石炭化学の最近の進歩 (そのI)

石炭の酸化と酸化生成物の利用

平 尾 一 郎*・ 藤 本 勉*

Recent Progress of Coal Chemistry. Part I.

Oxidation of Coal and Utilization of Oxidation Products.

Ichiro HIRAO, Tutomu FUJIMOTO

I. 緒 言

コークスおよび都市ガスを併産する石炭乾留工業が、ベンゾール、トルオール、キシロール、ナフタリン等、化学工業原料の唯一の供給源として約100年にわたる長い間、化学工業界に貢献してきたことは改めて申し上げるまでもないことであり、事実現在においても石炭化学に負うところきわめて大なるものがある。ところが最近の石油化学工業の発展に伴って石炭乾留工業によって得られる有機化合物の一部、たとえばベンゾール、トルオールおよびキシロール等が石油化学工業によっても供給されるようになった。

しかし一方、石炭について考察するとその主成分は石油と同じく炭素であるが、石油が脂肪属炭化水素を主成分とするのに対し、石炭は分子量2,000以上の複合多環式芳香族系炭化水素であるとはいえ、各種の炭素または水素を含む化合物を合成する原料となることは石油と何ら変りない。一方わが国の鉱産資源の生産額の80%を占めるものは実に石炭であって比較的恵まれた資源である。したがって石炭の成分をなるべく完全にかつ有効に利用するために石炭を化学原料として価値の高い化学製品を製造又は合成する必要がある。従来の石炭乾留工業によっても一応コークス、ガス、粗軽油、コールター等が得られるが、石炭の65~70%はコークスとなり、わずかに5~10%しか得られないコールターが石炭化学工業の中心となっているにすぎない。さらにこれら粗軽油およびコールター中からは約419種にもおよぶ有機化合物が確認発見されているが、工業的にはわずか20種足らずの成分が単離利用されているにすぎず、コール

ターの主要分約80%はクレオソート油、ピッチなどの形で多数成分の混合体として利用されており、これらの工業的分離、利用は今後の研究にまところ極めて大なるものがある。したがってこれらとともに今後石炭の有効利用こそわれわれに課せられた大きな責務である。

このような情勢から石炭乾留、完全ガス化、直接水素添加、溶剤抽出、酸化など多くの領域にわたって新しい石炭化学の研究開発が行なわれているが、これらの中、特に興味深く思われる石炭の酸化と生成物の利用、ならびに直接水素添加について最近の研究業績の進歩のあとをひもといてみることにする。

II. 石炭の酸化によるベンゼンカルボン酸類の製造

石炭の低分子化の一つの手段として石炭の酸化、ならびに石炭の化学的構造に関する研究が行なわれた。たとえば Bone¹⁾ は石炭のアルカリ性過マンガン酸カリ酸化を行なって種々のベンゼンカルボン酸が生成することを認め、石炭の基本的構造はベンゼン核であることを明らかにして石炭化学の基礎をつくった。最近では石炭より石炭の本質を有効に利用して化学原料を得る一つの方法として石炭を酸化分解して工業的にベンゼンカルボン酸類を得ようとする研究が行なわれている。

石炭を酸化分解してベンゼンカルボン酸類を工業的に製造する方法としてはアルカリ水溶液中で酸素酸化を行なうアルカリ酸化法と硝酸による硝酸酸化法が研究されている。石炭の酸化に関しては多くの総説²⁾があり、わが国では樋口³⁾、安東⁴⁾らの総説がある。

1. 石炭のアルカリ酸素酸化 石炭をアルカリ水溶液中で酸化する方法については F. Fischer⁵⁾ らが 1919

* 九州工業大学工業化学科 (北九州市戸畑区中原)

年にカツ炭を炭酸ソーダ水溶液中で反応温度 200~250°C, 圧力 60 atm で空気酸化して, 水不溶酸 4.5%, 水可溶酸 43.1% を得, 水可溶酸中に酢酸, シュウ酸, および安息香酸, フタル酸などのベンゼンカルボン酸を確認している。米国においては Howard⁶⁾ らがカセイカリ水溶液中で 250°C, 24 hr, 酸素圧 9 atm で石炭を酸素酸化し芳香族酸を 38~39% (炭素収支) の収率で得ている。また彼ら⁷⁾ はカセイソーダ水溶液中でも石炭の酸化を行なっている。フランスでは Germain⁸⁾ らが石炭をカセイソーダ水溶液中, 酸素圧 85 kg/cm², 反応温度 260°C で酸化を行ない, ベンゼンカルボン酸類の収率, 組成などについて検討している。わが国でも神谷^{9), 10)} らが鹿町炭を用いてカセイソーダ, 炭酸ソーダなどのアルカリ水溶液中で石炭を酸素酸化し水可溶芳香族酸を約 60% 得ている。ベンゼンカルボン酸は水可溶芳香族酸中に約 40% 含まれ, その成分について分離確認が行なわれている。また芳香族カルボン酸類を酸化し, 石炭酸化におけるベンゼンカルボン酸の生成機構について考察されている¹¹⁾。

i. 酸化生成物の収率とアルカリ 石炭をカセイアルカリ水溶液中で酸素酸化を行なう場合は反応によって生成した有機酸を中和して安定化すると同時に, 多量に副生する炭酸ガスを中和して反応を円滑に進めようとするもので, かなり多量のカセイアルカリの添加を必要とする。したがってアルカリの種類, 添加量の反応におよぼす影響を検討することは重要である。

a. カセイソーダ Howard⁹⁾ らはカセイソーダを石炭の約 7 倍量使用して, 200~250°C で酸素酸化して詳細に検討している。

カセイカリをカセイソーダにかえると反応速度が低下することを認め, カセイソーダを用いたときの最適条件を次のように示している¹²⁾。

石炭に対するカセイソーダの添加量	3 倍
反 応 温 度	270°C
反 応 時 間	120 min
酸 素 圧	25 kg/cm ²

神谷⁹⁾ はカセイソーダの添加比 3~3.5 (石炭に対する重量比), 酸素初圧約 40 kg/cm², 反応温度 220~270°C でレキ青炭を酸化して, 未溶解炭, 水不溶酸, 水可溶芳香族酸およびシュウ酸の収量の変化の様子を検討している (図 1, 2 参照)。その結果によると石炭の酸化の経過はつぎのようである。

未溶解炭: 炭酸ガス転化率 30% で未溶解炭は約 10% となり石炭の約 90% がすでに酸化分解を受けて低分子化しており, 炭酸ガス転化率 50% では石炭の 98~99% が

