石炭の酸化によるベンゼンカルボン酸類の製造について

Production of Benzene-carboxylic Acids from Coal by Oxidation

安 東 新 午*・神 谷 佳 男*

Shingo ANDO

Yoshio KAMIYA

1. 緒 言

過去数十年にわたり、石炭の酸化に関する研究は二つの観点から重要な研究課題であった。一つの観点は価値の高い有機化合物の製造を目的とするものであり、他の一つは石炭の化学構造解明のためのものである。すでに多数の研究論文が発表され、使用された酸化剤の種類も多岐にわたり、多数の酸化生成物が分離確認されている。

ここでは、最近とくに注視をあびているベンゼンカルボン酸に焦点を合わせ、石炭からベンゼンカルボン酸を主成分とする低分子量酸を工業的に製造する方法、生成酸の性質、分離法ならびに用途について概説することにする。

世界各国の数多くの研究者たちの苦闘のたまものとしてえられた成果の集積は、すでに多数の総説として著述されているが、その一例をあげると、1930年以前のものはStrache⁵³⁾、Horn¹³⁾などにより、1950年以前のものはBangham¹⁾、Howard²⁶⁾などにより、比較的新しいものは樋口¹²⁾、筆者³¹⁾、Krevelen⁴²⁾などによりまとめられている。

石炭を酸化してベンゼンカルボン酸のような比較的低分子量酸を工業的に製造する方法は、アルカリ水溶液中における酸素酸化法と硝酸酸化法に分けられる。前者はアルカリとしてカセイソーダ、炭酸ソーダ、水酸化カルシウムなどを使用し 260~280°C、1~2 hr、全圧 60~80 kg/cm² の条件の下で酸素により酸化（空気使用の場合は全圧約 100 kg/cm²）するのが適当であり、後者は15%以上の硝酸を使用し 150~160°C、約 2 hr、全圧数 kg/cm² 程度の条件が適当とされている。いずれの方法によっても、原料石炭としてはレキ青炭が適当であり、ベンゼンカルボン酸の収率は無水無灰炭に対し最高約

25%を示し、そのほか芳香族酸（ナフタリン、ジフェニル、フェナントレン系カルボン酸などの多種類の酸の混合物）が約 40%と少量の脂肪酸（反応条件により組成、収率ともにいちじるしく変化する）がえられる。なお前処理として気相空気酸化を行うと、反応速度、生成酸収率をかなり増加させることが可能である。

生成物の利用法としては混合物のままブチルエステル化し、脱色精製または真空蒸留により分離して、可塑剤、軟化剤、乳化剤、薬剤などとして使用しようといわれているが、ベンゼンカルボン酸のみを分離して使用することも一つの重要な課題となっており、また一部脱炭酸してフタル酸類などのジカルボン酸に変成して利用する方法も考えられる。

II. 研究の経過

石炭酸化により生成した低分子量酸の分離、確認、定量法について組織的な研究が行われるようになったのは、1920年以後のことであり、それ以前は石炭が縮合環芳香族化合物と考えられていた理由によるものであろうが、メリット酸の生成に関する研究が多くを占めている。

1919年 F. Fischer⁷⁾ は少量の炭酸ソーダの存在下で石炭を 200~250°C の温度で空気酸化し、生成した水可溶酸の中から酢酸、シュウ酸などの脂肪酸のほか、安息香酸、*o*-フタル酸など数種のベンゼンカルボン酸を確認したが、その量は少量であった。W. A. Bone³⁾ は加圧下で過マンガン酸カリ酸化を行い、生成物から *o*-フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、(1・2・3)**、

** トリー以上のベンゼンカルボン酸類を以下では置換基の位置で示す。
トリメリット酸 (1・2・4) プレニット酸 (1・2・3・5)
ヘメリット酸 (1・2・3) ベンゼンペンタカルボン酸 (1・2・3・4・5)
トリメジン酸 (1・3・5) ベンゼンヘキサカルボン酸
メロフォン酸 (1・2・3・4) またはメリット酸 (1・2・3・4・5・6)
ピロメリット酸 (1・2・4・5)

ただし、メロフォン酸とプレニット酸は研究者により、異なつたものを名付けている。

* 東京大学工学部（東京都文京区本富士町1）

(1・2・4), (1・3・5), (1・2・3・4), (1・2・4・5), (1・2・3・4・5), (1・2・3・4・5・6) などのベンゼンカルボン酸の分離確認に成功したが, その収量合計は水可溶酸の約 40%⁽⁴¹⁾ であり, 石炭を酸化すると最終的にはすべてがベンゼンカルボン酸になるであろうとの予想はくつがえされた。

1935 年以後 H. C. Howard^(14~25) を中心とする研究者は, 硝酸酸化^(14~16, 23), カセイカリ⁽¹⁷⁾ またはカセイソーダ^(10, 24) 水溶液中における酸素酸化について研究した結果, 生成水可溶芳香族酸の収率は無水無灰炭に対し数十%程度であり, その約 1/3 はベンゼンカルボン酸であるが, その他の酸は非常に複雑な混合物であることを認め, 現在は母核構造に関する研究に重点をおいている。

1952 年 O. Grosskinsky⁽¹¹⁾ により発表された硝酸酸化法は, 高濃度の硝酸を使用して低分子量酸を好収率で製造しうる方法であり, 生成物^(2, 11, 29) はコハク酸などの脂肪酸およびピクリン酸を相当量含有する点において上記アルカリ-酸素法と異なるが, ベンゼンカルボン酸などの収率, 組成は同様であると認められる。

