酸素分圧の影響を図 5 に示す。ピッチ反応率は酸素分圧の増加とともにわずかに高くなった。しかし, 石炭やモデル化合物の酸化¹⁶⁾の場合のように, 酸素分圧の一

Fig. 4 Effect of reaction time

□ : Water-insoluble acids, ▲ : Water-soluble aromatic acids, △ : Oxalic acid, ○ : CO₂
5 mol/kg, 538 K, 5 MPa O₂, 1500 rpm

Fig. 5 Effect of O₂ pressure

□ : Water-insoluble acids, ▲ : Water-soluble aromatic acids, △ : Oxalic acid, ○ : CO₂
5 mol/kg, 538 K, 3 h, 1500 rpm

次には比例しなかった。I の反応は不均一反応であり、水酸化物イオンによる、ピッチを構成する芳香族炭化水素の芳香環からの水素の引き抜きによるカルボアニオンの生成過程が律速であると考えられるため、ピッチの酸化速度は酸素分圧の一次に比例しない。

1 MPa では、シュウ酸がほとんど生成せず、二酸化炭素収率もかなり低かった。これは、反応温度 498 K の場合や、反応時間 30 分の場合と同様に、1 MPa ではⅡ、Ⅲ、Ⅳの反応速度が小さいためと考えられるが、Ⅱ、Ⅲの反応は酸素とカルボアニオンの反応が律速過程であるため、これらの反応速度は酸素分圧の一次に比例すると考えられる。1~5 MPa では酸素分圧の増加にともないシュウ酸および二酸化炭素収率は高くなり、水不溶酸収率は低下したが、水可溶芳香族酸収率はほとんど変わらなかった。

3.1.5 かきまぜ速度の影響: 15 mol/kg-H₂O, および 5 mol/kg-H₂O におけるかきまぜ速度の影響を図 6, 7 にそれぞれ示す。水可溶芳香族酸収率はつねに 5 mol/kg-H₂O の方が高かった。

15 mol/kg-H₂O では、ピッチの反応率が、かきまぜ速度の増加にともない増加した。これは、かきまぜにより S が増大したためと考えられる。また、1200 rpm 以上でピッチ反応率がほぼ一定であることから、1200 rpm 付近でピッチ液滴の分散は限界に達したと思われる。水可溶芳香族酸収率は 500 rpm で最大 28 wt% にも達したものの、かきまぜ速度の影響は小さかった。これは、V₂ もかきまぜ速度の増加とともに大きくなったことを示す。V₂ がかきまぜ速度の増加にともない大きくなったのは、NaOH 濃度が高いため、シュウ酸や二酸化炭素とともにナトリウム塩として共沈していた水可溶芳香族酸が、かきまぜにより溶液中へ溶解したためと考えられる。

5 mol/kg-H₂O では、15 mol/kg-H₂O の場合と違って、ピッチ

Fig. 6 Effect of stirring speed at 15 mol/kg-H₂O

□ : Water-insoluble acids, ▲ : Water-soluble aromatic acids, △ : Oxalic acid, ○ : CO₂
15 mol/kg, 538 K, 3 h, 5 MPa O₂

の反応率は 300~1500 rpm で大きな違いはなかった。この理由は明らかではないが、基本的には、かきまぜがピッチ液滴の分散には効果が乏しいことを示すものと思われる。その理由としては、5 mol/kg-H₂O の NaOH 溶液より比重の大きいピッチ液滴の一部が、反応容器底に凝集するため、かきまぜによって分散状態がほとんど変化しないと考えられることができる。水可溶芳香族酸は 300~1500 rpm の広い範囲で 50 wt% 前後の高収率で得られ、5 mol/kg-H₂O という濃度がピッチの酸化による水可溶芳香

Fig. 7 Effect of stirring speed at 5 mol/kg-H₂O

□ : Water-insoluble acids, ▲ : Water-soluble aromatic acids, △ : Oxalic acid, ○ : CO₂
5 mol/kg, 538 K, 3 h, 5 MPa O₂

族酸の製造に適していることをあらためて示した。シュウ酸、および二酸化炭素収率は、かきまぜで速度によらずほぼ一定であった。これは NaOH 濃度 5 mol/kg-H₂O では酸化生成物が沈殿せず、V₁、V₂ が均一液相反応により進行するためであると考えられる。

3.1.6 コールタールピッチの酸化最適条件：3.1.1~3.1.5 における結果から、NaOH 溶液中におけるコールタールピッチの

酸素酸化による水可溶芳香族酸生成の最適条件を考える。NaOH 濃度は 1~5 mol/kg-H₂O が最適である。NaOH 濃度が 10 mol/kg-H₂O 以上では生成した水可溶芳香族酸が酸化されやすいため、シュウ酸収率は高いものの、水可溶芳香族酸を得る条件としては適当でない。反応温度は 508 K 以下では速度が小さく、548 K 以上では生成した水可溶芳香族酸の酸化が促進されるため、538 K 前後がよいと考えられる。酸素分圧は 5 MPa、反応時間は 3 時間以下でよく、2 時間でも反応は十分進行する。かきまぜ速度はピッチ反応率および水可溶芳香族酸生成率にはあまり影響しなかったが、かきまぜ翼の形状などを考慮してピッチ液滴を溶液中へよく分散させることが重要である。以上から、最適酸化条件は次のようになる。