図 1 水不溶酸の収率

○ アルカリ十分
⊗ アルカリ不足

図 2 芳香族酸の収率

○ アルカリ十分
⊗ アルカリ不足

酸化分解を受けている。

水不溶酸: 石炭の一次酸化分解で得られる水不溶酸の収率は炭酸ガス転化率 30% で約 35%, 50% で約 10% となり, 生成した水不溶酸はひきつづいて酸化分解を受けて低分子酸へ変化している。炭酸ガス転化率が 60~65% になると水不溶酸はほとんど酸化分解を受けてしま

っている。

水可溶芳香族酸：水不溶酸の酸化分解によって生成する水可溶芳香族酸の収率は炭酸ガス転化率30%で約53%，55～60%で61%に達したのち、さらに反応が進行するにしたがって水可溶芳香族酸は酸化分解を受け、収率が低下してくる。

シュウ酸：シュウ酸は炭酸ガス転化率 30～50% の間には約7%であったが、炭酸ガス転化率が50%をこえると14%の収率を示したのち急激に低下している。

カセイソーダの添加量が少なくなると炭酸ガスの転化率が同一でも水不溶酸の収率は大きく、水可溶芳香族酸およびシュウ酸の収率は低くなる傾向を示している。カセイソーダの添加量が少ないと、水不溶酸の酸化分解速度にくらべて、水可溶酸の酸化分解速度が速くなり、水可溶酸の収率が低下したものと考えられ、カセイソーダの量は生成した酸の酸化分解に大きく影響している。

b. 炭酸ソーダ、炭酸カリ 炭酸ソーダのような炭酸アルカリを使用する場合にも添加量が少ないと反応速度、酸化生成物の収率はともに低下するが、添加量を増加させると酸化速度は速くなり、酸化生成物の収率は増加してカセイアルカリを使用した場合と同等あるいはそれ以上の結果を得るようになる¹⁰⁾。また工業化における問題に関しても、低温における炭酸ソーダの溶解度の小さいことから回収はきわめて容易であり、反応装置の腐食も比較的小さいなどの有利な点が考えられる。なほ、炭酸ソーダを用いる場合には密閉状態で酸化を行なう方法と生成する炭酸ガスを排除しながら定圧下に酸化を行なう方法がある。

密閉状態で酸化反応を行なう場合は副生する炭酸ガスのため、反応溶液を酸化に最適なアルカリ性に保つには多量の炭酸ソーダを添加することが必要である。神谷¹⁰⁾はカセイソーダを用いた場合の水可溶芳香族酸の収率が最高になる反応条件(酸素初圧 25～30 kg/cm²，反応温度 250°Cにて90分あるいは反応温度 270°Cにて10分)で鹿町炭を炭酸ソーダ水溶液中で酸化して炭酸ソーダの添加量が石炭の6倍以上になるとカセイソーダを用いた場合の水可溶芳香族酸の収率と同様の収率で水可溶芳香族酸が得られることを報告している(図3，4参照)。

定圧下に酸素を導入し、生成する炭酸ガスを連続的に除去して酸化を行なうならば炭酸ソーダの添加量が少量でも反応溶液のアルカリ性をかなり高く保つことができるため反応は円滑に進行する¹³⁾。この方法で石炭を反応温度 270～2°C，反応時間 120 min で酸化したときの結果の一例を表1に示す。炭酸ソーダの添加量が無水無灰炭と同量の場合は水不溶酸の収率が高く、酸化分解速

図3 水不溶酸の収率と炭酸ソーダ添加比

図4 水可溶芳香族酸の収率と炭酸ソーダ添加比

表1

炭酸ソーダ添加量 (石炭重量に対して)	酸化生成物(無水無灰炭 wt%)	
	水不溶酸	水可溶芳香族酸
1 倍	8.2	48.9
2 倍	1.8	61.2
3 倍	1.4	58.7

度は遅いが、炭酸ソーダの添加量が石炭の2倍になると

水不溶酸 1.8%, 水可溶芳香族酸 61.2% となり, カセイソーダを 3 倍量使用した場合, あるいは密閉状態で炭酸ソーダを 6 倍量使用した場合と同量の水可溶芳香族酸を得ることが出来る。

炭酸カリ¹⁴⁾を用いると反応速度は炭酸ソーダを用いた場合と同様で, 3 倍量の炭酸カリを添加して水可溶芳香族酸の生成量は極大となる。水可溶芳香族酸の収率は 65% に達し, 炭酸ソーダの場合より幾分高い。

c. 水酸化カルシウム カセイソーダや炭酸ソーダのかわりに安価な水酸化カルシウムを使用できるかどうかという事は工業的に興味ある問題である。Fischer⁹⁾ らは水酸化カルシウムを用いて石炭を空気酸化しているが, 生成物の収量はきわめて低い。Howard⁶⁾ はカセイカリを使用して石炭を酸素酸化する場合, カセイカリの約 80% を水酸化カルシウムで代替できると述べている。水酸化カルシウムのみでは水溶液中アルカリ濃度が小さいなどのため石炭の酸化反応が円滑に進行しないものと考えられる。神谷¹⁵⁾も水酸化カルシウム 3.7 倍量を用いて酸素初圧 30 kg/cm², 260°C, 60 min の条件で石炭の酸化を試みているが反応はほとんど進行していない。

表 2

反応条件 260°C-60 min.

中性塩の添加比 NaCl 1.5, Na₂SO₄ 1.8

アルカリ			生成物 (wt%)		
Na ₂ CO ₃ 添加比	中性塩の種類	Ca(OH) ₂ 添加比	水可溶芳香族酸	水不溶酸	未溶解炭
0	—	3.7	1.8	—	—
"	NaCl	"	4.8	—	—
"	Na ₂ SO ₄	"	38.0	1.3	28.3
0.25	—	"	14.0	—	—
"	NaCl	"	41.7	8.6	14.6
0.5	—	"	43.3	14.5	11.1
"	NaCl	"	49.6	5.6	10.6
"	Na ₂ SO ₄	"	48.6	2.3	10.2

表 3

炭種			酸化条件			生成物収率(%)	
			温度	時間	圧力	水不溶酸	水可溶芳香族酸
	C%	H%	°C	min	kg/cm ²		
鹿 町	87.3	5.1	270	120	70	3.9	60.8
鹿 町	87.3	5.1	250	"	60	25.3	51.6
夕 張	84.0	6.3	"	"	"	0.8	46.4
美 唄	77.8	5.2	"	"	"	<0.1	37.4
中山亜炭	59.8	5.7	"	"	"	<0.1	24.5
夕 張	84.0	6.3	260	60	65	5.5	53.6

