に単離し製品とする。

各工程は一回の仕込み量亜炭 30kg でその一部は既に完成し運転に入っているが成可く早い時期に全工程を完成させる予定である。しかし全工程に亘り筆者等としては全く未経験のことで、この点諸賢の御教示に俟つ所が極めて多い。

結 言

今迄石炭の酸化について諸外国に於いて行われて来た研究、筆者等の今迄の研究並びに計画について極く概略を紹介して来た。この問題は世界各国共に未だ緒についたばかりの処であり、各国共に大規模工業としては完成されていないが、その方法それ自体が従来の有機合成工業と異なり極めて直接的であり、又種々の変化に富んでいる点で米、独では既に多数の研究者がこれに参加し今や石炭化学の主流となろうとしている。本邦でも多くの有能な研究者が一日も早くこの問題に取り組まれんことを切に希望するものである。

(昭和 28 年 2 月 20 日受理)

引 用 文 献

- 1) *Brennstoff Chem.*, **10**, 362 (1929)
- 2) *Chemistry of Coal Utilization* Vol. 1. (1945)
- 3) *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2322 (1935) その他

- 4) 燃研報告, 67 号 その他
- 5) W. Fuchs, *Fuel*, **17**, 363~72 (1938) その他
- 6) L. D. Friedman, C. R. Kinney; *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2525 (1950) その他
- 7) 筆者, 未発表
- 8) *Fuel*, **5**, 405 (1926)
- 9) C. I. O. S. Rep. No. 3. XXXI-25
- 10) U. S. P. 2, 461, 740 (1949)
- 11) *Fuel*, **19**, 69 (1940)
Ind. Eng. Chem., **35**, 343 (1943) その他
- 12) *Gas. Abh. Kennt. Kohle.*, **4**, 13 (1919)
- 13) *ibid.*, **5**, 267 (1920)
- 14) *ibid.*, **5**, 200 (1920)
- 15) *ibid.*, **8**, 371 (1923)
- 16) *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2398 (1939)
- 17) *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2784 (1952)
- 18) *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3239 (1952)
- 19) *Glückauf*, **88**, 376 (1952)
- 20) *Compt. rend.*, **86**, 590 (1879)
- 21) *Chem. Ztg.*, **23**, 180, 953 (1904)
- 22) *J. Chem. Soc.*, **127**, 2236 (1925)
- 23) *Ann.*, **498**, 267 (1930)
- 24) *Fuel*, **17**, 363 (1938)
- 25) *Proc. Roy. Soc. A*, **110**, 537 (1926)
ibid., **127**, 480 (1930)
ibid., **148**, 492 (1935)
ibid., **162**, 495 (1937)
ibid., **163**, 568 (1937)

石炭水素添加生成物よりの化学原料

The Chemicals from Coal Hydrogenation Products

坂 部 孜*

Susumu Sakabe

1. 緒 言

現在、ほとんどすべての芳香族有機化学原料の供給はコールタル成分によつてまかなわれていることは申すまでもないことであるが、コールタルには石炭乾餾工業にともなう副産物であるという制約があり、その生産量は他の諸因子に支配されて、将来有機化学工業の発展にともなう原料需要の増加に応じきれなくなるおそれなしとしない。また一方、わが国の石炭資源は他の資源に比し相対的には豊富であるとはいへ、諸外国に較べて埋藏量に対する採掘量の比率が非常に高く、現在の出炭量よりの著しい増産は期待できないばかりでなく、かえつて採掘条件の悪化にともない減産する時が来ることが憂慮

される。したがつて、動力源としての使用は逐次水力におきかえて行くとともに、それを原料として有効に利用して行くことが要請される。しかもこの場合には、現在欠点として数えられているわが国石炭の地質年代の若さは、かえつて有利な条件ともなし得るのであつて、たとえば、本邦炭の 80% が水素添加に対する適性を有する¹⁾というごときは、そのよい例である。ところで、石炭の水素添加法が 1913 年 F. Bergius に²⁾によつて始められて以来、各国において競つて研究され、その工業化も I. G. Farbenindustrie の Leuna 工場をはじめとして各所に試みられたことはいまだ記憶に新たなことであるが、これらはいずれも液体燃料の取得を目的として行われたものであり、第二次大戦後は、西ドイツの石炭水素添加工場も多くは重油の水素添加にきりかえられているとい