NaOH 濃度：1~5 mol/kg-H₂O

反応温度：538 K 前後

反応時間：2~3 時間

酸素分圧：5 MPa

上の条件における水可溶芳香族酸の収率は約 50 wt% であった。これらの条件は、瀝青炭を溶液中で酸化して水可溶芳香族酸を得る場合とはほぼ同一である。しかし、ピッチの場合には、その一部が凝集して酸化速度の小さい残留物が生成するので、反応率を高めるためには、ピッチを初めに水中で酸化して凝集しにくいチャーに変化させた後、そのチャーを NaOH 溶液中で酸化するなどの工夫が必要である。

3.2 生成物のキャラクタリゼーション

3.2.1 ベンゼンカルボン酸：図 8 にピッチの酸化で生成した水可溶芳香族酸のエステル化物のクロマトグラフを示す。90 秒までのピークはカットしてあり、最初のピークは溶媒のテーリングである。それぞれのピークを GC-MS で同定した結果を表 1 に示す。主な酸化物のピーク位置は石炭のクロム酸化で生成した

Fig. 8 RIC chromatogram of water-soluble acids ester

Table 1 Possible compound species identified in the water-soluble aromatic acids

Peak	Compound	Peak	Compound
1	Benzoic acid	17, 24	Biphenyldicarboxylic acid
2	Methylbenzoic acid	18, 20, 21, 22, 23	Naphthalenedicarboxylic acid
3	Phthalic acid	19	Methylnaphthalenedicarboxylic acid
4	Terephthalic acid	25	1, 2, 4, 5-Benzenetetracarboxylic acid
5	Isophthalic acid	26, 30, 31, 32, 33, 39, 40, 41, 42	Biphenyltricarboxylic acid
6, 7, 8, 9	Methylbenzenedicarboxylic acid	27	Phenanthrenecarboxylic acid, Anthracenecarboxylic acid
10	1-Naphthoic acid	28	1, 2, 3, 4-Benzenetetracarboxylic acid
11	2-Naphthoic acid	29	1, 2, 3, 5-Benzenetetracarboxylic acid
12	Biphenylcarboxylic acid	34, 35, 36, 37	Naphthalenetetracarboxylic acid
13	1, 2, 4-Benzenetricarboxylic acid	38	Benzenepentacarboxylic acid
14	1, 2, 3-Benzenetricarboxylic acid	43	Methylphenanthrenecarboxylic acid, Methylantracenecarboxylic acid
15	Methylbenzenetricarboxylic acid		
16	1, 3, 5-Benzenetricarboxylic acid		

ものと一致した⁹⁾。生成量は、一環カルボン酸>ビフェニル、二環カルボン酸であり、三環カルボン酸はほとんど検出できず、脂肪族カルボン酸、キノン類はなかった。

図9に反応時間3時間における、ベンゼンカルボン酸収率に対する NaOH 濃度の影響を示す。ベンゼンカルボン酸には、NaOH

濃度の増加とともに収率が低下するものと、NaOH 濃度 5~10 mol/kg-H₂O で最大値となるものの2種類があった。前者は、すべてのカルボキシル基が隣接している化合物が多く、後者は、カルボキシル基が隣接していない化合物が多かった。また、水可溶芳香族酸中のベンゼンカルボン酸含有率は、1~15 mol/kg にわた

Fig. 9 Effect of NaOH concentration on the yield of benzene-carboxylic acids

538 K, 3 h, 5 MPa O₂, 1500 rpm

Fig. 10 IR spectra of oxidation products of SOP

Fig. 11 FD-MS spectra of CHCl_3 -soluble fraction of pitch and residue

って、29~31 wt% とほとんど一定だった。NaOH 濃度 25 mol/kg-H₂O で収率が低いのは、塩基触媒反応である水可溶芳香族酸化の速度 V_2 が大きく、逐次的に酸化されシュウ酸になるためである。ベンゼンヘキサカルボン酸は構造的に生成しにくいいため、15 mol/kg-H₂O 以上では検出できなかった。また、5 mol/kg-H₂O においては、各ベンゼンカルボン酸とも反応時間 3 時間までは時間の経過とともに収率が増加したが、フタル酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸以外のベンゼンカルボン酸は 3 時間以降は収率にほとんど変化がなかった。NaOH 濃度 5 mol/kg における水可溶芳香族酸中のベンゼン酸含有率は、反応時間とともに増加し、反応時間 30 分で 18 wt%, 1 時間で 24 wt%, 3 時間で 31 wt%, 6 時間で 51 wt% であった。これは、ベンゼンカルボン酸にくらべ、二環以上の芳香族カルボン酸の酸化速度が相対的に大きいためと考えられる。