筆者^(32~40) は石炭の酸素酸化によるコールケミカル製造に関してさらに詳細な研究を行うことを目的とし, まずカセイソーダ水溶液中⁽³²⁾ における酸素酸化について検討した結果, 生成酸収率について最適反応条件が存在することを確かめた。ついで前処理空気酸化⁽³³⁾ が反応速度および生成酸収率の増加に対し効果を有することを認め, またカセイソーダの約 2/3 は水酸化カルシウム⁽³⁵⁾ で置換しうることを見出した。さらに F. Fischer 以来省みられなかった炭酸ソーダ⁽³⁴⁾ を使用する方法について再検討した結果, 対石炭添加量が数倍以上であれば他法にまさるすぐれた結果がえられることを見出したので, 生成する炭酸ガスを連続的に除去しながら酸化を行う方法について最適反応条件⁽⁴⁰⁾ を決定した。炭酸ソーダは回収が容易であることなどのため, 工業的に非常に有利な方法と考えられるが, 水可溶芳香族酸の収率は約 60%, ベンゼンカルボン酸の収率は約 24%⁽⁴⁰⁾ であった。生成物からはことごとくのベンゼンカルボン酸と一種のナフタリンカルボン酸の確認, 定量を行っている。

最近においては, ベンゼンカルボン酸以外の芳香族酸の分離について多くの研究が発表され, J. Entel⁽⁹⁾, R. S. Montgomery ら^(44~50) により脱炭酸生成物中からビフェニル, フェナントレン, アルキルベンゼン類, ベンゾフェノンなどの興味ある物質が単離されている。

III. 石炭酸化の反応条件と生成物収量

1. カセリアルカリ水溶液中における酸素酸化

Bone ら⁽³⁾ は(酸素酸化ではないがベンゼンカルボン

酸の製造, 確認に参考になる点が多いので記載する) 石炭のベンゼン抽出残査をアルカリ性過マンガン酸カリにより加圧下で酸化し, 生成物から酢酸を水蒸気蒸留により分離し, 他は乾固後エーテル, アセトンで抽出しメチルエステルをつくり, エステルを真空分別蒸留して各成分からシュウ酸, コハク酸および安息香酸とプレニット酸 (1・2・3・5) を除くすべてのベンゼンカルボン酸 (10 種類) の確認を行っているが, その他の成分についてはふれていない。脂肪酸以外の有機酸を芳香族酸とすると, レキ青炭についての炭素収支は次のようである。

炭酸ガス 36~42% 酢酸 1.7~4.6%

芳香族酸 39~46% シュウ酸 13~14%

アルカリ性過マンガン酸カリ酸化により生成したベンゼンカルボン酸の重量組成について C. R. Kent⁽⁴¹⁾ の研究したところによれば, 無水無灰炭に対する収率は次のようである。

ベンゼンジ-カルボン酸 1.33% トリー 4.60%

テトラ 5.72% ペンター 10.84%

ヘキサ 3.51%

ペンターの収率が他の研究者のえた値に比して異常に高い点に疑問が残るが, ベンゼンカルボン酸の合計収率は約 26% である。

Carnegie Institute の Howard ら⁽¹⁷⁾ は使用石炭に対し約 7 倍のカセイカリを水溶液として添加し, 200~250 °C の温度で酸素酸化を行い, 反応条件と生成物収率の関係について詳細な検討を行っているが, 次にその炭素収支の一例を示す。

炭種	炭酸ガス	シュウ酸	芳香族酸	全可溶炭素
Illinois No. 6	58.1	9.33	32.8	100.2
Pocahontas No. 3	57.7	4.50	39.1	100.6
無煙炭	59.3	3.40	37.8	100.5
500°C コークス	61.3	5.20	33.0	99.5

ここで芳香族酸とはシュウ酸以外の有機酸を総称しているが, はほとんど水可溶性の芳香族酸である。芳香族酸の製造原料としては高炭化度レキ青炭が適当であることを認めている。

カセイカリの代りにカセイソーダを使用すると, 反応速度は若干低下するが, 大型かきまぜ式オートクレープを使用した場合に示された最適反応条件^(10, 52) は次のようである。

Pocahontas 炭 6.75 kg, カセイソーダ 20.3kg,

水 56.8 l, 全圧 63 kg/cm² (酸素圧 25 kg/cm²)

270°C, 120 min

酸化生成物はろ過して残査を除いた後, 硫酸で中和して沈殿する水不溶酸をろ別する。ろ液はメチルエチルケ

トンにより2回抽出して水可溶酸をとり出し、真空乾燥して製品とする。炭素収支は次の通りである。

炭酸ガス 59.6% 水可溶酸 31.8%

水不溶酸 2.7%

水可溶酸(少量のシュウ酸を含む)の重量収率は約60%である。シュウ酸の大部分は水溶液中にとどまる。生成物中から *o*-フタル酸, イソフタル酸, (1・2・4), (1・2・3・4), (1・2・4・5), (1・2・3・4・5) などが確認²¹⁾され, 最も多量に含有されている成分は(1・2・4)であり, 水可溶酸の中に含まれているベンゼンカルボン酸の重量組成^{21, 24)}はジ-10%, トリ-15%, テトラ-10%であると述べている。

筆者は本邦産レキ青炭の中では芳香族酸の収率が最も高いと認められた鹿町炭について, カセイソーダ水溶液³²⁾中で種々の条件において酸化を行ったが, その結果を炭酸ガス転化率(炭酸ガスに転化した炭素/無水無灰炭)を反応の進行尺度として横軸にとり, 縦軸に未溶解炭, 水不溶酸, 水可溶芳香族酸(メチルエチルケトン抽出物を100°Cで真空乾燥し, 少量含まれるシュウ酸を除いたもの)の無水無灰炭に対する収率を示したのが図1である。水可溶芳香族酸の収率には最大値があり, こ

図 1

の最適条件では水可溶芳香族酸約60%, 水不溶酸数%, 未溶解炭約1.5%の収率である。シュウ酸は十数%程度の収率で生成するが, シュウ酸はカセイソーダアルカリ性では安定であるが炭酸ソーダアルカリ性では分解されやすい特徴を有する。