*工業技術院資源技術試験所

われ、わが国にあつても満洲、朝鮮に建設した工場を失い、いまでは実験室的研究すらほとんど行われていないという現状である。しかしながら、石炭水素添加法は、石炭を直接化学原料化し得るひとつの有力な手段として、新しい観点にたつて考えなおさるべき時期に立ち至っていると考えられるのであつて、最近の石油化学工業の発展にともなう炭化水素分離法のめざましい進歩は、このことを可能ならしめるであろう。以下には、この問題についての参考までに、石炭水素添加生成物中に含まれる成分と、最近紹介せられた米国 Carlide & Carbon Chemicals Co. の計画について述べてみたいと考える。

2. 石炭水素添加生成物の一般的性状

石炭の化学構造については大内氏の綜説に詳しいと考えるが、少なくともそれが芳香族核を基本とするものであることは間違いない。したがつて水素添加生成物も芳香族化合物を主体とするものであるが、生成物の性状が水素添加の反応条件ならびに原料石炭の性質に左右せられるものであることは論をまたない。石炭の水素添加に際しては、まずアスファルト質（ベンゼン可溶、石油エーテル不溶）が生成し、ついでこれが水素添加分解を受けて油状物質（石油エーテル可溶）に変化することは、多くの人々によつて認められている。その反応速度については U. S. Bur. of Mines の膨大な研究があるが、たとえば、S. Weller, M. G. Polipety, S. Friedman は、石炭の水素添加分解が

のごとく進行するものとして、

$$C = C_0 e^{-k_1(t+20)}$$

$$A = aC_0 \frac{k_1}{k_1 - k_2} [e^{-k_2(t+20)} - e^{-k_1(t+20)}]$$

なる式によつて、その反応を表わすことができると報じ

ている。但し、 $k_1 = k_1' + k_1'' + k_1'''$, $k = k_2' + k_2'' + k_2'''$, $a = k_1'/k_1$, C : ベンゼン不溶有機残渣量, A : アスファルト質の量, τ : 実際に反応温度にあつた時間であつて、各係数の数値は次表のとおりである。

第 1 表

反応温度 °C	C_0 %	a	k_1 min ⁻¹	k_2 min ⁻¹
400	98.4	0.939	0.027	0.00107
420	98.4	0.916	0.060	0.00503
430	98.4	0.891	0.126	0.00895
440	98.4	0.881	0.129	0.01282

註 C_0 がすべて 98.4 であることは、いかなる反応条件において反応せしめても、石炭質の 1.6% は反応しないことによる。

紙面の都合もあつて詳述はさけるが、これによつてだいたいの反応の様相、生成物中のアスファルト質の量について知り得るものと思う。もちろん、これらの数値に対しては、触媒の性能が影響して来ることは当然であつて、石炭水素添加触媒は、その機能によつて、アスファルト質生成に効果を有するもの、アスファルト質の油状物質への分解反応に効果を有するもの、および両者の性質を具備するものに分けられるが、上の実験は第三のものに属す硫化錫—塩化アンモニア触媒によるものである。かくして生成せる油状物質自身も重油→軽油→揮発油→ガスの順に分解して行くが、N. Booth, F. A. Williams によれば、反応温度 420~460°C においては、軽油および揮発油の生成量は反応温度、時間に関係なくほぼ一定であり、反応温度の上昇、反応時間の延長は重油量の減少とガス量の増加を招来する。これは、この分解反応がいずれも同程度のエネルギーを要する反応、すなわち同じような結合のクラッキング反応であることによるとされている。

この油状生成物の主成分は炭化水素であり、その他タール酸および塩基を含むが、その一例として、330°C までの蒸溜によつて溜出する部分の組成をあげれば第2表のようなものである。