3.2.2 水不溶酸: 水不溶酸の FD-MS スペクトルでは、分子量 250~400 の化合物が多く、これは、褐炭の酸化で生成する水可溶芳香族酸のものより小さかった。また、高速液体クロマトグラフィーによる定性分析では、ピークはまったく観測されなかった。このことから、水不溶酸析出の際に水可溶芳香族酸類は取り込まれないことがわかった。

図 10 に水不溶酸の赤外吸収スペクトルをピッチ、反応残留物と比較して示す。ピッチのピークにくらべ 3040 cm⁻¹ の芳香族 C-H 結合による吸収が相対的に減少している。また、1720 cm⁻¹ にカルボキシル基の C=O 結合の吸収が観測された。これは酸化により、芳香環が開裂しカルボキシル基が生成したためと思われる。

3.2.3 反応残留物: 図 11 にピッチ、および反応残留物のクロロホルム可溶分の FD-MS スペクトルピークを示す。反応前後において化合物の分布に大きな変化がなかったことから、ピッチ

中に酸化されやすい特定の成分はなく、溶液中に分散したピッチ液滴の溶液と接触する部分に位置する化合物が順次酸化されていくものと推測できる。また、図 10 の反応残留物の赤外吸収スペクトルから明らかなように、ピッチのスペクトルでは観測されなかった 1720 cm⁻¹ のカルボキシル基の C=O 結合の吸収が反応残留物のスペクトルで観測された。これは、反応中に表面が酸化され、ピッチ成分にもカルボキシル基が導入されたものと考えられる。

4 結 論

1. ピッチの水酸化ナトリウム溶液中における酸素酸化において、水可溶芳香族酸が生成することを、初めて定量的に明らかにした。

その最適条件は、5 mol/kg-H₂O, 538 K, 3 h, 酸素分圧 5 MPa であり、水可溶芳香族酸の収率は 50 wt% に達した。この条件においても仕込ピッチの約 30% が残留物であった。

2. 本酸化反応における水可溶芳香族酸収率は、単環式カルボン酸>ビフェニル、二環式カルボン酸>三環式カルボン酸の順であった。また、キノン、脂肪族カルボン酸類は検出されなかった。

3. 水可溶芳香族酸中のベンゼンカルボン酸含有率は 18~51 wt% で、比較的収率の高いものは、フタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、および 1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラカルボン酸であった。また、最も収率の高かったのはフタル酸であり、最高 2.9 C% であった。ベンゼンペンタカルボン酸収率も比較的高く、この分布は石炭の酸化生成物のものに類似していた。

4. 反応残留物は、ピッチの一部にカルボキシル基が導入され、これらが合体し、凝集している構造と考えられる。

Oxygen-Oxidation of Coal Tar Pitch in NaOH Solutions

Kenji SAMEJIMA, Takatoshi OSHIKA and Akitsugu OKUWAKI*

Department of Molecular Chemistry and Engineering, Faculty of Engineering,
Tohoku University; Aramaki, Sendai-shi 980 Japan

Oxidation of coal tar pitch, consisting of 92.8 wt% carbon, has been carried out in NaOH solution to find out the optimum conditions for the formation of water-soluble aromatic acids (W. S. A. A.) and to characterize the oxidation products. In NaOH solutions, W. S. A. A. water-insoluble acids, oxalic acid and CO₂ were formed, and the distribution of these products is similar to that in the oxidation of coal. In pure water, however, W. S. A. A. and oxalic acid were little formed. The yield of W. S. A. A. reached maximum at 5 mol/kg-H₂O, and decreased with increasing NaOH concentration, from 51 wt% at 5 mol/kg-H₂O to 13 wt% at 25 mol/kg-H₂O (Fig. 2). The yield of oxalic acid, however, increased with increasing in NaOH concentration, from 4 C% at 5 mol/kg-H₂O to 15.2 C% at 25 mol/kg-H₂O. The optimum conditions were as follows: 5 mol/kg-H₂O, 538 K, 3 h, 5 MPa O₂. Stirring speed little affected the yield of W. S. A. A. at 5 mol/kg-H₂O (Fig. 7). Yield of W. S. A. A. under the condition were about 50 wt%, but more than 30 C% of pitch remained as residue. Carboxylic acids of benzene, naphthalene, biphenyl and a small amount of anthracene were contained in W. S. A. A. (Fig. 8 and Table 1). The yield ratio (benzenecarboxylic acids/W. S. A. A.) increased with increasing reaction time, from 0.18 at 0.5 h to 0.51 at 6 h.