石炭化学の最近の進歩 (そのII)

石炭の水素化分解とその生成物の利用

平 尾 一 郎*・藤 本 勉*

Recent Progress of Coal Chemistry. Part II

Hydrogenation of Coal and Utilization of its Products.

Ichiro HIRAO*, Tsutomu FUJIMOTO

I. 緒 言

さきに石炭化学の新しい分野である石炭の酸化と、酸化生成物であるベンゼンカルボン酸類の利用について述べたが、今回は石炭の水素化分解について最近の研究を概観し、あわせて水素化分解生成物の利用について検討することにする。

II. 石炭の水素化分解の動向

石炭の水素化分解は 1913 年, ドイツの Bergius によって行なわれた。彼は 100 atm の水素加圧下に石炭を 450°C に加熱し, 液状生成物を 85% の収率で得た。この方法は石炭より 液体燃料を製造する方法としてドイツ, 英国やわが国など石油資源の乏しい国で研究され, ドイツでは工業化することに成功し, 第二次大戦中石炭よりガソリンを製造していた¹⁾。この方法は 2~3 段階に分けて石炭の水素化分解を行なってガソリンを製造するもので, 褐炭のような比較的炭化度の低い石炭は重質油に懸濁させ, 微砕したウインクラーークークスに水酸化鉄を付着させて焼成した 触媒を添加し, 230~300 atm., 430~490°C の反応条件で水素化分解を行ない, あるいは炭化度の進んだ歴青炭を原料に用いるときは石炭の反応性が低いため, 触媒作用の強いシュウ酸スズ・塩化アンモンを触媒として, 460°C, 300 atm. で反応させるか, 硫化鉄を触媒として 480°C, 700 atm. の条件で反応させ, 生成した重質油はペースト油として循環して使用中油は WS_2 , CoS , MoS_2 などの触媒を使用し, 水素化を繰返してガソリンを得ていた。

第二次世界大戦後はドイツの石炭の水素化分解によるガソリン製造は中止されるに至り, 現在では企業的に実施しているところはない。しかし U.S. Bureau of Mines はアメリカにおける将来の石油需給関係を考慮し, 石油欠乏対策の一つとして石炭の水素化分解によるガソリンの製造研究を 1949 年より開始した²⁾。彼らは 7900~8300 lb./in² gage, 850~880°F の条件で, 硫酸鉄を触

表 1

運転条件	
圧力 (lb/in ²)	7900
反応温度 (°F), 第一反応機	866
“ 第二反応機	861
ペースト量/石炭 (gal/ton.)	486
石炭消費量 (ton/day)	57.1
石炭仕込速度 (lb/ft ³ /hr)	26.4
水素量 (fo ³ /ton)	188.1
水素消費量 (石炭に対して%)	9.8
液化率 (% , 石炭に対して)	94.2
ガス化率 (% , 石炭に対して)	12.1
物質収支	
原 料	
石炭 (無水無灰炭)	1000
反応水素	59.2
生成物	
炭化水素ガス	136.2
$CO+CO_2$	19.0
ガソリン	88.7
ナフサ	174.3
中 油	316.5
ベンゼン可溶重油	111.2
未溶解炭	49.1
水	90.7
H_2S	19.7
NH_3	8.1

* 九州工業大学工業化学教室 (北九州市戸畑区中原)

媒として用いて、石炭を約 95% の液化率で水素化分解している (表 1 参照)。生成した液化軽油は、Zn-Cr-Mo 系触媒を用いて、10200~10300 lb/in² gage, 870~920°F の条件で水素化してガソリンを製造するとともにベンゼン、フェノールなどの芳香族炭化水素およびタール酸を分離して、化学原料として製品化するものである。彼らはこれらの実験結果にもとづいて工業化の経済的問題を検討し、芳香族炭化水素、タール酸などを商品化することによりガソリン製造のコストを有利にすることを明らかにした³⁾。