第 2 表

	生成油 (~330°)	中性油 (~330°)				タール酸		
		オレフィン 炭化水素 %	芳香族炭化 水素 %	飽和炭化水素 %	鹽基 (~330°)	(~235°)	(235~330°)	
I	65.2	3.1 (4.7)	36.7 (56.3)	11.5 (17.6)	2.8 (4.2)	7.6 (11.6)	3.5 (5.3)	
II	52.4	3.5 (6.7)	22.6 (43.1)	12.7 (24.2)	1.6 (3.0)	4.4 (8.4)	7.0 (13.3)	
III	61.4	5.8 (9.4)	22.0 (35.8)	17.4 (28.3)	3.2 (5.2)	4.9 (8.0)	8.1 (13.2)	
IV	55.0	3.3 (6.0)	29.0 (52.7)	13.0 (23.6)	2.3 (4.2)	3.9 (7.1)	3.5 (6.3)	

註 1 原料石炭: 4 種のアメリカ炭, 触媒: 硫化錫—酸化モリブデン, 反応温度: 430°C, 反応圧力: 270 atm, 反応時間: 2 hr, 連続式

註 2 百分率はすべて原料石炭 (無水無灰) に対するものであり、カッコ内は生成油に対するものである。

これによれば、原料石炭の 50~65% が沸点 330°C 以下の油状物質として得られ、その 3~6% が塩基、13~22% がタール酸であり、主要生成物は炭化水素であるが、そのうち芳香族炭化水素が 50~70% を占めている。しかも、オレフィン炭化水素として定量されたもののうちにも芳香族核を有するものの存在が考えられ、且つ飽和炭化水素の約 70% はナフテン炭化水素であるといわれているのであつて、石炭水素添加生成物の大部分が環状構造を有するものであることが知られる。

また、原料石炭中の酸素の 60% は、水素添加の初期の段階において、急速に主として水として失われるのであるが、原料石炭の酸素含有量が生成物のタール酸含量に影響するのであつて、原料石炭の酸素含有量の増大にともない、全芳香族化合物の収量は減少するが、タール酸の収量は逆に増大する。その関係は第 1 図のようなものである。

註 いずれも原料石炭(無水無灰)に対する収量

第 1 図

3. 中性油の成分

石炭水素添加生成物の成分に関する研究は比較的少ないが、ふるく M. Heyn および M. Dunkel は低部シレ

ジア炭の水素添加を行い、第 3 表のような生成物を得た。

このうち、ガスペンジンおよび 180°C 以下溜分中の中性油を濃硫酸、食塩水、苛性ソーダにて洗滌、乾燥後その成分検索を行った。この際減量はそれぞれ 14%, 20% であつた。それぞれ蒸溜曲線は第 2 図のとおりである。

ガスベンジン

180°C 以下溜分

第 2 図

蒸溜曲線にもみられるようにとくに、180°C 以下溜分中の中性油は芳香族炭化水素に富むものであることが予想されるが、これら各溜分のニトロ化、スルホン化による芳香族炭化水素の定量、芳香族炭化水素分離後の飽和炭化水素油の Zelinsky の方法による脱水素生成油の芳香族炭化水素の定量により知られる各成分含有量は、第 4 表のようなものである。

第 3 表

	収 量 %	組 成 (%)			
		中 性 油	タール酸	鹽 基	固 状 物 質
ガスペンジン	4.07	100	—	—	—
180°C 以下溜分	4.93	80.7	18.0	1.3	—
180~220°C 溜分	7.14	61.2	34.2	4.6	—
150°C(15mm) 以下溜分	2.14	81.4	14.1	4.5	—
150~230°C(15mm) 溜分	8.40	90.1	4.6	3.6	1.7
250°C(10~3mm) 以下溜分	5.00	88.6	0.5	3.5	0.7
蒸 溜 残 渣	12.58	—	—	—	—

註 1 収量は原料石炭(無水無灰)に対する百分率

註 2 ガスペンジン は反応後のガスより分離せる揮発油

第 4 表

ガスベン ジン	180°C 以下 溜分	ベンゼン %	シクロヘキ サン %	トルエン %	メチルシク ロヘキサン %	キシレン %	ジメチルシク ロヘキサン %
60~85°C		10.4	5.7	—	—	—	—
85~90		2.0	8.4	—	—	—	—
95~105		—	—	14.5	19.8	—	—
105~115		—	—	34.9	1.8	21.4	—
115~125		—	—	—	—	16.2	2.1
	65~80°C	29.6	7.6	—	—	—	—
	95~105	—	—	38.5	12.0	—	—
	105~115	—	—	33.4	1.7	—	—
	130~145	—	—	—	—	58.5	3.0