定圧下の実験結果⁴⁰⁾の一例を次に示す。

反応条件 鹿町炭 85 g, カセイソーダ 280 g,
水 1.4 l, 全圧 65 kg/cm² (酸素圧
20 kg/cm²), 270°C, 120 min

生成物収率 水可溶芳香族酸 57%, 水不溶酸 3.5%
酸化反応の速度は Howard の結果にも認められるよ

うに, 反応溶液のかくはんが激しいほど, また酸素圧が高いほど速くなる。石炭使用量が多くなると見かけ上の反応速度は遅くなる。

反応は水可溶芳香族酸を中心に考えると

石炭 $\xrightarrow{\text{I}}$ 高分子量酸(水不溶酸) $\xrightarrow{\text{II}}$ 低分子量酸(水可溶酸) $\xrightarrow{\text{III}}$ 炭酸ガス, 水 のような順序で進行するが, 各段階の反応速度はアルカリ強度, 濃度により変化する。第1段の反応速度を増すためには, 石炭を微粉砕するよりも気相空気酸化前処理³³⁾を行う方が効果的である。この前処理により水可溶芳香族酸の収率は数%増加する。

水酸化カルシウム³⁵⁾は工業的には最も廉価なアルカリである。しかしこれのみでは反応はほとんど進行しないので, カセイソーダのような水可溶性アルカリを添加して行くと, 水可溶酸の収率は漸次増加し, 無水無灰炭とはほぼ同量のカセイソーダを添加すると, 上述のカセイソーダのみを約3倍添加した場合と同様な生成物収率がえられる。すなわちカセイソーダの約2/3は水酸化カルシウムで置換しうる³⁵⁾ことになる。水可溶酸のほとんどはソーダ塩として水溶液側に存在する。ボウ硝のような中性塩³⁶⁾を添加すると, アルカリを添加したと同様な効果が認められる。

鹿町炭 80 g, カセイソーダ 270 g, CuSO₄・5H₂O 25 g, 水 1.4 l を 255°C, 120 min, 全圧 55 kg/cm² (酸素圧 14 kg/cm²) の条件で定圧下に酸化し, 水可溶酸を約50%の収率でえた。水可溶酸 300 g をメタノールによりエステル化し, エステルを真空分別蒸留した後各留分をさらに分離精製を行って10種類のベンゼンカルボン酸³⁷⁾の存在を確認した。その水可溶酸に対する収率³⁷⁾は次のようである。

安息香酸 微量

ベンゼンジカルボン酸 8.3%

o-フタル酸 6.32%, イソフタル酸 1.40%,

テレフタル酸 0.56%

ベンゼントリカルボン酸 14.4%

(1・2・4) 9.35%, (1・2・3) 3.60%,

(1・3・5) 1.44%

ベンゼンテトラカルボン酸 7.5%

(1・2・4・5) が大部分, (1・2・3・4)

ベンゼンペンタカルボン酸 1.2%

ベンゼンヘキサカルボン酸(メリット酸) 0.5%

ベンゼンカルボン酸合計 32.5%

ナフタリントリカルボン酸 2.6%

(この実験は成分の確認に主眼を置いて行った。したがって実際の収量はこれよりかなり大きいと思われる。

炭酸ソーダの項参照)

水不溶酸³⁸⁾の収率と炭酸ガス転化率の関係は図1に示したようになるが、反応が進行するにつれ、水不溶酸の性質も変化し、色調は黒カッ色から黄カッ色になり、中和当量は減少し、バリウム塩のうち水可溶性の部分がいちじるしく増加する。収率数%の反応条件でえられた水不溶酸について、バリウム塩の溶解度、メチルエステルの溶剤分離および真空蒸留により成分分離を行ったところ、約20%は分子量300程度の黄トウ色酸であり、少量のテレフタル酸が存在することを確認した。

2. 炭酸アルカリ水溶液中における酸素酸化* Fischer³⁹⁾らは無水無灰炭に対し約0.7倍の炭酸ソーダを2.5*N*水溶液として添加し、主として200~250°Cの温度で、空気の送入と反応ガスの排出を連続的に行いながら酸化したが、その結果の一例は次のようである。

原料石炭(無水無灰) 100 g

安息香酸 0.29 g

水不溶酸 6.73 g

エーテル可溶酸 15.28 g

イソフタル酸 0.28 g, *o*-フタル酸 0.63 g,

無水フタル酸とトリメシン酸 0.77 g

エーテル難溶酸 2.19 g

シュウ酸 0.44 g

ベンゼンペンタカルボン酸 0.48 g

Fischerの研究結果に見られるように、炭酸ソーダ添加量が少ない場合には良好な結果が認められない。筆者³⁴⁾は炭酸ソーダ添加量を増加すれば、良好な生成酸収量、反応速度がえられるものと考え、まず密閉状態の反

図 2

* 炭化水素、ピッチ、リグニンなど石炭の関連物質の酸化性、酸化生成物については、Fischer³⁹⁾ Bone⁴⁾, Howard¹⁸⁾, Boreham⁵⁾の研究がある。

応について、鹿町炭につき炭酸ソーダ添加量³⁴⁾が反応におよぼす効果について検討した。図2に炭酸ソーダ添加量を1~10倍とした場合における、水可溶芳香族酸、水不溶酸、未溶解炭の収率の変化を示す。

反応条件 250°C, 90 min,

酸素初圧 30 kg/cm², 同終圧約 10 kg/cm²

石炭に対する炭酸ソーダ添加量 1~10 倍

水可溶芳香族酸の収率は添加量が増すにつれて増加し、6~7倍でほとんど一定値約61%に近づく(カセイソーダ溶液中での反応収率に等しい)。水不溶酸、未溶解炭量は添加量1倍ではいちじるしく大きい、添加量が2倍以上になると顕著に減少する。水不溶酸量は添加量が3倍以上になるとカセイソーダ使用の場合よりもむしろ減少し、水不溶酸の酸化分解はアルカリ強度によるよりも濃度に強く影響をうけるものと推察される。未溶解炭量はカセイソーダ使用の場合よりも一般にやや多いが、添加量が5倍以上では3%以下になる。