図 5 酸化生成物の収率と水酸化カルシウム炭酸ソーダ

○ 水可溶芳香族酸
× 水不溶酸
△ シュウ酸
□ 未溶解炭

d. 水酸化カルシウムと炭酸ソーダの混合 水酸化カルシウムと炭酸ソーダを添加して石炭を酸素酸化すると良好な結果を得る¹⁵⁾。水酸化カルシウムの添加量 3.7 倍量, 炭酸ソーダの添加量 1 倍量で, 水可溶芳香族酸の収率は約 60% に達し, 炭酸ソーダを 3 倍量添加した場合と同様の収率を得ることができる。炭酸ソーダの添加量が増すにしたがって反応速度は速くなる (図 5 参照)。

e. 中性塩の効果 アルカリに塩化ナトリウム, 硫酸ナトリウムなどの中性塩を添加して酸化した場合中性塩の効果が認められている¹⁵⁾ (表 2 参照)。

ii. 酸化生成物の収率と炭種, 前処理

a. 炭種 炭化度の高い石炭ほど反応性は低下するが, 芳香族酸の収率は増加する⁷⁾。神谷¹¹⁾も種々の石炭をアルカリ酸素酸化して鹿町炭で好結果を得ている (表 3 参照)。

b. 空気酸化前処理 石炭の酸化に

先だち石炭に何らかの前処理を行なって酸化反応に適した石炭とし、これを酸化することは炭種が生成物の収率に影響することから、石炭の酸化生成物の収率を向上させるに有効な手段と考えられる。たとえば石炭を空気

図 6

○ 220°C, 120 min. 気相空酸化
● 250°C, 120 min. 気相空酸化
⊗ 300°C, 120 min. 気相空酸化
実線は原炭の場合

図 7

○ 220°C, 120 min. 気相空酸化
⊙ 240°C, 30 min. 気相空酸化
● 250°C, 120 min. 気相空酸化
⊗ 300°C, 120 min. 気相空酸化
実線は原炭の場合

酸化してから液相酸化を行なうと反応速度がいちじるしく増加すること¹⁷⁻¹⁹⁾が知られている。神谷²⁰⁾は石炭を流動層反応装置で 200, 250, 300°C でそれぞれ 120 min 空気酸化前処理を行ない、カセイソーダ水溶液中で 230~270°C, 10~120 min の反応条件で酸化を行ない、未処理炭に比べて前処理した石炭の水可溶芳香族酸の収率は増加している (図 6, 7)。

c. 低炭化度炭の乾留前処理 石炭を酸化して芳香族カルボン酸類を好収率で得るには比較的炭化度の進んでいるレキ青炭が最も適しているが、炭化度の低い石炭を原料とする場合は乾留などの前処理を行なって炭化度を高めたいうで酸化を行なうことが適当と考えられる。神谷²¹⁾は低炭化度の石炭を乾留したのち、アルカリ酸素酸化を行なって乾留条件と酸化生成物の収率の関係を検討している。その結果によると 550~780°C にて低度の乾留を行なった石炭 (C% = 80~91%) をカセイソーダあるいは炭酸ソーダ水溶液中で酸素初圧 30 kg/cm² で酸化を行ない、反応温度 250~260°C で水可溶芳香族酸を約 55% の収率で得ている。乾留温度が高くなると石炭の酸化反応性が減退し酸化反応後に有機残留物量が増加してくる (図 8 参照)。

図 8

○ 水可溶芳香族酸
□ 有機質残留物
× シュウ酸
△ 炭酸ガス転化率

iii. 水不溶酸, 水可溶芳香族酸の性質, 組成

a. 水不溶酸の性質 水不溶酸は石炭の一次酸化生成物でアルカリ可溶、水に不溶のかなり高分子量の酸である。水不溶酸の性質は石炭の酸化条件によって異なり、酸化反応が進行するにつれて水不溶酸の中和当量が減少する傾向がみられ、バリウム塩可溶分が増加する²²⁾。色調もまた黒カッ色から黄カッ色となり、母核構造の縮少したことを示している。

水不溶酸はさらに酸化分解を受けて水可溶芳香族酸を

生成する。たとえば水不溶酸を 10% カセイソーダ水溶液中で、酸素初圧 23 kg/cm², 260°C にて 60 min 酸化して、水可溶芳香族酸を 49%, シュウ酸を 5.6% の収率で得ている²²⁾。

b. 水可溶芳香族酸の性質, 組成 水可溶芳香族酸は水不溶酸の酸化分解により生成する水可溶, メチルエチルケトン可溶の酸で, 一例⁹⁾をあげると表 4 のような性質のものである。

表 4

カルボキシ基当量	89
フェノール基当量	1,500
C%	54.2
H%	4.2
分子 量	230
メトキレ基数	0.3

石炭を酸化して約 60% の収率で得られる水可溶芳香族酸は 30~40% のベンゼンカルボン酸を含み, 他はほとんどが芳香族カルボン酸である。ベンゼンカルボン酸の無水無灰炭に対する収率はカセイソーダの場合は 16~20%²³⁾, 炭酸ソーダの場合 26%²⁴⁾で, 炭酸ソーダの方がすぐれている。ベンゼンカルボン酸の主なものはベンゼントリカルボン酸とベンゼンテトラカルボン酸である。ベンゼンジカルボン酸の含有量が小さいのは, 後述するようにベンゼンジカルボン酸は酸化条件において不安定で分解するためと考えられる。ベンゼンカルボン酸の

表 5

アルカリ=カセイソーダ

ベンゼンカルボン酸	組 成 (wt%) (水可溶芳香族酸に対して)
ベンゼンジカルボン酸	8.3
フタル酸	6.3
イソフタル酸	1.4
テレフタル酸	0.6
ベンゼントリカルボン酸	14.4
トリメリット酸	~9.4
ヘミメリット酸	~3.6
トリメシン酸	~1.4
ベンゼンテトラカルボン酸	7.8
ピロメリット酸	(大部分)
メロフェン酸	(一部分)
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	1.0
ナフタリントリカルボン酸	2.6
合 計	35.3

うちジ-, トリ-, テトラカルボン酸の比率はカセイソーダの場合は 1:1.5~1.7:1~0.9, 炭酸ソーダの場合は 1:2:2 となり, 炭酸ソーダの場合は硝酸酸化の場合¹⁹⁾と一致している (表 5, 6 参照)。

表 6

アルカリ=炭酸ソーダ

ベンゼンカルボン酸	組 成 (wt%) (水可溶芳香族酸に対して)
ベンゼンジカルボン酸	6.9
フタル酸	5.7
イソフタル酸	1.1
テレフタル酸	0.1
ベンゼントリカルボン酸	16.2
トリメリット酸	11.2
ヘミメリット酸	5.0
ベンゼンテトラカルボン酸	18.3
ベンゼンペンタカルボン酸	2.9
ベンゼンヘキサカルボン酸	0.3
合 計	44.6