なお、このほかデカハイドロナフタリンおよびテトラハイドロナフタリンが分離されているが、これらの数字は実際に誘導体として分離されたものの量であつて、定量操作中の損失を考慮すると、真の含有量はさらに高いものと考えられる。また、第3表中の固状物質は、その7% がパラフィン、93% が芳香族炭化水素であり、パラフィンとしては $C_{21}H_{44}$ ~ $C_{26}H_{54}$ が分離され、芳香族炭化水素としてはフェナントレン 40.7%、カルバゾール 8.6%、アントラセン 2.2%、アセナフテン 0.9%、フルオレン 0.08% が分離された。

U. S. Bur. of Mines の石炭水素添加の結果によれば、得られた中性油の 20% が 200°C までに溜出し、揮発油の分析結果の一例は第5表のとおりである。

H. H. Storch は、これら U. S. Bur. of Mines のデータを総括して、石炭水素添加生成中性油 20~210°C 溜分は、ベンゼン 1.5%、トルエン 2.1%、キシレン 6.3%、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサン 6.1%、ジメチルシクロヘキサン 4.5%、テトラハイドロナフタリン 13.9%、ポリアルキルベンゼン 65.6% (すべて容量%) のごとき組成を有すると述べている。

沸点 200°C 以上の中性油成分についてはあまり明ら

かにされていないが、石炭の比較的低温における水素¹⁰⁾加生成物が、主として縮合環構造を有する化合物であることから、200°C 以上溜分において多環芳香族炭化水素¹¹⁾がかなりの地位を占めていることが予想される。H. H. Storch らは 250°C 以上溜分がナフタリンおよびテトラハイドロナフタリン誘導体、およびその他の多環化合物よりなることを述べ、4,9-ジメチルビレンを分離したことを報じている。

しかし、これらの高沸点溜分は、二次的に水素添加分解することによつて、芳香族炭化水素とむ低沸点油に分解せしめ得るのであつて、たとえば、酢酸錫-塩酸触媒による第一次水素添加生成物の 250~350°C 溜分を、順次二硫化タングステンならびにモリブデン・コバルト硫化物-活性炭上を通して完全に酸素、窒素、硫黄を除き、脱ワックスせる後、モリブデン・亜鉛・マグネシウム酸化物触媒にて 530°C に水素添加分解せる生成物はほとんどベンゼン、トルエン、キシレンのごとき芳香族炭化水素よりなるといわれる。¹²⁾最近 J. Feldman および M. Orchin は、硫化鉄触媒による液相水素添加とモリブデン-活性炭白土触媒による気相水素添加との二段水素添加生成揮発油の吸着分離質量分光分析などを行つた結

第 5 表

沸 点 範 囲 °C	20~70	70~100	100~125	125~150	150~175	175~200
全中性油に対する収量 %	0.57	2.1	2.2	4.1	2.3	2.3
屈 折 率 (20°C)	1.4167	1.4224	1.4306	1.4478	1.4613	1.4831
オレフィン炭化水素 %	—	9.0	6.5	5.5	4.0	3.0
芳香族炭化水素 %	—	15.5	20.5	32.5	39.5	53.0
飽和炭化水素 %	—	75.5	73.0	62.0	56.5	44.0
屈 折 率 (20°C)	—	1.4145	1.4166	1.4235	1.4306	1.4361
ナフテン炭化水素 %	—	86	70	70	69	65
パラフィン炭化水素 %	—	14	30	30	31	35