この結果、炭酸ソーダ添加量が数倍以上であれば反応はカセイソーダを使用した場合と同様な速度で進行し、水可溶芳香族酸収率はほとんど等しく、水不溶酸収率は低く、シュウ酸の生成は微量であるなど、生成物の性質、収率はきわめて良好であるものと認められる。

生成炭酸ガスの連続的の除去を行う場合には、炭酸ソーダ添加量が数倍以下であっても好結果がえられるものと予測された。鹿町炭を無水無灰炭として85g、炭酸ソーダを1~3倍、水1.4*l*の混合物を260~280°Cで定圧下において酸素の送入、反応ガスの排出を連続的に行った場合(全送入酸素量280*l*)の結果⁴⁰⁾の代表例を表1に示す。

表 1

実験 番号	反 応 条 件				生成酸収率(%)	
	温 度 (°C)	時 間 (min)	Na ₂ CO ₃ 添加量(倍)	全 圧 (kg/cm ²)	水 可 溶 水 不 芳 香 族 酸 溶 酸	
No. 5	270~3	120	3	73~5	58.7	1.4
" 9	"	"	2	"	61.2	1.8
" 10	"	"	1	"	48.9	8.2
" 7	280	60	3	83~5	54.1	1.0
" 11	270~3	120	"	67~9	60.8	3.8

270~3°C, 120 min, 炭酸ソーダ添加量2~3倍, 全圧73~5 kg/cm²の条件では、水不溶酸約1.5%, 水可溶芳香族酸約60%というすぐれた収率をうることは容易である。なおこの時のシュウ酸収率は0.2%, 未溶解炭量は2~3%である。

表1 No. 5の反応条件で生成した水可溶芳香酸100g中に含まれるベンゼンカルボン酸の量⁴⁰⁾は次のようである(メチルエステルの真空蒸留により分離、定量した)。

ベンゼンジカルボン酸	7.1 g
o-フタル酸	5.9 g, イソフタル酸 1.1 g
テレフタル酸	0.1 g
ベンゼントリカルボン酸	16.2 g
(1・2・4)	10.9 g, (1・2・3) 4.9 g
(1・3・5)	0.4 g
ベンゼンテトラカルボン酸	16.3 g
(1・2・3・4), (1・2・4・5)	が大部分を占めるが (1・2・3・5)
も存在することを確認した。	
ベンゼンペンタカルボン酸	1.9 g
以上ベンゼンカルボン酸合計	41.5 g
ナフタリントリカルボン酸	2.9 g

ベンゼンカルボン酸の原料無水無灰炭に対する収率は24%となり、この点からも炭酸ソーダを使用する方法が優秀な酸化法であると認められる（使用した炭酸ソーダの大部分は容易に回収しうる利点がある）。

3. 硝酸による酸化 Howard¹⁴⁾はEdenborn炭を1N硝酸で還流煮沸して酸化したところ、フミン酸の収率は2日後に最高（78%）になり、一方水可溶酸量は徐々に増加して32日後には33~34%に達した。フミン酸はカルボキシ基のほかにフェノール基を有するが、水可溶酸はフェノール基をほとんど含まない。水可溶酸の中からはベンゼンペンタカルボン酸とメリット酸が確認されている。

石炭、コークス、石墨、無定型炭素^{15,16)}などについて、メリット酸を生成、定量するための実験を行った結果、硝酸酸化後過マンガン酸カリ酸化を行うとメリット酸の収率が高く、170°Cコークスでは21.4%の収率がえられることを認めている。

酸素を共存させ加圧下に硝酸酸化²³⁾する方法について行った研究では、170°C、4.5 M 硝酸、4~8 hrの条件が最適であり、この時メチルエチルケトンで抽出しえた水可溶酸の収率は約50%である。酸素圧は反応速度にはあまり影響しない。水可溶酸のアルカリ-酸素法による生成物との性質の相違を示すと次のようになる。

	C (%)	H (%)	N (%)	O %	分子量	中和当量
硝 酸 法	47.21	3.55	4.43	44.81	265	83
アルカリ-酸素法	54.3	2.9	0.1	42.3	245	83

(原炭石炭 Pocahontas)

Grossinsky¹¹⁾は高濃度の硝酸を使用して常圧下で数十時間還流煮沸する方法を用いて、好収率でベンゼンカルボン酸（溶液中に生成する酸の約40%）を製造しうることを認めたが、圧力を数気圧にすれば短時間で反応を終了しうることをも見出している。Zweckel炭を

33%硝酸により、110°C、48 hr 反応させてえた酸可溶性生成物の分析結果は次のようである。

脂肪酸類（コハク酸、アジピン酸）	11.1%
ベンゼンジカルボン酸（o-フタル酸）	6.8%
ベンゼントリカルボン酸（1・2・4）, (1・2・3)	18.8%
ベンゼンテトラカルボン酸（1・2・4・5）, (1・2・3・4)	10.3%
ベンゼンペンタカルボン酸	3.4%
ピ ク リ ン 酸	20.5%
カルボン酸類混合物	29.1%

生成酸の組成は石炭の種類によりかなり変化する。前処理として気相空気酸化すると、反応速度が顕著に増加するほか、ピクリン酸の生成量は相当量増加する。

Benning²⁾によれば、微粉炭を6~8倍量の15~35%硝酸により、150~60°C、5 atm、2 hr 酸化した場合に収率60~75%で生成した酸化生成物（酸可溶）の組成は次のようである。