ベンゼンカルボン酸の酸化反応に対する安定性は石炭酸化によって得られるベンゼンカルボン酸の収率およびその組成に関係してくる。神谷¹¹⁾らはベンゼンカルボン酸を石炭酸化条件で酸化してベンゼンカルボン酸の安定性を検討している (表 7 参照)。それによると フタル酸

表 7

カルボン酸	アルカリ	未反応酸(%)
フタル酸	NaOH	86.2
フタル酸	Na ₂ CO ₃	47.3
イソフタル酸	〃	48.3
テレフタル酸	〃	49.3
ベンゼントリカルボン酸 ⁽¹⁾	〃	82.8
ベンゼンテトラカルボン酸 ⁽²⁾	〃	71.4
コハク酸	〃	6.5

(1) トリメリット酸とヘミメリット酸の混合物

(2) プレニット酸とピロメリット酸の混合物

は水酸化ナトリウム水溶液中では比較的安定であるが炭酸ナトリウム水溶液中ではかなり分解する。これに対してベンゼントリカルボン酸およびベンゼンテトラカルボン酸類は炭酸ナトリウム水溶液中でも比較的安定であるが, コハク酸のような脂肪族酸は容易に酸化分解を受けようである。

Germain⁸⁾らは石炭のアルカリ酸素酸化によって得られたベンゼンカルボン酸類をさらに石炭と同一の反応条件のもとに反応させてベンゼンカルボン酸類の酸化反応

時における安定性を検討している。それによるとベンゼンカルボン酸類の酸化反応時における分解はかなり激しいものであり、かなり多量のベンゼンカルボン酸が炭酸ガス、シュウ酸に分解している。したがって石炭の酸化によりベンゼンカルボン酸を好収率で得るには反応条件の選択、特に反応時間について十分注意する必要がある。

iv. 酸化生成物の変成 石炭の酸化生成物は複雑な混合物でその成分に分離することは困難である。石炭の酸化生成物の有効な利用を考えるうえにも生成物中の成分の数は少なく、容易に単離できることが望ましい。このために酸化生成物を脱炭酸などの処理を行なって変成することが試みられている。

a. 脱炭酸 酸化生成物を一部脱炭酸してより簡単な組成にして生成物を取り出す試みがなされた²⁵⁾。酸化生成物を硫酸銅を添加して 300~330°C に 30~60 min 加熱して脱炭酸処理を行なうと水可溶芳香族酸の収率は減少して 10~13% となり、水不溶酸は増加して 30% 近くに達する。同様な結果は硫酸銅を添加せず 330°C に 30 min 保っても得られる。また、酸化前に硫酸銅を添加しておいて、酸化後 300°C にて 30 min 間脱炭酸処理を

行なっても得られる (表 8 参照)。

脱炭酸生成物の水不溶酸、水可溶芳香族酸の組成は表 9 のように推定されている²⁶⁾。

b. 水可溶芳香族酸塩の熱処理 石炭の酸化によって得られる水可溶芳香族酸は約 40% がベンゼンカルボン酸で、その主成分はベンゼントリおよびテトラカルボン酸である。この水可溶芳香族酸にヘンケル法を適用して水可溶芳香族酸のカリウム塩を 400~450°C に加熱してベンゼンカルボン酸をテレフタル酸に変成して取り出そうとする試みがなされた²⁷⁾。その結果、反応温度および時間は 400~430°C, 1~4 hr が適当であり、カリウム塩の場合はテレフタル酸への転位反応が加わるため、テレフタル酸のイソフタル酸に対する比率は大きくなるがナトリウム塩の場合は脱炭反応のみが考えられ、テレフタル酸のイソフタル酸に対する比率は 1:2 で一定であり、安息香酸の収率が増加する。水可溶芳香族酸は 1 分子あたり平均 3.2 のカルボキシル基を有しているが、これの中和率が高い程テレフタル酸とイソフタル酸の収率は高くなっており、ベンゼンジカルボン酸の収率は水可溶芳香族酸に対して 22~24% で、テレフタル酸の最高収率は水可溶芳香族酸に対して約 20% を得ている (表 10 参照)。

表 8

脱炭酸条件			生成物 (%)	
温度 (°C)	時間 (min)	CuSO ₄ ·5H ₂ O 添加量 (%)	水不溶酸	水可溶芳香族酸
300	30	—	4.5	55.0
328	30	—	30.1	12.8
300	30	0.3	8.0	
300	30	3.0	27.8	
300	30	30.0	27.0	9.0

表 9

生成物	収率 (無水灰炭基準 wt%)
水不溶酸	30
テレフタル酸	3.5
イソフタル酸	6.3
2~3 環を有する芳香族カルボン酸	~ 5
高分子量酸	~ 2
その他極性の強い化合物	~ 13
水可溶芳香族酸	14
安息香酸	2.8
フタル酸	3.1
トリメシン酸	1.2
その他極性の強い化合物	~ 7

表 10

アルカリの種類	K	K	Na
中和率	2/3.2	1	2/3.2
CdCl ₂ 添加率 (%)	0.1	0.1	0
反応温度 (°C)	430	430	400
反応時間 (hr)	1	4	3
生成物 (%)			
水不溶酸	32.7	53	33.4
水可溶芳香族酸			28.3
イソフタル酸	5.7	3.9	9.1
テレフタル酸	14.9	19.6	4.5
フタル酸	1.2	—	3.3
安息香酸	0.1	—	3.0

2. 石炭の硝酸酸化 石炭を工業的に酸化してベンゼンカルボン酸を製造する方法としてアルカリ酸素酸化とともに硝酸酸化がある。硝酸酸化の場合はアルカリ酸素酸化と異なりニトロ化合物が副生してくるが、ベンゼンカルボン酸の収率、組成はアルカリ酸素酸化の場合とほぼ同様である。硝酸酸化には常圧で還流下に加熱する方法、加圧下に加熱する方法、酸素と共存させて酸化する方法などがある。

i. 還流法 希硝酸で還流下に石炭を酸化するには長

時間加熱することが必要で, Howard²⁸⁾

らは 1N の硝酸で還流下に加熱してフミン酸, 水可溶酸の収率を検討している。それによると フミン酸は 2 日後に 78% の収率となり, 水可溶酸は 32 日に 33~34% の収率に達している。水可溶酸のなかにベンゼンペンタカルボン酸およびメリット酸を確認している。