このようにして石炭を水素化分解してガソリンだけでなく、芳香族炭化水素やフェノール類を分離して化学原料を供給しようとする動きがみられるに至った。この考えをさらに押し進め、石炭の水素化分解にタール酸の回収、中油のプラットホーミングを組合せてフェノール類と低級芳香族炭化水素を製造する計画が Koppers Co. の E.E. Donath⁴⁾ によって提案された。彼はまた、タール酸を炭化水素存在下で触媒を用いずに高压水素化分解を行なうと低級フェノール類を収率よく生成するという H. Storch⁵⁾ らの研究にもとづいて計画を改良した⁶⁾。この計画は生成油からタール酸およびメタノール抽出によるタール酸濃縮油を水素化分解するとともに、中油をプラットホーミングにかけて改質するもので (図 1 参照)、フェノールおよびベンゼンの生産量が増加している (表 2 参照)。Donath の計画の石炭を水素化分解して、積極的に芳香族炭化水素およびフェノール類を製造しようとする考えは興味あるが、高压水素化反応を幾段にも行なう点が不利である。

石炭の構造の特質を有効に活用して芳香族炭化水素、

図 1

表 2

製 品	Donath 計画 I 二段水素化 + PF* (bbls/d)	Donath 計画 II 二段水素化 + タール酸水 素化 + PF* (bbls/d)
フェノール	428	845
o-クレゾール	48	45
m-, p-クレゾール	530	450
キシレノール	347	200
ベンゼン	2,210	4,570
トルエン	3,770	3,310
キシレン	4,190	3,670
芳香族化合物の混合物	1,780	0
エチルベンゼン	750	0
ナフタリン	790	0
ガゾール	7,300	7,700
ガソリン	8,920	9,750

原料石炭: 16,000t/d

*PF: プラットホーミング

フェノール類、キノリン類などを製造しようという新しい構想のもとに石炭の一段水素化分解法が Carbide & Carbon Chemical Co. で開発された⁷⁾。この方法は反応温度 428~556°C, 圧力 278~408 atm., 触媒量は回収の必要のない程度 (0.1~0.5%) 添加し、反応時間 3~4.5

図 2

min といわれている。この反応条件は燃料油製造を目的とした水素化分解の条件と比較して反応時間が非常に短かく、反応温度が高いのが特徴である。したがって水素化分解を徹底的に行なわず、途中で止めて低度水素化分解を行ない、極性物質をも製造しようとする方針のようで、生成物は複雑となり、おのおの成分に分離することが困難となる(図2参照)。生成物収量は高温乾留の場合と比較して、フェノール60~80倍、クレゾール100~200倍、キノリン300~500倍、ナフタリン3~8倍といわれている。しかしこの方法は300 t/d.の規模で試験研究が行なわれたにもかかわらず、まだ企業化されていないようである。

III. 石炭の水素化分解の最近の動向

最近の石炭の水素化分解による燃料油の製造に関する研究に Hiteshue らの⁸⁾ 反応温度、反応時間の影響を検討した研究がある。彼らは硫化スズを石炭に対して 0.1 wt% 添加し、240 atm., 420~480°C で水素化分解を行なって検討し、反応時間がながくなるにしたがって、また反応温度が上昇するにしたがって生成物の低分子化が進行するため炭化水素ガスの収率は増大し、生成した重質油の粘度は低下し、酸素、窒素およびイオウは容易に水、アンモニア、硫化水素となって除去されるようになる。液状生成物は 76~85% (Pittsburgh 炭)、60~85% (Rock Springs 炭) の収率で得られており、燃料油製造の最適条件として、Rock Springs 炭に対しては 440~480°C で 0.2~1.0 時間、また Pittsburgh 炭に対しては 420~460°C で 0.3~1.0 hr の反応条件を示している。

その他 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot \text{NiCl}_2$ (あるいは SnCl_2) を触媒とし、500°C 以上、475 atm 以上、反応時間 15 min の条件下に液相で石炭を水素化分解して、一段で芳香族炭化水素に富んだモーター油を製造する方法⁹⁾、石炭を水素化分解して得た液化油を $\text{NiS} \cdot \text{WS}_2$ 触媒で 300°C、230 atm の条件で再水素化してガソリンを製造するもの¹⁰⁾、あるいはテトラリン、デカリン、ピフェニルなどの水素供給性の溶媒中で石炭を 350°C 前後に加熱し、石炭中の比較的热分解を受け易い部分を熱分解して抽出し、また残渣からは一度 510°C で炭質化したのち、 $\text{MoO}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いて水素化分解して液化油を製造しようとする溶剤抽出処理を組合せた方法もある¹¹⁾。