脂肪酸類（コハク酸、グルタル酸、アジピン酸）	6.5%
ベンゼンジカルボン酸（o-フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸）	3.5%
ベンゼントリカルボン酸（1・2・4）, (1・2・3)	8.0%
ベンゼンテトラカルボン酸（1・2・4・5）, (1・2・3・4)	7.0%
ベンゼンペンタカルボン酸	5.5%
ベンゼンヘキサカルボン酸（メリット酸）	0.5~2.0%
ナフタリン~フェナントレンカルボン酸	8.0%
ピ ク リ ン 酸	6.5%
高 分 子 量 酸	52.0%

少量ではあるが、安息香酸、2,5-フランおよび2,5-ピリジンジカルボン酸の存在が認められている。

Jüttner²⁹⁾によれば、加圧硝酸酸化にさいしての前処理気相空気酸化の効果は表2のようであり、ベンゼンカルボン酸、ピクリン酸が増加し、高分子量酸が減少する効果が認められる。

表 2

	Gasflammkohle		Fettkohle	
	(V.M. 38%)	230°C, 24 hr 空 気 酸 化	(V.M. 25%)	230°C, 24 hr 空 気 酸 化
生成酸収率(%)	70	68	91	82
ピ ク リ ン 酸 %	2.5	5	1.5	4.5
脂 肪 族 酸 %	3	2.5	2	2
ベンゼンカルボン酸 %	20	21	10	19
高 分 子 量 酸 %	44.5	39.5	77.5	56.5

硝酸酸化法については、前処理として気相空気酸化する以外に、濃硫酸を添加し加熱処理して生成物収率を増加する方法^{27,28)}、硝酸を断続的に添加し溶液中に空気を

吹き込む方法²⁸⁾、酸化生成物を含む溶液を連続的に取出しながら酸化する方法²⁹⁾など種々の改良法が発表されている。

IV. 酸化生成物の性質、分離および用途について

酸化生成物は反応が十分に進行した場合には、大部分は水可溶酸 (coal acids ともしう) となる。水可溶酸は平均分子量約 250, 1 分子に平均 3 個のカルボキシ基を有し、その 30~40% はベンゼンカルボン酸 (トリ、テトラが多い) であるが、その他の酸も大部分は芳香族系の酸である。

1. 酸の状態における各成分の分離

i. クロマトグラフによる分離 Montgomery ら⁴⁵⁾ はシリカゲルを吸着剤とし、クロロホルム-ブタノールによる展開を行ったが、この方法による成分の分離は困難と認められる。Kurt ら⁴³⁾ はペーパークロマトグラムにおける各種ベンゼンカルボン酸の R_f 値を発表し、Benning²⁵⁾ はこれによりベンゼンカルボン酸の定性確認を行うと述べているが、Boreham ら⁵⁾ によればこの方法は脂肪酸とベンゼンカルボン酸の混合物についてのみ有効であり、水可溶酸については有効でない。

ii. 溶剤と非溶剤による分別 水可溶酸をエーテルのような溶剤に溶かし、これにペンタンのような非溶剤を添加すると、溶液は 2 層に分離し、上層は淡黄色のエーテル、ペンタンを含む溶液、下層はエーテルに富むトウ色ねんちょう液となる。この方法により分離された成分は分子量^{21, 32)} にかんがりの相違が認められる。Howard ら²¹⁾ はこの方法により、アセトン-ベンゼンなどをも使用して、分離を繰返し、各部分から数種のベンゼンカルボン酸の分離、確認を行っている。

Montgomery ら⁴⁴⁾ は溶剤としてメチルエチルケトン、非溶剤として四塩化炭素、石油エーテルを使用し、混合比を変えて水溶液からの水可溶酸の抽出を行ったが、溶剤の混合比が増すと抽出成分の分子量が増加し、中和当量が減少することを認めている。

iii. 水溶液の pH を変えて抽出する方法 水溶液の pH を減少させながら不連続に抽出を行えば、酸強度の弱いものから順次抽出されるものと考えられるが、Montgomery ら⁴⁴⁾ によれば pH が低いほど抽出物の中和当量は減少する。pH が 3 付近で抽出量は最大となる。この方法はシュウ酸のような強酸とか、安息香酸のような弱酸 (相対的な意味において) の選択的分離には有効であろう。

iv. ベンゼンカルボン酸以外の物質の除去方法 酸化

生成物中で工業的に最も有用なベンゼンカルボン酸の選択的分離法の研究は重要な意味を有すると考えられる。Jüttner²⁹⁾ は 2 倍量の濃硫酸を添加し 130°C に加熱して不安定な成分を重合させ、溶液を水でうすめ不溶性石炭様物質をろ別し、ろ液をエーテルで抽出すると、大部分がベンゼンカルボン酸より成る黄白色固体がえられると述べている。水溶液を 220°C で加熱する方法²⁹⁾、アルカリ水溶液中に塩素ガスを通じて酸化脱色する方法²⁹⁾ などによってもベンゼンカルボン酸を濃縮しうるといわれる。

Thurauf ら⁵⁶⁾ によれば、酸化生成物を水に難溶性の有機溶剤 (たとえばシクロヘキサノール) と水の間に分配させると、ベンゼンカルボン酸とコハク酸は水側に移るので分離が可能である。

v. アルカリ塩、金属塩の溶解度による分離 ベンゼンカルボン酸の中でも、安息香酸、イソフタル酸、(1・2・4) のカルシウム塩、バリウム塩は水に易溶であり、(1・2・3・4) のそれは酢酸に可溶である。これらの性質は分離精製的手段として有効であるため、多くの研究者^{7, 21, 37)} により使用されている。