石炭を硝酸で還流下に加熱すると暗カッ色の硝酸不溶フミン酸を生成するが, さらに酸化を続けると硝酸可溶のフミン酸となり, ついで水可溶酸を生成する。

石炭に対する硝酸の作用に関して Tadzhi²⁹⁾ は 12N-硝酸で 65~70°C にて 10~15 min 間石炭を処理し, 硝酸による石炭分解を 25~30% 過酸化水素処理の場合と比較して, 硝酸による初期の石炭分解は石炭中のエステル結合の加水分解によりカルボキシル基を生成することから始まることを推論している。また Kinney³⁰⁾ かも石炭を 10~15°C の低温で硝酸処理して石炭の重量増加を認め, 低温においては酸化反応はほとんど進行せず, もっぱら硝酸の付加あるいはフェニールエーテル結合などの切断, ニトロフェノール類の生成反応がおこっているものと考えている。反応温度が 70~100°C に至ると石炭の分解がおこりカルボキシル基をもった硝酸不溶, アルカリ可溶のフミン酸を生成してくる。そして反応温度が 100°C をこえると少量ながら硝酸可溶フミン酸とともに水可溶酸および炭酸ガスを生成しはじめるということをのべている。フミン酸の収率は 110°C にて 15 min 反応させたとき 77.5% の石炭中の炭素が硝酸不溶フミン酸となり, 1.3% の炭素が硝酸可溶フミン酸となり, 合計 78.8% の炭素収率でフミン酸が得られている。

Grossinsky¹⁷⁾ は濃硝酸を用いて還流下に加熱して石炭を酸化している。その結果によると生成する酸の約 40% がベンゼンカルボン酸である。濃硝酸 (33%) を用いて 110°C にて 48 hr 還流下に加熱して得た酸可溶性生成物の組成を表 11 に示す。

硝酸不溶のフミン酸をさらに濃硝酸と還流下に加熱すると硝酸可溶フミン酸, 水可溶酸を生成する³⁰⁾。

すなわち, 酸化が進行するにつれて硝酸不溶フミン酸は減少し, 3 hr 後には約 7% となり, 硝酸可溶フミン酸および水可溶物となる。硝酸可溶フミン酸は炭素%が 57.5% でほぼ一定であり, 一般に石炭を酸化して得られ

表 11

生 成 物	組 成 (%)	備 考
脂 肪 族 酸	11.1	コハク酸・アジピン酸
ベンゼンジカルボン酸	6.8	フ タ ル 酸
ベンゼントリカルボン酸	18.8	トリメリット酸・ヘミメリット酸
ベンゼンテトラカルボン酸	10.3	ピロメリット酸・メロファン酸
ベンゼンペンタカルボン酸	3.4	
ピ ク リ ン 酸	20.5	
その他カルボン酸類混合物	29.1	

表 12

生 成 物	組 成 (%)	備 考
脂 肪 族 酸	6.5	コハク酸・グルタル酸・アジピン酸
ベンゼンジカルボン酸	3.5	フタル酸・イソフタル酸・テレフタル酸
ベンゼントリカルボン酸	8.0	トリメリット酸・ヘミメリット酸
ベンゼンテトラカルボン酸	7.0	ピロメリット酸・メロファン酸
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	2.0	
ナフタリンカルボン酸・フエ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	

るフミン酸と同様のものと思われる。なお硝酸可溶フミン酸が水可溶物に酸化分解されるとき約 20% の炭酸ガスの発生をもともなっている。

ii. 加圧法 5 atm 程度の圧力下に 150~160°C に保って石炭を硝酸酸化するものである³²⁾。

Benning¹⁸⁾ は 15~35% 硝酸を用いて 5 atm の加圧下で 150~160°C に 2 hr 保って石炭を酸化し, 酸可溶酸を 60~75% 収率で得ている。この酸化生成物の組成を表 12 に示す。

石炭を硝酸 ($d=1.15$) で 4 atm の加圧下に連続的に硝酸溶液を抜きだし, 新しい硝酸を加えながら酸化する方法³³⁾もある。

コークスを用いれば 33% 硝酸を用いて 10 atm の加圧下に反応温度 150°C で 4 hr 反応させて 30% の収率でメリット酸が得られる³⁴⁾。メリット酸はまたコークスを 67% 硝酸で 48 hr 還流下に加熱し, 得られる粗生成物をアルカリ処理し, メチルエチルケトン抽出してアンモニウム塩として取り出す方法³⁵⁾もある。

iii. 酸素加圧法 石炭を硝酸で酸化するとき酸素を共存させると硝酸量を減少出来ることが知られ²⁸⁾, 石炭を硝酸で還流下に酸化する場合にも空気を導入しながら行なう方法³⁶⁾が考えられている。

Howard¹²⁾ は石炭の硝酸酸化を酸素加圧下で行ない,

硝酸濃度, 反応温度, 反応時間, 酸素圧の効果について検討している。石炭を硝酸で還流下に酸化する場合濃硝酸(16 mol/l)を用いると石炭の酸化速度はかなり速くなるが, 硝酸濃度が低い場合は酸素加圧下 (400 lb/in²) においても反応温度 110°C においては石炭の酸化速度は非常に遅い。しかし反応温度を 190°C に上昇すると硝酸濃度 1~2 mol/l にて目的とする水可溶物の収率は極大を示し, 酸化速度も速くなる (図 9 参照)。このように反

図 9
(反応条件 190°C-24 hr)

○…炭酸ガス
△…水不溶酸
□…水可溶酸

応温度を上昇すると硝酸濃度の効果を補って酸化速度は速くなる。しかし目的とする水可溶物の得量は反応条件が過激となると酸化がさらに進行するため減少し, 極大値を示すようになる。

硝酸濃度 4.5 mol/l で 4 hr 石炭を酸化するとき反応温度 170~185°C にて水可溶物の収率は極大となり, これより高温では生成した水可溶物の酸化反応が相対的に速くなると考えられる。また反応時間も 4~8 hr が最適であり, 以後は水可溶物の収率は減少する。

目的とする水可溶物の収率は約 40% で, その平均分子量は 245, 酸当量 94 であり, 平均してベンゼン核に結合しているカルボキシル基数は 2.6 である。アルカリ酸素酸化による水可溶酸と比較するとベンゼン核に結合しているカルボキシル基の数は幾分少ない (表 13 参照)。

アルカリ酸素酸化においては多量のアルカリ (石炭量の約 3 倍) を必要とし, 270°C, 1,000 lb/in² の高温, 高圧を必要とする。また後処理においてはアルカリ中和のため多量の酸を必要とする。これに対して硝酸酸化によ

表 13

	硝 酸 酸 化	アルカリ酸素酸化
元 素 組 成 (%)		
C	47.21	54.3
H	3.55	2.9
N	4.43	0.1
S		0.4
O	44.81	42.3
分 子 量	245	265
カルボキシル基当量	94	83
カルボキシル基数	2.6	3.2