果、その $C_6 \sim C_8$ 溜分 (オレフィン除去) は重量% でヘキサン: 8.63, ヘプタン: 6.58, オクタン: 3.80, メチルシクロペンタン: 10.02, エチルシクロペンタン: 3.33, ジメチルシクロペンタン: 9.39, プロピルシクロペンタン: 1.43, トリメチルおよびメチルエチルシクロペンタン: 7.51, シクロヘキサン: 4.21, メチルシクロヘキサン: 7.18, エチルシクロヘキサン: 1.94, ジメチルシクロヘキサン: 4.89, ベンゼン: 6.68, トルエン: 12.65, エチルベンゼン: 5.00, *o*-キシレン: 1.48, *m*-キシレン: 3.55, *p*-キシレン: 1.73 のごとき組成を有することを認め、さらに、その組成より明らかなように、この揮発油がハイドロフォーミングまたはプラットフォーミングの原料油として最適であることを指摘し、ナフテンの相応する芳香族炭化水素への交換率を 80% として計算すれば、これらの方法の組合せによるベンゼンの収量は原料石炭トン当り 18 ガロンとなり、高温乾溜によるベンゼン収量トン当り 2 ガロンに対し著しく高く石炭水素添加法がベンゼン供給法としても充分考慮の対象たり得ることを述べている。なお、トルエンおよびキシレンの収量はそれぞれ 28 ガロンおよび 25 ガロンと計算される。

また、石炭水素添加生成物より分離された多環芳香族炭化水素としては、すでに述べたもののほか、R. Scholl および K. Meyer によるフルオレン、1,12-ベンゾベリレン、コロネンがあるが、その他数多くの多環芳香族炭化水素の分離に関する特許があり、その中には、ナフタリン、メチルおよびジメチルナフタリン、メチルフルオレン、カルバゾール、メチルアントラセン、フルオランテン、レテン、ビレン、メチルおよびジメチルビレン、クリセン、ピセン、1,12-ベンゾベリレン およびコロネンが含まれている。

4. タール酸および塩基の成分

すでに述べたように、石炭水素添加生成油の 10~20% はタール酸であり、その収量は炭化度の低い酸素含有量の多い石炭ほど多い。その個々の成分について、H. Tropsch および W. Ter-Nedden は褐炭半成コークスの水素添加生成物より、原料コークス (無水無灰に換算) に対して 0.86% のフェノール、0.41% の *o*-クレゾール、0.52% の *m*-クレゾール、2.38% の高級フェノールを得た。また、前述の M. Heyn および M. Dunkel は、タール酸の蒸溜結果より、その 66% はフェノール、クレゾール、キシレノールによつて占められると述べており、J. M. Pertierra は、これらのほかにビロカテコー

ルを分離したことを報告している。

H. H. Storch は U. S. Bur. of Mines の結果を総合して、石炭水素添加によつて得られるタール酸は、フェノール 8%、クレゾール 27%、キシレノール 30%、高級フェノール 35% を含むと述べているが、その詳細な成分検索は M. Orchin らによつて行われている。すなわち、ピッツバーグ炭の酸化モリブデン触媒による水素添加生成物の *n*-ヘキサン可溶分より、Claisen 溶液にて酸性油を分離し、その精密蒸溜による溜分について成分検索を行い、フェノール、*o*-, *m*-, *p*-クレゾール、2,4-, 2,5-, 3,5- および 3,4-キシレノール、*o*-, *m*-, *p*-エチルフェノール、3-メチル-5-エチルフェノール、4- および 5-インダノールを分離し、*o*- および *p*-フェニルフェノール、2,3-キシレノールおよびメジトールの存在が確実であることを認めた。これらの収量は第 6 表のとおりである。

なお、同一原料石炭の高温乾溜によるタール酸類の収

第 6 表

	全生成油に対する収量		原料石炭 (無水無灰)より の収量 lb/t
	%	lb/t	
フェノール	0.13	2.6	2.0
<i>o</i> -クレゾール	0.20	4.0	3.1
<i>m</i> -クレゾール	0.30	6.0	4.7
<i>p</i> -クレゾール	0.14	2.8	2.2
2,4-キシレノール	0.13	2.6	2.0
2,5-キシレノール	0.08	1.6	1.2
3,5-キシレノール	0.14	2.8	2.2
3,4-キシレノール	0.03	0.6	0.5
<i>o</i> -エチルフェノール	0.02	0.4	0.3
<i>m</i> -エチルフェノール	0.23	4.6	3.6
<i>p</i> -エチルフェノール	0.05	1.0	0.8
3-メチル-5-エチルフェノール	0.15	3.0	2.3
4-インダノール	0.10	2.0	1.6
5-インダノール	0.07	1.4	1.1
総 計	1.77	35.4	27.6