わが国では坂部¹²⁾らが液相水素化分解による石炭の低分子化を人造石油製造の場合と同様におこない、主生成物である中軽油からフェノールおよび塩基性物質を分離し、中性部分を脱アルキル化、脱水素して分離し易く、

しかも需要の多い化合物を製造する計画のもとに連続試験装置を用いて三池炭の高压液相水素化分解を行っている。彼らは三池炭を 300 atm., 450°C の条件で赤泥触媒を使用して水素化分解し、液化しており、物質収支、生成率、中軽油と炭化水素ガスの性状、組成など詳細に検討している。主生成物である中軽油は 0.15~0.18 kg/l/hr. の生成速度で、無水無灰炭に対して 60.3~62.2% の収率で得られており、石炭の分解率は 96~97% に達している。中軽油中には中性油が 76.6~84.5 wt% をしめ、その他酸性油および塩基性油がそれぞれ 11.0~14.8 wt%, 3.9~6.4 wt% 含まれている。炭化水素ガスの生成収率は約 27% で、 C_{1-4} の飽和炭化水素からなるが、その組成は CH_4 27~32%, C_2H_6 25~26%, C_3H_8 25~29%, C_4H_{10} 17~18% となっている。

その他に石炭を液相で 500~560°C、400~6000 lb./in² gage の加圧下で水素化分解し、ガス生成物(14%)、軽油(16%)、中油(7%)および重油を製造する特許¹³⁾もある。中軽油中にはフェノール類が石炭に対して約 4% 含まれており、インドール類も 15~30% 含まれているといわれている。

石炭の水素化分解によって得られる液状生成物はアルキル置換芳香族化合物や、飽和環状化合物など多種類の混合物であるが、これを再度水素化を行なって簡単な組成の芳香族化合物に変化させようとする特許¹⁴⁾がある。石炭の水素化分解で得られる軽油、中油、重油およびピッチと重油の混合物などを耐圧反応管を用いて、550~650°C の比較的高温で、136~238 atm の加圧下に、4~20/1 (モル比) の水素を供給し、触媒を使用せずに、滞留時間 5~10 min で水素化を行なうものである。この反応は要するに高温、高压で多量の水素を使用して、短時間でアルキル芳香族化合物の脱アルキル化および芳香族化を行なって、原料油の複雑な組成を分離し易い簡単な芳香族化合物の組成に変えるものである。反応条件のうち特に反応温度の影響が大きい。たとえば、この反応の進行度を反応生成物中のベンゼン、トルエン、ナフタリンの合計の含有率であらわすと、水素供給量 7.8/1 (モル比) 反応圧力 204 atm., 滞留時間 5 min の反応条件で、軽油を反応させたときの反応温度の影響を表3に示した。

表 3

反 応 温 度 (°C)	ベンゼン, トルエン, ナフタリンの含有量 (%)
(原 料 軽 油)	6.1
550	24.1
575	66.5
600	76.6

液状生成物の収率は軽油の場合は約 50% 程度で、その他の原料を使用した場合は約 80% 程度とのことである。

石炭の水素化分解は高温、高压を必要とするため、装置的にも技術的にも種々の問題があり、高温、高压技術が進歩した今日においてもできるだけ穏和な条件で反応させることが望ましい。また石炭の水素化分解の目的に合致した方向に反応を促進できれば、石炭の水素化分解反応を一層有意義なものにするであろう。ドイツにおける石炭の水素化分解に用いられた触媒は、褐炭に対しては酸化鉄が、歴青炭に対しては強力な触媒作用をもつシェウ酸スズが用いられたが、のちには 700 atm の加圧下で酸化鉄・硫酸鉄・硫化ナトリウムが用いられた。これは高压技術の進歩とともに高価で腐食性に問題のある強力な触媒を用いるよりも安価な鉄系触媒を用いる方が有利であったものと考えられる。

触媒に関する最近の研究に Hiteshue⁸⁾ らの Sn, Ni, Fe, Zn の触媒作用を比較検討した研究がある。彼らは Rock Springs 炭を用いて 240 atm., 460°C の反応条件で水素化分解して触媒作用を比較検討し、石炭の変化率で触媒作用を比較すると反応時間 0.45 hr では Sn が最も高い変化率をしめし、つぎの順に変化率は低下し、Zn の場合の変化率は非常に悪いことをしめした。

Sn > Ni, Fe > Zn (石炭の変化率による比較)