る方法ではそれ程の高温, 高圧を必要としない。しかしながら硝酸の回収, 装置の腐食の問題がある。また生成物中より窒素含有物の分離も問題となる。

iv. 石炭の前処理 Grossinsky¹⁷⁾ は還流法による石炭の硝酸酸化に先だち, 空気酸化前処理を行なうと酸化速度が速くなることを認めている。

酸素やイオウの含有量の多い石炭³⁷⁾や揮発分の多い石炭³⁸⁾を前処理としてたとえば 230°C で 25 hr 空気酸化したのち, 硝酸酸化してベンゼンカルボン酸を好収率で得ている。前処理として石炭を空気酸化して良好な結果を得るのは 230°C 前後で石炭中の -CH₂- を含む系が酸化されることによるものと考えられている³⁹⁾。

Jüttner¹⁹⁾ は石炭を硝酸で加圧下に酸化するとき前処理としてあらかじめ空気酸化を 230°C で 24 hr 行なったときの効果を検討している。それによると, 空気酸化を前処理として行なうと生成酸中の高分子量酸の収率は減少し, ベンゼンカルボン酸, ピクリン酸の収率は増加する。

空気酸化前処理の他に 180°C で 1 hr 硫酸で処理する方法⁴⁰⁾もある。

III. 酸化生成物の分離

酸化生成物より各成分を分離するにはメチルエステルにして減圧蒸留する方法^{1, 23, 13, 17, 46)}が比較的容易であり, クロマトグラフィー^{8, 18, 52, 53)}, 向流分配抽出²⁴⁾などを組合せて分離, 確認されている。その他酸化生成物よりベンゼンカルボン酸を分離するためには硫酸処理^{45, 19, 44)}して他の不安定成分を重合させて除去したり, 水溶液の加熱^{43, 42, 41, 19)}, 有機溶剤による抽出⁴⁷⁾などの方法もある。水可溶酸からエーテル・ペンタン^{9, 48)}, アセトン・ベンゼン⁴⁸⁾, メチルエチルケトン・四塩化炭素⁴⁹⁾などの溶剤を用いて再沈殿法による分離や水溶液の pH を変えて抽出する方法⁴⁹⁾も試みられた。酸化生成物中のフタル酸な

どに昇黴性物質は昇華法^{7,50,51)}によって分離、確認することもでき、バリウム塩などの溶解性の相異を利用^{13,23,48)}して分離、確認することもできる。

IV. 石炭の酸化によらないベンゼンポリカルボン酸類の合成

上記のベンゼンカルボン酸は石炭の酸化以外にたとえばアルキルベンゼン、クロルメチル化アルキルベンゼンなどの酸化によっても容易に合成することができる。筆者^{54,55,56)}らもヘミリット酸をアセナフテンの酸化による方法、メタキシレンのクロルメチル化物の酸化による方法、トリメシン酸をメシチレンの酸化による方法、ピロメリット酸をメタキシレンのジクロルメチル化物の酸化による方法、ベンゼンペンタカルボン酸はメシチレンのジクロルメチル化物の酸化による方法などによって合成した。

V. 石炭酸化生成物の利用

石炭をアルカリ酸素酸化すると水可溶芳香族酸がほぼ60%の収率で得られる。水可溶芳香族酸の約40%はベンゼンカルボン酸類であり、その主成分はベンゼントリカルボン酸およびベンゼンテトラカルボン酸であるが12種類のベンゼンポリカルボン酸のほとんどすべてが存在する。他の酸もほとんど芳香族酸である。石炭を硝酸酸化を行なってもほぼ同様の組成の酸化生成物を得る。これら石炭の酸化生成物の用途を開発することは重要なことであり、またいろいろな面で興味ある用途が開発されている。Dow Chemical Co. では石炭のアルカリ酸素酸化にて得られる水可溶芳香族酸を coal acid と称してその用途開発につとめている。coal acid は平均分子量270, 当量82の芳香族酸で一分子当り平均3.3個のカルボキシル基をもつもので主としてベンゼンポリカルボン酸よりなる。このような性質をもつ水可芳香族酸はしたがって多官能基性であり、多価アルコール、エポキシ化合物、ポリアミンなどと反応して樹脂化させることができる。

その他ベンゼンポリカルボン酸を原料にして脱炭酸、熱転位を行なってテレフタル酸を得る方法などがある。

1. 安息香酸 安息香酸は従来はナトリウム塩が食品保存剤、抗カビ剤として使用されるほか、可塑剤、医薬用いられていた。また製法も塩化ベンゾイルの加水分解、フタル酸の脱炭酸によっていた。現在は安息香酸から Dow 法⁵⁷⁾によるフェノール製造、Snia 法⁵⁸⁾によるカプラクタムの製造、

ヘンケル法⁵⁹⁾によるテレフタル酸の製造などの安息香酸用途が開発されている。

i. 安息香酸からフェノールの合成 安息香酸よりフェノールを合成する方法⁵⁷⁾は Dow Chemical 社と California Research Co. により開発されたもので安息香酸、安息香酸銅、酸化マグネシウムの混合物に約230°Cで空気と水蒸気をふき込んで反応させ、生成フェノールを留出させるものであり、収率約80%である。この反応は Kaeding⁶⁰⁾ らによるとつぎのように進むものと考えられている。

Schoo⁶¹⁾ は C¹⁴ を用いて -OH 基は -COOH 基に対して o-位に導入されることを証明した。また加藤⁶²⁾ らはつぎのような機構を推定している。

ii. 安息香酸から ε-カプロラクタムの合成 安息香酸からカプロラテタムを合成する Snia 法⁵⁸⁾は最近話題

となった。

この方法はヘキサヒドロ安息香酸からカプロラクタムへは一段で行なうものであり、カプロラクタムの収率は90%程度である。またこの方法はヘキサヒドロ安息香酸以外に

などを原料としてもニトロシル硫酸と反応してカプロラクタムを得ることができる。たとえばつぎの過程によるとカプロラクタムと同時にテレフタル酸も得られる。

iii. 安息香酸からテレフタル酸の合成 安息香酸よりテレフタル酸を得る合成法⁵⁹⁾は第2ヘンケル法とも呼ばれ、炭酸カリ、Cd系触媒などの存在下に安息香酸カリを炭酸ガス加圧下で400~450°Cに約6時間反応させるもので収率は約90%である。

iv. 安息香酸よりフェノールとテレフタル酸の同時合成 野口⁶³⁾らはつぎの反応を行なってフェノールとテレフタル酸の同時合成を行なっている。すなわちp-メチルベンゾフェノン(4-methylbenzophenone)を酸化してp-カルボキシベンゾフェノン(4-carboxybenzophenone)としたのち過酸によってテレフタル酸モノフェニルエステルとし、加水分解してフェノールとテレフタル酸を同時に合成しようとするものである。

2. ベンゼンジカルボン酸 無水フタル酸はナフタリンの接触気相酸化で合成されてきたが、ナフタリンの供給不足、フタル酸の需要の急増などのためo-キシレンの酸化による無水フタル酸の製造が始められている。用途としてはアルキッド樹脂塗料、可塑剤、ヘンケル法によるテレフタル酸合成原料、染料その他などがあり、最近ではジアリルフタレート樹脂などの用途も開発されている。