量は、フェノール 0.8、*o*-クレゾール 0.4、*m*-および *p*-クレゾール 1.0、キシレノール類 1.0 lb/t であり、水素添加によるフェノール類の収量が非常に高いことがわかる。

石炭水素添加生成物中の塩基の大部分は第三級塩基であり、M. Heyn および M. Dunkel によれば、第一級塩基 20%、第二級塩基 5%、第三級塩基 60% であり、

第一級塩基としてはアニリン、トルイジン、キシリジンがあり、第三級塩基としてはキノリン、イソキノリン、*sym*-コリジン、キナルジンが分離されている。また、J. M. Pertiera によれば、第一級塩基 3.8%、第二級塩基 27.6%、第三級塩基 68.6% であり、第三級塩基としてピリジン、2,4-ルチジンが分離されている。

5. 米国 Carbide & Carbon Chemicals Co. における中間規模試験

以上の記述によつて、石炭水素添加生成物は化学原料たり得る数多くの化合物を含有していることを知り得たと思うが、米国 Carbide & Carbon Chemicals Co. ではこの点に着目し、1,100 万ドルの巨費と4ヶ年半の歳月を投じて、石炭処理能力 300 t/日 のむしろ工業的規模ともいべきパイロットプラントを建設し、すでに運転を行つているといわれるが、そのアウトラインが J. R. Callahan によつて紹介されている。これは石炭の水素添加によつて化学原料を製造することを目的とした世界最初のパイロットプラントであつて、同社では液体燃料の製造には全然興味をもたず、もつぱら芳香族化学原料の製造という広大な新分野の開拓につとめており、すでに第一次水素添加生成物より 100 種以上の化合物を分離しているといわれる。そのフローシートは第3図のようものである。

操作は基本的には液体燃料の製造を目的とする場合と異ならないが、次ぎにその大略について紹介されたところを述べ、石炭水素添加工程についての説明にかきたい。

(1) 原料石炭の粉碎と乾燥 原料石炭としては Pittsburgh No. 8 炭が用いられ、これは予備的に破碎されてホッパーに貯蔵され、ついで約 20 メッシュに粉碎

される。これは従来 200 メッシュに粉碎された原料石炭が用いられていたの²⁹⁾に比較して、非常に粒度が粗い。粉碎された原料石炭は、天然ガスの燃焼によつて得たる 125°C の熱ガスによつて乾燥される。なお、このガスの酸素含有量は 1% 以下に押えられている。

(2) ペーストの調製と圧入 原料石炭粉は、その水素添加生成物より分離、循環されて来つた芳香族性に富む重質油と混合され、ペーストがつくられる。このペーストは 25~40% の石炭を含み、順次数台のペーストポンプを通つて 6,000 lb/in² に圧縮される。このときの温度は 150~250°C である。この原料石炭はペースト油に溶解し易く、水素添加反応器に達するまでには灰分およびフザインを除いてはほとんど完全に溶解してしまう。ペースト中の固体粉の存在は装置とくにペーストポンプの摩損という問題を提起するが、これを最小限にとどめるためにも、原料石炭がすみやかにペースト油に溶解することが必要である。

触媒は原料ペーストがペーストポンプに送られる前に加えられる。その添加量は 0.1~0.5% で、従来の場合より少ないと思われるが、その組成については明らかにされていない。石炭水素添加触媒は分散度をよくすることによつて性能を著しく向上せしめ得ることが知られており、たとえば、錫—塩化アンモニウム触媒の場合錫を硫酸錫の形で加える³⁰⁾とか、あるいは触媒を水溶液から石炭に浸みこませるとかが行われているが、Carbide & Carbon Chem. Co. の場合もこのような考慮がはらわれているのではあるまいか。