メリット酸は濃アンモニア水に不溶であるため、古くから定性確認法として用いられているが、この性質のためにメリット酸の分離は比較的容易である。

バリウム、カルシウム、銀、鉛塩の沈殿を pH を変えて処理²⁹⁾ しても、ベンゼンカルボン酸の選択的分離は困難といわれている。

vi. 昇華による分離 シュウ酸、安息香酸などは昇華しやすいが、*o*-フタル酸も減圧下で百数十度では無水物として容易に昇華するし、(1・2・4) も 230°C 以上に加熱すれば無水物として昇華する。したがって安息香酸、*o*-フタル酸、(1・2・4) は多くの研究者により昇華法を用いて分離確認されている。加藤⁵⁷⁾ らもシュウ酸、無水フタル酸の昇華による分離を行っている。ベンゼンカルボン酸の大部分も高温、減圧下では無水物として昇華することが知られている。Howard ら²⁴⁾ によれば ~350°C、減圧下では coal acids の約 56% が昇華する。

vii. 酸の用途 金属洗浄剤、石油エマルジョンの破壊剤、界面活性剤²⁴⁾ などとして使用しうるといわれているが、ベンゼンカルボン酸のみを分離することができれば、ヘンケル法^{51, 52)} によるテレフタル酸の製造、ならびに、樹脂、溶剤、可塑剤などの原料として多方面の用途に向けるものと考えられる。

2. メチルエステルの製造とその成分分離 酸化生成物に含まれるベンゼンカルボン酸の選択的分離、確認を行うには、メチルエステル (中性エステル) を効率良く真空分別蒸留する方法が最も効果的である。1~2 mmHg、

～200°C における留出物はベンゼンカルボン酸エステルと少量のナフタリンカルボン酸エステルの混合物である³⁷⁾ (脂肪酸酸が存在する場合には、これが最初に留出する)。

i. メチルエステルの製造 水可溶酸のメチルエステル化は非常に困難であり、メタノールと煮沸する方法ではきわめて生成速度が遅い。Bone ら³⁾ はカルボン酸銀塩とヨウ化メチルを加圧下にくり返し反応させる方法を取り、Howard らはジアゾメタンを使用している。Montgomery ら⁴⁶⁾ はエチレンジクロリドの存在下に延べ 180 hr 還流しているがこの方法ではテトラカルボン酸までしかエステル化しない。筆者⁴⁰⁾ はメタノールにより加圧下にエステル化する方法について検討した結果、100～120°C で 4～8 hr 反応させる方法が適当であることを認めた。この方法を 2 回くり返すと約 85% が中性エステルとなり、ペンタカルボン酸までがエステル化される。

ii. メチルエステルの真空蒸留 水可溶酸メチルエステルを真空蒸留すると、はじめにシュウ酸、コハク酸など脂肪酸^{2,3,11)} のエステルが留出し、次いでベンゼンカルボン酸^{3,37,40)} がジ-, トリ-, テトラ-, ペンタ-の順に留出するので、効率の良い精留塔を使用すればベンゼンカルボン酸、ナフタリンカルボン酸などの成分の分離、定量は比較的容易に行われる。前記の Bone³⁾、筆者^{37,40)}、Grosskinsky¹¹⁾ などのベンゼンカルボン酸の定量値は、メチルエステルを真空分別蒸留した後、さらに分離精製を行って求めたものである。

ベンゼンカルボン酸エステル以外の成分は、大部分加熱により分解または重合^{37,40)} する性質を示す。Howard ら¹⁹⁾ は分子蒸留法についての検討を行っている。Montgomery ら⁴⁶⁾ は真空蒸留によりえた各留分を質量分析計により測定し、トリル酸メチル、メチルフタル酸ジメチルの存在を認めている。

3. 脱炭酸法による酸化生成物の母核構造の研究

酸化生成物をアルカリ水溶液中で 450°C 程度に加熱すると、ベンゼン、ピフェニル、ナフタリンなどの炭化水素が生成することが、Fischer⁷⁾ その他の研究者により認められ、母核構造研究の手段として用いられてきたが、高温では構造の 2 次的変化が起る (Boreham³⁾) によればベンゼンカルボン酸の脱炭酸によりピフェニルが生成することなどのため、最近では 300°C 以下の低温で脱炭酸が行われている。安息香酸、フタル酸の銅塩は低温で急速に脱炭酸⁵⁴⁾ することが認められているが、最近の脱炭酸法はいずれも銅塩を使用している。Howard の流れをくむアメリカの研究者達はカセイソーダ水溶液中で酸素酸化して製造した水可溶酸 (coal acids) につい

て、二つの方法で脱炭酸を行っている。

キノリン法は coal acids: 硫酸銅: キノリンを 5:1:13 の比に混合し、240～265°C で長時間加熱する方法である。脱炭酸生成物を Montgomery ら^{47,48)} は質量分析法により、Roy⁵³⁾ は分別蒸留後クロマトグラフで分離した。ベンゼン、トルエン、ナフタリン、ピフェニル、ベンゾフェノンなどのほかアルキルベンゼン類、メチルナフタリンの生成が認められている。

銅塩法はカルボン酸銅塩を 250°C、24 hr 加熱する方法で、Entel⁹⁾、Montgomery ら⁴⁹⁾ の報告がある。生成物の収率、種類には研究者によりかなり開きがあるが、両法について行った Montgomery^{48,49)} の結果を次に示す。

原料 Coal acids 1 kg

生成物の種類	銅塩法による収量 (g)	キノリン法による収量 (g)
ベンゼン	83.1	91.4
トルエン	3.8	3.4
ナフタリン	10.6	15
ピフェニル	19.0	41
フェナントレン	9.9	15
ジフェニルオキシド	16.6	
ベンゾフェノン	13.6	7.6
C ₆ -ベンゼン	—	8.1
α-フェニルナフタリン	4.5	5.4