フタル酸よりテレフタル酸の合成はヘンケル法⁵⁹⁾として知られているものでフタル酸ジカリウム塩をCdIのような触媒を用いて炭酸ガス加圧下に350~450°Cに加熱するもので、この方法で得られるテレフタル酸の純度がp-キシレンの酸化によるものより一般に良好であるといわれており、わが国で工業化されている。

テレフタル酸はp-キシレンの酸化、フタル酸、安息香酸のヘンケル法による熱転位などで製造されている。テレフタル酸はほとんど大部分がポリエステル繊維に使用され、その他にフィルムとしてあるいは電線用絶縁塗料にも使用されている。

3. ベンゼンポリカルボン酸 石炭を酸化して得られるベンゼンカルボン酸の主成分はトリカルボン酸およびテトラカルボン酸であり、これらの分離が困難であることから主として混合物としての用途が開発されている。これらの用途としては酸混合物としてコーティングに、エステル化してポリエステル樹脂としてあるいは脱炭酸などを行なって需要の多いベンゼンジカルボン酸の合成などが研究されている。

i. 酸混合物の利用 水可溶酸 (coal acid) を warp size として使用出来ることが報告されている^{64,65)}。これは縦糸をコーティングして保護し、使用後は容易に除去できることが必要であるが、coal acid が水溶性のため

エチレングリコール (30.6部) を加熱してポリエステルを製造するもの⁸⁰⁾で、生成したポリエステルはカルボキシル基をもっており、トリメシンの代りにピロメリット酸なども使用できる。

ベンゼンポリカルボン酸にエポキシ化物を反応させて樹脂化する例も多い。たとえばトリメリット酸無水物にプロピレンオキシドのようなモノ-1,2-エポキシ化物を少量のピリジンの存在下に室温で反応させて白色固体の中間体を得、これを不飽和脂肪酸と 160~230°C に 5 hr 加熱して樹脂化させるもので⁸¹⁾、生成樹脂は室温で風乾すると硬いフィルムを形成する。また coal acid を用いて改質アルキッド樹脂を合成している。たとえば coal acid を 1,2-ブチレンオキシド、アミノ油およびキシレンを加えて加熱し、240°C に 1.5 hr 保って反応させるもの⁸²⁾で、これを 60% キシレン溶液として用いる。この樹脂から得られたフィルムは黄カッ色で硬度は良好である。同様に coal acid を原料にしたアルキッド樹脂の製造に coal acid をクロル化して樹脂化するもの⁸³⁾がある。coal acid の 10~20% 水溶液に 60°C で塩素ガスを導入してクロル化すると塩素約 35% を含んだ coal acid が得られる。クロル化 coal acid とエチレンオキシドの重合によって得られた低重合度のポリエチレングリコールと脂肪酸を樹脂化するものである。無水フタル酸のかわりにトリメリット酸を用いてアルキッド樹脂が合成されその性質などが検討されている⁸⁴⁾。また酸無水物とエポキシ化合物を反応させて樹脂化するさいにピロメリット酸のような多官能基 (COOH 基や OH 基を 3 個以上有するもの) をもったものを添加し、これを核として網状構造をもった熱硬化性ポリエステル樹脂を製造しようとする特許⁸⁵⁾もある。

ピロメリット酸と芳香族ジアミンと縮合させ、耐熱性、耐候性のポリイミド型樹脂が合成されている。中間のポリアミド縮合物はジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの極性溶媒に可溶のためフィルム、コーティングに使用することもでき、加熱によって不溶性のポリイミドとなるものである。

その他 coal acid と尿素、モノメチル、ジメチル尿素等の尿素誘導体との反応生成物⁸⁶⁾は熱硬化性があり、一方ヘキサメチレトラミンやポリアミンとともに 175~315°C に反応させて、接着剤やバインダーとして使用したり、また coal acid をグリセロール、エタノールアミンと反応させて接着剤をつくる⁸⁷⁾こともできる。coal acid をカセイソーダ (50% 水溶液) で pH 4~7 に調製して反応温度 20~60°C にてクロル化あるいはブロム化して得られるハロゲン化 coal acid (平均分子量 300, カ

ルボキシル基当量約 100, ハロゲン含量 12~30%) が抗カビ性を有することが見出されている⁸⁸⁾。

iii. ベンゼンポリカルボン酸類の熱変化 石炭の酸化生成物が多種類の成分からなり、おのおのを分離することが困難であることから酸化生成物のカリウム塩にヘンケル法を適用して、酸化生成物を簡単な分離し易い成分に変成する試みが行なわれている。筆者の研究室においても、これらベンゼンポリカルボン酸類の利用としてテレフタル酸の合成ならびに関連事項について検討しているが、たとえば安息香酸カリウム塩およびトリメシン塩をヨウ化カドミウムの存在下にガスクロマトグラフに直結した反応管内でヘリウムガス気流中、一定温度で加熱せしめた結果、炭酸ガス、ベンゼンが多量に発生することを確認し、さらにその経時的変化ならびにヨウ化カドミウムはカルボキシル基の脱炭酸に大いに関与していることを明らかにした⁸⁴⁾。一方、ベンゼンポリカルボン酸類のポリカリウム塩を単独にたとえばヘミメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸などのポリカリウム塩について、あるいは安息香酸カリウム塩との混合、たとえばヘミメリット酸⁸⁹⁾またはベンゼンペンタカルボン酸⁹⁰⁾のポリカリウム塩などとの混合物に触媒としてヨウ化カドミウムを加え、炭酸ガス圧下に一定時間、一定温度で加熱し、生成物について検討した結果、ベンゼンポリカルボン酸単独加熱の場合には容易にテレフタル酸が生成していることを認めた。さらに安息香酸との混合加熱の場合にも容易にテレフタル酸の生成は認められるが、そのおのおのを単独に加熱した場合の生成テレフタル酸の収量の和よりもさらに多くのテレフタル酸が生成していることから混合加熱の場合には同一カルボン酸内の反応のみにとどまらず異種カルボン酸間の反応もテレフタル酸生成に関与していることを認めた。

VI. 結 語

石炭の基本構造がベンゼン核であるという石炭の特質を有効に活用し、石炭より化学製品を得ようとする石炭化学の一分野で試験段階にある石炭の酸化についてベンゼンカルボン酸の製造およびその利用を中心に概観した。アルカリ酸素酸化法、硝酸酸化法ともにそれぞれの特色を有するがアルカリ使用量、装置の腐食など解決すべき問題も多い。また酸化生成物の組成は複雑でおのおのの成分に分離困難な点も酸化生成物の利用に関して問題となる。しかしこの分野は石炭化学の一つの新しい方向を示したものであり、大いに期待される分野である。