(3) 水素添加 圧縮されたペーストは予熱器に送られ、電熱で加熱され、高压水素と混合される。但し石炭の水素添加は発熱反応であるため、予熱がとくに問題と

第 3 図 その1

第 3 図 その 2

なるのは操作開始のときだけであるといわれる。予熱器は直立鋼鉄製であり、周囲を直径 18 ft の保護壁でかこまれ、その間に下から空気を送って漏洩した水素を燃焼せしめる。

反応器は高さ 35 ft、内径 30 in、周壁の厚さ 7.5 in であり、水素の浸透による脆弱化を防ぐため、特にクロームの含量を高めた 6130 Cr-M₀-V 鋼でつくられている。反応温度：840~1,000°F、反応圧：4,000~6,000 lb/in²、接触時間 3~4.5 分である。水素は 300~400% 過剰に送られる。反応時間が従来行われたものに比較して 1/10 程度であるのは特徴的である。

(4) 高温および低温分離 反応生成物は反応器のトップよりとり出し、高温分離器に送られ蒸気相と凝縮相に分離される。凝縮相は、さらに高沸点油分と原料石炭の 15~30% に及ぶ灰分、フザイン・カーボンおよび不反応炭よりなる微粉固体とに分離されるが、この分離は非常に困難な問題であり、遠心分離、濾過あるいはフラッシュ蒸留などが用いられるが、いずれがよいかはいまだ明らかではない。高沸点油分は循環油釜にて芳香族重質油とピッチに分離され、この重質油はペースト油として再循環され、またそのもつとも軽い部分は、分離された固体中にいまだ含有されている重質油の洗滌に用いられる。Carbide & Carbon Chem. Co. ではピッチより良質のグラファイト電極を製造している。ピッチの生成量は、すでに述べたとおり反応条件に支配されるが、完全にピッチがなくなる程度にまで反応を行わせることは経済的な見地よりかえって好ましくないといわれる。

高温分離器で凝縮相と分離された蒸気相は、熱交換器を経て低温分離器に送られ、再び気相と液相に分離され

る。気相の大部分は水素であつて、その他 NH₃、H₂S、CH₄~C₄H₁₀ ガス状炭化水素を含む。水素は再循環せしめられ、毎回その 25% が新たに補給されて反応に用いられる。

(5) 化学原料の分離 低温分離器で分離された液相生成物は、この反応の主要目的物であり、蒸溜、抽出などの操作を経て個々の製品に分離されるのであるが、製品の多様性にともなつて分離工程は複雑であり、既述の建設費の少なくとも半額はこの分離装置に投ぜられているといわれる。しかも、最終製品までの工業的分離はいまだ将来のことに属するようである。生産の見透しの得られているものとしては、炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタリン、タール酸としてフェノール、クレゾール、キシレノール、塩基としてアニリン、トリジン、キシリジン、アルキルピリジン、インドール、キノリンがあり、その他存在が確認され、将来経済的な採算がとれれば分離の対象となるものに、インダン、アセナフテン、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、4-インダノール、5-インダノール、3-フェニルフェノール、キナルジン、カルバゾール、2-メチル-6-エチルピリジン、3-メチルインドールならびにジベンゾフランがあるという。

6. 結 言

以上によつて、われわれは石炭水素添加法が窒素異節環化合物を含む芳香族化学原料の製造法として大きな可能性を有することを知つた。最近芳香族化合物の製造法として、石油を原料とするリフォーミング法がわが国にも導入されようとしているが、昨年英国保守系新聞オブ

ザーバー紙が英国経済に対して与えた、『世界経済の今日の基礎的事実、食糧生産よりもはやい人口増加、原料の供給よりもはやい製造工業の生産という二点にあり、このような世界では海外とのつながりをもつ国ほど弱体化する。国民所得の30%までを貿易であげている英国はもつとも弱い立場にある』との警告が、そのまま日本経済にもあてはまるものとすれば、わが国の資源事情よりみて石炭水素添加法こそ真剣にとりあげられねばならないであろう。もちろんそのためには石炭水素添加法による化学原料がコストの面においても他の方法によるものと太刀打ちできなければならないのであつて、このために、(1) より廉価な水素の供給、(2) 反応時間を短縮せしめ得るような触媒の研究、(3) 固体を含む高粘度のペーストを高圧で反応せしめることにともなう化学工学的な諸問題の解決、(4) 生成物の成分の検索とその工業的分離法の研究ならびに(5) 多種多様にわたる生成物の合理的利用の研究などに、各方面の智識が結集されることが必要であらう。このつたない一文が、そのような気運を醸成するための一助となり得れば、望外の幸である