しかし、反応時間が 0.8 hr になると、これらの触媒による石炭の変化率の差はほとんど認められなくなっている。触媒作用を沸点 355°C 以下の液体生成物の収率で比較すると、反応時間 0.45 hr ではつぎの順に触媒作用は低下し、変化率で比較した場合と同様の結果を得ているが、反応時間 0.8 hr となると Sn が最も良好な結果を示し、他の触媒作用には差異が認められなくなっており変化率で比較した場合と幾分異なった結果を得ている。

Sn > Fe > Ni > Zn (液体生成物の収率による)

反応時間 0.8 hr における液体生成物の収率は Sn 触媒が最もよく、他の触媒の差異はほとんど認められなかった。

同様に 460°C, 100 atm. の条件で Sn, Mo, Ni, Fe の触媒作用を比較すると、反応時間 0.6 hr における石炭の変化率は、Mo > Sn > Ni > Fe の順に低下し、Mo が良好な結果を示したが、反応時間 1.0 hr ではこれらの触媒による石炭の変化率の差異はほとんど認められなかった。しかしながら沸点 355°C 以下の液体生成物の収率を比較すると、反応時間 0.6 ~ 1.0 hr において、Sn > Mo > Ni > Fe の順に低下している。したがって、Sn, Mo の触媒作用がすぐれており、しかもこれらの触媒にいくらかの選択性がみられることは興味ぶかい。

触媒の添加量は回収する必要がある程度の少量であることが望ましい。一般に Mo 系触媒は石炭に対して 1 wt % 程度添加されるが、Hiteshue ら¹⁵⁾ はモリブデンアンモンを石炭に対して Mo で 0.01 wt % 添加して、石炭のガス状炭化水素と液状生成物への変化率を検討し、460 ~ 480°C, 545 atm の条件で、98 ~ 99% の変化率でガス状炭化水素と液状生成物を得ている。

Hiteshue ら¹⁶⁾ はまた石炭の液相水素化分解を行なうときの触媒の添加方法について 400 ~ 500°C, 580 ~ 680 atm の条件で、触媒として Mo を 0.01%, 0.1%, 1% 添加して、触媒をあらかじめ石炭に浸付させる添加法と石炭とペースト油の泥状物に触媒を添加する方法とを比較検討しているが、いずれの場合も同様な結果を得ており、反応時間 15 ~ 60 min で石炭の変化率 98% 以上に達している。

その他イオウ含有量の多い石炭の水素化分解の触媒を 400°C, 100 kg/cm² の条件で 5 hr 水素化分解を行なって検討し、Hematite, Magnetite, Mill scale などは Sn S₂·NH₄Cl 触媒と同様の効果が認められたが、硫酸鉄、塩化亜鉛などの触媒作用はほとんど認められなかったという報告¹⁷⁾もある。

また Hiteshue ら¹⁸⁾ は 400°C, 450°C, 538°C の各反応温度で、反応圧力 34, 68, 136 atm のおのおの場合について触媒を使用せずに石炭を水素化分解し、反応時間 0.1 ~ 14.5 min の間の石炭の変化率を検討している。いずれの場合も石炭の変化率は最初の 3 min の間に急速に増大し、以後は漸次増加している。反応時間、温度、圧力と石炭の変化率の関係を求めており、900°C に反応温度を上昇すると反応時間は約 1 min で好結果をもたらす、ガス状炭化水素の生成に適するようになることを示した。

一般に石炭を水素化分解して中軽油を得るには反応温度 450 ~ 480°C, 反応圧力 200 ~ 550 atm の反応条件で水素化分解を行ない、液状生成物を約 60% 程度得るとともにガス状炭化水素が約 20% 程度副生するものであるが、Hiteshue ら¹⁹⁾ は反応温度を 800°C に上昇させ、約 400 atm の加圧下に、触媒としてモリブデンアンモンと硫酸を用いて、短時間石炭を水素化分解して、反応生成物の収率の変化を検討している。その結果によると、反応時間 0 (反応温度 800°C に達するとただちに冷却して反応を中止させた場合) で石炭の変化率はすでに 65 ~ 68% になり、反応時間 15 min では 90% の変化率に達している。ガス状炭化水素の収率は反応時間 0 で 38% に達し、反応時間が増加するにしたがって漸次増加している。液状生成物の収率は反応時間 1 min で 9% に達