キノリン法ではメチルナフタリン、銅塩法では 2-ヒドロキシ-2'-ジフェニルカルボン酸が多量に生成し、注目を集めたが、Montgomery ら⁵⁰⁾ はベンゼンカルボン酸、ナフタリンカルボン酸を適当に混合して coal acids に類似した試料を調製して脱炭酸を行った結果、いずれの物質も脱炭酸操作による 2 次的生成物 (artefact) であることを認めている。

4. 一部脱炭酸によるジカルボン酸の製造 筆者³⁹⁾

は平均してトリカルボン酸の組成を示す水可溶酸を選択的にジカルボン酸に転化する方法について研究している。鹿町炭を炭酸ソーダ水溶液中で酸素酸化してえた生成物 (水可溶芳香族酸 58%, 水不溶酸 1.3% の収率) に、使用石炭に対し 0.8% に相当する銅を硫酸銅として添加し 300°C で 30 min 加熱すると、酸の水溶性はいちじろしく変化し原料炭に対する収率は、水不溶酸 (変成) 約 30%, 水可溶酸 (変成) 約 14% となる。使用石炭に対するベンゼンカルボン酸の収率は次のようである。

安息香酸 3% イソフタル酸 6.5%
 o-フタル酸 3.3% テレフタル酸 3.5%

この方法では o-フタル酸が安息香酸に転化しやすい欠点があるが、トリ-以上のベンゼンカルボン酸の大部分はイソフタル酸とテレフタル酸に 2:1 の比率で転化し安定に保たれる。しかし、さらに高い温度で処理する

と大部分が安息香酸に転化することが認められている。

Fischer⁸⁾らは酸化生成物を 400°C に加熱し、安息香酸、イソフタル酸、中性生成物などをえている。

ベンゼンカルボン酸以外の成分については目下検討を行っているが、平均してジカルボン酸の組成を示している。

5. ブチルエステルの製造と用途

i. 常圧下におけるブチルエステル化反応 *n*-ブタノールと coal acids を還流煮沸する方法について、Howard^{20, 22)}および筆者^{36, 40)}の報告がある。この方法では生成する水を *n*-ブタノールとの共沸混合物として効率よく除去することにより反応時間をいちじるしく短縮できる。筆者^{36, 40)}の実験によれば 30 hr 後において生成物の 99% 以上が中性エステルであり、試料酸に対する中性エステルの重量収率は約 160% である。

粗エステルは黒カッ色のねんちょう液であるから、脱色精製をする必要がある。脱色にはパラフィン系炭化水素溶媒中で無水塩化第二スズ^{20, 36)}、活性白土³⁶⁾などを脱色剤として使用する。

脱色精製において筆者³⁶⁾がえた結果は次のようである。

精製エステルの収率 65~70%, 淡黄色〜トウ色

d_{4}^{20} 1.06, 粘度 (20°C) 124c.p.

分子量 420, ケン化当量 140

元素組成 C 67.9%, H 7.6%

Howard²²⁾は精製エステルを分子蒸留により分別し、180°C, 25 μ Hg では 90% が留出することを認めている。精製エステルおよびその留出分の可塑剤²⁴⁾としての性質は D.O.P に類似している。

Coal acids と 2-エチル-*n*-ヘキサノール²²⁾のエステル化反応も報告されている。

ii. 加圧下におけるブチルエステル化反応 Jüttner²⁰⁾は酸化生成物をブタノールにより加圧下において生成する水を分離しながらエステル化し、溶剤に不溶の高分子量成分をロ別し、残りの成分は真空蒸留によって分離する場合の生成物収率を次のように示している。

石炭 (Gasflammkohle)	1000
↓ 酸化残渣	180
カルボン酸	700
↓ エステル化残渣	330
蒸留残渣	
蒸留エステル	392

筆者³⁹⁾の実験においても、加圧下ではエステル速度はいちじるしく大になることが認められ、生成エステルは石油エーテル不溶分を除くと、常圧法で製造したものよりも淡色であるが、脱色性も相違し、カルボキシ基の一部脱離などが認められている。

蒸留エステル²⁹⁾は精製して薬用、化粧品原料、乳化剤などとして使用しようといわれているが、その性質は元素組成がベンゼンテトラカルボン酸テトラブチルエステルの値と良く一致している。

凝固点 -29°C, 沸点 220~60°C (0.2 mmHg)

比重 1.098, 粘度 (50°C) 49 c.p.

V. 工業化における諸問題

アルカリ-酸素法は 270~80°C, 1~2 hr, 60~100 atm 程度の条件が適当と考えられる。装置の材質はカセリアルカリを使用する場合には内側をニッケルまたはインコネルとする必要があるが、炭酸ソーダを使用する場合は低ニッケルクロム鋼でも十分に耐えるもようである。アルカリ法では過剰のアルカリの回収が重要な問題であり、カセイソーダ使用の場合²⁴⁾については炭酸ソーダまたはボウ硝としての回収が提案されている。炭酸ソーダを使用する場合⁴⁰⁾には、その回収は最も簡単であり、前表に示した筆者の実験例 (No. 5) については溶液を約 1/2 に濃縮して 0°C に冷却すると、使用した炭酸ソーダの約 80% が回収される。この時水可溶芳香族酸 1 t (0.4 t のベンゼンカルボン酸を含む) 当りの原単位はレキ青炭約 1.7 t, 炭酸ソーダ約 1 t, 硫酸約 1 t である。

硝酸法では 15~35% 硝酸により 150~60°C, 数気圧, 2 hr 程度の条件が適当と考えられる。Howard²³⁾によれば材質はステンレスでは不適であり、Grosskinsky^{11, 29)}は V-A 材質を使用している。

いずれの酸化法によっても使用石炭に対し 20~25% のベンゼンカルボン酸を製造可能であるが、このほか約 40% の水可溶芳香族酸が生成する。前処理として気相空気酸化、硫酸処理などを行うと、酸化生成物の収率、反応速度に相当の好結果がえられる。