(昭和28年2月20日受理)

引用文献

- 1) 黒川眞武, 藤原光三, 燃研報告, 第59号, 77 (1945); 燃研彙報, 第12号 (1943)
- 2) F. Bergius, *ドイツ特許*, 301, 231 (1913)
- 3) M. Pier, *Genie civil*, **103**, 393; **109**, 7 (1936)
- 4) H. H. Storch et al., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 346 (1940); *Fuel*, **19**, 132 (1940)
- 5) S. Weller, M. G. Pelipety & S. Friedman, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1575 (1951)
- 6) 黒川眞武, 燃研報告, 第54号 (1944)
- 7) N. Booth & F. A. Williams, *J. Inst. Fuel*, **11**, 493 (1938)
- 8) L. L. Hirst, H. H. Storch, C. H. Fischer & G. C. Sprunk, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 864 (1940)
- 9) H. H. Storch, L. L. Hirst, C. H. Fischer & G. C. Sprunk, *U. S. Bur. Mines, Tech. Paper*, **622**, 110pp (1941)
- 10) M. Heyn & M. Dunkel, *Brennstoff-Chem.*, **7**, 20, 81, 245 (1926)
- 11) L. L. Hirst, et al, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 869 (1939)
- 12) H. H. Storch, "Chemistry of Coal Utilization," Vol. II, Chap. 38, John Wiley & Sons, Inc., New York (1945)
- 13) B. S. Biggs & J. F. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 369 (1937)
C. D. Le Claire, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 343 (1941)
M. B. Neuworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1657 (1947)
A. N. Basu & R. A. Glun, **29**, 134 (1950)
- 14) E. O. Woolfolk, M. Orchin & H. H. Storch, *Fuel*, **26**, 78 (1947)
- 15) I. G. Farbenind. A.-G., 英国特許, 472, 538 (1937)
- 16) R. Scholl & K. Meyer, *Ber.*, **71**, 407 (1938)
- 17) M. Pier & K. Shoenemann, *ドイツ特許*, 659, 878 (1938)
- 18) I. G. Farbenind. A.-G., 英国特許, 470, 338 (1936)
- 19) I. G. Farbenind. A.-G., 英国特許, 435, 254 (1935)
- 20) M. Pier & K. Shoenemann, *ドイツ特許*, 639, 240 (1936)
- 21) M. Pier & K. Shoenemann, *ドイツ特許*, 654, 082 (1937)
- 22) M. Pier & Shoenemann, *ドイツ特許*, 655, 103 (1938)
- 23) I. G. Farbenind. A.-G., 英国特許, 497, 089 (1937)
- 24) H. Tropsch & W. Ter-Nedden, *Brennstoff-Chem.*, **6**, 143 (1925)
- 25) J. M. Pertierra, *Anales soc. espan. fis. quim.*, **23**, 792 (1930); *C. A.*, **24**, 4374 (1930)
- 26) E. O. Woolfolk, M. Orchin & M. F. Dull, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 552 (1950)
M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1939 (1950)
- 27) J. M. Pertiera, *Anales soc. espan. fis. quim.*, **30**, 792 (1932); *C. A.*, **27**, 177 (1933)
- 28) J. R. Callahan, *Chem. Eng.*, **59**, 152 (1952)
- 29) たとえば, 黒川眞武その他, 燃研報告, 第61号, (1945); 柴田健三, 燃協 **31**, 267 (1952)
- 30) K. Gordon, *J. Inst. Fuel*, **20**, 42 (1946)
- 31) S. Weller & M. G. Pelipetz, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1243 (1951)
- 32) J. Feldman & M. Orchin, *Ing. Eng. Chem.*, **44**, 2852 (1952)