したのちはほとんど増加していない。なお、生成した炭化水素ガスの組成はメタンが 90 vol% をしめ、残りはほとんどエタンである。

彼ら²⁰⁾はひきつづいて 800°C, 408 atm の条件下に水素化分解を行ない、原料炭の種類と生成物の収率の関係を検討している。彼らは歴青炭 (Pittsburgh 炭 Rock Springs 炭), 褐炭 (Rockdale 炭), 無煙炭 (Luzerne Co-unt 炭), 炭質化炭 (Rock Springs 炭を 600°C にて 2 時間ヘリウム気流中で加熱したもの) を, モリブデンアンモン (Mo とし て石炭に対し 1%) と硫酸 (石炭に対し 0.8%) を添加して水素化分解し, 石炭の炭化水素ガスおよび液状生成物への変化率と反応時間の関係を求めた (図 3, 4, 5 参照)。炭化度の低い石炭程石炭の変化率が高く, 褐炭では 97% に達しており, また液状生成物の

収率も低炭化度の方が高く, しかもいずれの炭種においても液状生成物の収率は反応時間に無関係である。液状生成物は 400°C 付近から生成しはじめ, 525°C 前後でその生成量が急激に増加するものであるが, さらに高温になるとクラッキングを生じ, したがって液状生成物の収率は減少して来たものと考えられる。液状生成物の組成については質量分析計などを用いて検討しているが, 炭種による本質的な相異はないものようである。炭化水素ガスの収率は炭化度が低下するにつれて減少し, また炭化水素ガス生成速度にも相異がみられる。炭化度の影響はガス収率だけでなく, ガス組成にも影響し, 炭化度が進むとメタンの含有量が増加する傾向がある。水素流量も生成物の収率に影響し, 水素流量が増大すると液状生成物の収率は増し, 炭化水素ガスの収率は低下するようである。

さらに Hiteshue ら²¹⁾は 400 atm の加圧下に 450~800°C で石炭の水素化分解を行ない, 反応過程について検討している。触媒として Mo 無水無灰炭に対し 1% 添加し, 450, 500, 800°C の反応温度で石炭を水素化分解したときの結果の一部を表 4 に示した。反応温度 500°C

表 4

反 応 条 件		生 成 物 の 収 率	
反応温度 (°C)	滞留時間 (sec)	炭化水素ガス (%)	液 状 物 (%)
450	40	1	2
500	40	8	20
800	0	38	4.5
800	15	80	4.5

800°C 付近までは反応温度が上昇するにしたがって炭化水素ガス、液状生成物の収率はともに増加するが、反応温度 800°C になると液状生成物の収率は 4.5% に激減したのに対し、炭化水素ガス収率は増加してくる。これについては 400 atm の水素加圧下に石炭を 800°C の高温に加熱すると、石炭を構成している縮合環に付いている側鎖などの熱分解を受け易い部分、あるいは石炭中の揮発し易い部分が急速に分解して炭化水素ガスとなり、石炭は炭質化し、ついで炭質化した部分が漸次水素化分解を受けて、石炭の大部分が炭化水素ガスとなったものと考えられている。なお液状生成物、炭化水素ガスの組成を 表 5 に示した。石炭を水素化分解して軽油、中油

表 5

軽油*組成 (%)	
単環芳香族炭化水素	49
ナフタリン類	32
テトラリン・メチルインダン	(少量)
未確認物	18
炭化水素ガス組成 (%)	
メタン	93
エタンその他	7

(*液状生成物中の軽油含有量 40~60%)

などの製造を目的とするためには、まず石炭を速かに高分子量の液状生成物に変え、炭質化させないことが必要で、ついで生成した液状生成物を望む低分子化合物に変化させることが望ましく、したがっておのおのの過程を選択的に促進させる触媒を見出し、これらの触媒を組合せて目的を達成する方法が考えられる。一方、反応温度 800°C のような高温で石炭を水素化分解して、ごく短い反応時間で炭化水素ガスを好収率で得た Hiteshue らの実験結果から、石炭の水素化分解により高熱量のガスを製造する目的で微砕した石炭を水素気流に乗せて、かなり速い速度で反応管を通過させてガス化する方法も可能であり、この反応形式を用いて石炭を水素化分解する特許²²⁾もある。このような反応形式はいろいろな問題を含んでいるものと思われるが、粉体を取扱う技術の進歩した今日、興味ある反応形式である。