(昭和 38 年 9 月 3 日受理)

文 献

- 1) W. A. Bone, et al., *Proc. Roy. Soc.* **A 110** 537 (1926), **A 127** 480 (1930)
- 2) H. Strache, R. Lant, *Kohlen-Chemie* 289 (1924); O. Horn, *Abhandl. & Kohle.* **8** 339 (1928); D. H. Bangham, *Progress. in Coal Science* 267 (1950) Interscience; H. C. Howard, *Chemistry of Coal Utilization*, vol. 1 (1945) John Wiley; D. W. Kreveln, J. Schuyer., *Coal Science* p. 203 (1957), Elsevier.
- 3) 樋口, 有合化 **11** 180 (1953)
- 4) 安東, 神谷, 有合化 **17** 109 (1959)
- 5) F. Fischer, H. Schrader, *Abhandl. & Kohle.* **4** 342 (1919) **5** 160, 235, 267 (1922)
- 6) H. C. Howard, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **61** 2398 (1939)
- 7) H. C. Howard, et al., *Ind. Eng. Chem.* **44** 2784 (1952)
- 8) J. E. Germain, et al., *Bull. Soc. Chim. France* **1962** 779
- 9) 神谷, 工化 **59** 197 (1956)
- 10) 神谷, 工化 **61** 197 (1958)
- 11) 神谷, 工化 **63** 752 (1960)
- 12) H. C. Howard, et al., *Ind. Eng. Chem.* **44** 1409 (1952)
- 13) 神谷, 工化 **62** 106 (1959)
- 14) 神谷, 中野, 工化 **62** 1571 (1959)
- 15) 神谷, 工化 **61** 337 (1958)
- 16) H. C. Howard, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **73** 3873 (1951)
- 17) O. Grosskinsky, *Glückauf.* **88** 376 (1952)
- 18) A. Benning, *Brennstoff-Chem.* **36** 38 (1955)
- 19) B. Jüttner, *Brennstoff-Chem.* **37** 80 (1956)
- 20) 神谷, 工化 **60** 246 (1957)
- 21) 神谷, 工化 **65** 382 (1962)
- 22) 神谷, 工化 **61** 1593 (1958)
- 23) 神谷, 工化 **61** 1169 (1958)
- 24) 神谷, 工化 **64** 2165 (1961)
- 25) 神谷, 工化 **61** 1596 (1958)
- 26) 神谷, 工化 **62** 1563 (1959)
- 27) 神谷, 工化 **62** 1567 (1959)
- 28) H. C. Howard, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **57** 2322 (1935)
- 29) A. T. Tadzhiev, *Uzbek. Khim. Zhur.* **1961** No. 1, 65, *CA* **56** 10467 (1962)
- 30) C. R. Kinney, K. F. Ockert, *Ind. Eng. Chem.* **48** 327 (1956)
- 31) M. A. Hammer, et al., *U. S. Bur. Mines, Rept. Invest No.* **5782** p. 18. (1961)
- 32) *GP* 935,967 (1955)
- 33) *GP* 766,206 (1952)
- 34) *GP* 1,089,124 (1960)
- 35) B. Jüttner, *Brennstoff-Chem.* **42** 320 (1961)
- 36) *GP* 766,205 (1952)
- 37) R. V. Lical, *Combustible* **18** 763 (1958), *CA* **55** 9835 (1961)
- 38) *GP* 879,103 (1953)
- 39) O. Grosskinsky, B. Jüttner, *Brennstoff-Chem.* **39** 7 (1958)
- 40) *GP* 766,204 (1952)
- 41) *GP* 1,002,315 (1957)
- 42) *GP* 1,017,605 (1957)
- 43) *GP* 1,021,349 (1957)
- 44) *CA* **53**, 22846 (1959)
- 45) *GP* 1,020,620 (1957)
- 46) 安東, 神谷, 燃料協誌 **38** 638 (1959)
- 47) *USP* 2,785,198
- 48) H. C. Howard, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3239 (1952)
- 49) R. S. Montgomery, *Ind. Eng. Chem.* **47** 1274 (1955)
- 50) 加藤ら, 燃料協誌 **37** 423 (1958)
- 51) 筒井ら, 九州鉱山学会誌 **27** 532 (1959)
- 52) Kurt, et al., *Brennstoff-Chem.* **35** 275 (1954)
- 53) G. R. Boreham, et al., *J. Appl. Chem.* **6** 329 (1956)
- 54) 平尾ら, 日化 16 年会にて発表 (1963.4)
- 55) 平尾ら, 工化 **63** 1475 (1960)
- 56) 平尾ら, 日化九州支部常会で発表 (1963)
- 57) *USP* 2,766,294; 2,727,926; 2,852,567; 2,954,407
- 58) *Belg. P* 582,793
- 59) 小方, 化学工業 **11** 148 (1958); 同前, 有合化 **19** 570 (1961)
- 60) W. W. Kaeding, et al., *Ind. Eng. Chem.* **53** 805 (1961)
- 61) W. Schoo., *Rec. trav. chim.* **80** 134 (1961)
- 62) 加藤ら, 日化 14 年会要旨集 (1961)
- 63) 野口ら, 有合化 **21** 377, 385, 391, 466, 520 (1963)
- 64) W. L. Archer, et al., *Ind. Eng. Chem.* **52** 849 (1960)
- 65) *USP* 2,875,099 (1959); 2,875,100 (1959)
- 66) *USP* 2,991,189 (1961)
- 67) *USP* 3,013,894 (1962)
- 68) *USP* 3,022,251 (1962)
- 69) *USP* 2,939,857 (1960)
- 70) *GP* 1,055,812 (1959); *GP* 1,115,014 (1959)
- 71) *BP* 847,407 (1960)
- 72) *USP* 3,026,300 (1962)
- 73) *USP* 2,985,603 (1961)
- 74) *GP* 1,103,578 (1959)
- 75) *GP* 1,035,832 (1958)
- 76) *USP* 2,887,399 (1959)
- 77) *USP* 3,022,287 (1962)
- 78) *USP* 2,955,979 (1963)
- 79) *BP* 853,442 (1960)
- 80) *BP* 856,917 (1960)
- 81) *USP* 3,012,979 (1961)
- 82) *USP* 2,965,587 (1960)
- 83) *USP* 2,971,932 (1960)
- 84) P. W. Sherwood, *Fette, Seifen, Austrichmittel* **63** 1045 (1961); *CA* **56** 13041 (1962)
- 85) *BP* 839,773 (1960)
- 86) *USP* 3,004,954 (1957)
- 87) *USP* 3,005,743 (1957)
- 88) *USP* 2,929,838 (1960)