ベンゼンカルボン酸以外の成分の用途については、まだほとんど未開拓であるため、この方面の研究が必要であるが、ベンゼンカルボン酸の選択的製造と分離法、酸化生成物をさらに単純化する酸化法などについて検討することが工業的製造のための重要な課題と考えられる。

VI. 結 言

石炭の酸化によるベンゼンカルボン酸を主成分とする芳香族カルボン酸の製造研究はきわめてけわしい道歩んできたが、近時工業化の道が急速に開けつつあるように見うけられる。酸化生成物の利用法については、ドイツの研究者達がベンゼンカルボン酸に着目し、その製造と分離につき集中した研究を行っているのに対し、アメリカの研究者達は混合物の状態を利用してしようとする傾向

にあることは興味深い。

筆者もベンゼンカルボン酸の選択的製造と分離に関する一層経済的な方法について、今後さらに研究を重ねる計画をもっている。

文 献

- 1) D. H. Bangham, *Progress in Coal Science* p. 267, 282 (1950) Interscience
- 2) A. Benning, *Brennstoff-Chem.* **36** 38 (1955)
- 3) W. A. Bone et al., *Proc. Roy. Soc. A* **110** 537 (1926), **A 127** 480 (1930)
- 4) W. A. Bone et al., *ibid.* **A 148** 492 (1935), **A 162** 495 (1937)
- 5) G. R. Boreham, R. H. J. Hammet, *J. Appl. Chem.* **6** 329 (1956)
- 6) J. Entel, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 63 (1955)
- 7) F. Fischer, H. Schrader, *Abhandl. d. Kohle* **4** 342 (1919) **5** 160, 235, 267 (1922)
- 8) F. Fischer, H. Schrader, *ibid.* **5** 200, 319 (1922)
- 9) F. Fischer, H. Schrader, *ibid.* **4** (1919) **5** (1922)
- 10) N. W. Franke, M. W. Kiebler, *Chem. Ind.* **58** 580 (1946), **61** 870 (1947), **62** 248 (1948)
- 11) O. Grosskinsky, *Glückauf* **88** 376 (1952)
- 12) 樋口, 有合化 **11** 180 (1953)
- 13) O. Horn, *Abhandl. d. Kohle* **8** 339 (1928~9)
- 14) H. C. Howard et al., *J. Am. Chem. Soc.* **57** 2322 (1935)
- 15) H. C. Howard et al., *ibid.* **59** 209 (1937)
- 16) H. C. Howard et al., *ibid.* **59** 236, 1472 (1937)
- 17) H. C. Howard et al., *ibid.* **61** 2398 (1939)
- 18) H. C. Howard et al., *ibid.* **67** 246 (1945)
- 19) H. C. Howard, G. Schultz, *ibid.* **68** 991 (1946)
- 20) H. C. Howard et al., *ibid.* **73** 3873 (1951)
- 21) H. C. Howard, R. N. Roy, *ibid.* **74** 3239 (1952)
- 22) H. C. Howard, N. Berman, *Fuel* **29** 109 (1950)
- 23) H. C. Howard et al., *Ind. Eng. Chem.* **44** 1409 (1952)
- 24) H. C. Howard et al., *ibid.* **44** 2784 (1952)
- 25) H. C. Howard et al., *Anal. Chem.* **23** 1882 (1951)
- 26) H. C. Howard, *Chemistry of Coal Utilization* Vol. 1 (1945) John Wiley
- 27) B. Jüttner, *Ger. P.* 825,403 (1951)
- 28) B. Jüttner, *Ger. P.* 766,204~6 (1952)
- 29) B. Jüttner, *Brennstoff-Chem.* **37** 80 (1956)
- 30) 化学便覧 p. 1951 (1958) 丸善
- 31) 安東, 神谷, 化学工業 **6** 982 (1955)
- 32) 神谷, 工化 **59** 197 (1956)
- 33) 神谷, 工化 **60** 246 (1957)
- 34) 神谷, 工化 **61** 197 (1958)
- 35) 神谷, 工化 **61** 337 (1958)
- 36) 神谷, 工化 **61** 858 (1958)
- 37) 神谷, 工化 **61** 1169 (1958)
- 38) 神谷, 工化 **61** 1593 (1958)
- 39) 神谷, 工化 **61** 1596 (1958)
- 40) 神谷, 工化 **62** 106 (1959)
- 41) C. R. Kent, *Fuel* **19** 119 (1940)
- 42) D. W. Krevelen, J. Schuyer, *Coal Science* p. 203 (1957) Elsevier
- 43) Kurt et al., *Brennstoff-Chem.* **35** 275 (1954)
- 44) R. S. Montgomery, E. D. Holly, *Ind. Eng. Chem.* **47** 1274 (1955)
- 45) R. S. Montgomery, E. D. Holly, *Fuel* **35** 49 (1955)
- 46) R. S. Montgomey, E. D. Holly, *ibid.* **35** 56 (1956)
- 47) R. S. Montgomery, E. D. Holly, *ibid.* **35** 60 (1956)
- 48) R. S. Montgomery, E. D. Holly, *ibid.* **36** 63 (1957)
- 49) R. S. Montgomery, E. D. Holly, *ibid.* **36** 493 (1957)
- 50) R. S. Montgomery, E. D. Holly, *ibid.* **37** 181 (1958)
- 51) 長浜, 秋吉ら, 日化第 11 年会 (1958)
- 52) 小方, 化学と工業 **11** 148 (1958)
- 53) M. M. Roy, *J. Appl. Chem.* **7** 626 (1957)
- 54) H. Schrader, H. Wolter, *Abhandl. d. Kohle* **6** 79 (1921)
- 55) H. Strache, R. Lant, *Kohlen-Chemie* p. 289 (1924)
- 56) W. Thurauf, O. Grosskinsky, *USP* 2,785,198 (1957)
- 57) 加藤ら, 燃協誌 **37** 423 (1958)