石炭より高熱量の燃料ガスを製造する目的で石炭を水素化分解する試みは Dent²³⁾ らによって行なわれたが、高熱量のガスを有利に製造することは困難であった。石炭をメタンに変化させるには、基本的につぎの三つの方式が考えられる。すなわち、〔A〕石炭を水と酸素で一度ガス化して一酸化炭素にしたのち、生成ガスを 400°C 付近で触媒の存在下にメタン化し、副生した炭酸ガスを

除去する方法、〔B〕石炭を部分水素化分解してメタンを製造し、炭質化した未反応物を水と酸素でガス化し、これより水素を回収して石炭の水素化分解に使用する方法、および〔C〕石炭を完全に水素化分解してメタンにし、その一部を水を用いて接触分解して一酸化炭素と水素としたのち、水素を回収して石炭の水素化分解に使用する方法がある (図 6 参照)。Channabasappa ら²⁴⁾は

図 6

これらの三つの方式について熱収支を計算し、〔B〕法の部分水素化による方式が最も有利で、ついで〔C〕法が有利であることを明らかにし、石炭の水素化分解によるガス化を検討している。彼らは歴青炭を 100⁵ psig の水素初圧で水素化分解し、ガス収量と反応時間、反応温度の関係を検討した (図 7, 8 参照)。水素初圧が増すと

図 7

図 8

石炭の変化率は増大し、炭化水素ガスの発生量は増すが、生成ガス中の炭化水素含有量は小さい。モリブデンアンモン、塩化スズなどの触媒効果は明らかでないが、石炭を 375°C に 20 min 窒素気流中で加熱して前処理を行うと、730°C、170 atm の条件で水素化分解してメタンの含有量 81 モル % の生成ガスを得ている。

IV. 石炭の水素化分解生成物の利用

石炭の水素化分解によってガソリンや燃料ガスが得られる他に芳香族炭化水素およびフェノール類も製造できる。これらの芳香族炭化水素やフェノール類はかなり複雑な組成の混合物であり、目的に応じて脱アルキル化、異性化、あるいはアルキル化などを行って有機合成原料として利用される。

1. 芳香族炭化水素のアルキル化、脱アルキル化

ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素はフリーデルクラフト型触媒の存在下にオレフィン、アルコール、ハロゲン化アルキルなどと反応してアルキル化される。工業的には、たとえばベンゼンはエチレン、プロピレンなどでアルキル化されてエチルベンゼン、イソプロピルベンゼンが製造され、スチレンやフェノールの製造原料となっている。最近においてもベンゼンのプロピレンによるアルキル化が硫酸²⁵⁾やフッ化ホウ素触媒²⁶⁾で検討されている。臭化アリル²⁷⁾、1,3-ジブロムブタン²⁸⁾、エチレンの水和反応にて副生する長鎖オレフィン²⁹⁾などによるベンゼンのアルキル化も検討されている。トルエンのプロレンによるアルキル化についても塩化アル

ミニウム³⁰⁾、シリカ・アルミナ³¹⁾などの触媒を用いて検討され、その他 C_{8-12} のオレフィンによるアルキル^{32,33)}化もみられている。シリカ・アルミナ触媒でトルエンを共存させて *n*-ペンタンを熱分解させるキシレンの合成³⁴⁾、ポリスチレンスルホン酸触媒でオレフィンによるベンゼン、トルエンのアルキル化³⁵⁾なども行なわれている。その他、キシレンの 1,1-ジメチル-1-クロロプロパンによるアルキル化³⁶⁾、メシチレンのフランによるアルキル化³⁷⁾、ナフタリンのプロピレンによるアルキル化³⁸⁾なども研究されている。これらのイオン反応に対して高温高压ではラジカル機構が提案³⁹⁾されているが、たとえば 400~500°C 300~400 atm の条件でのアルキルベンゼンとオレフィンのラジカル的なアルキル化反応も検討されている⁴⁰⁾。

アルキルベンゼンを脱アルキル化して需要の多い芳香族炭化水素を製造することもアルキルベンゼンの利用に関して重要な手段であり、最近においてもニッケル・ケイソウ土触媒 320~360°C で水蒸気を共存させておこなうトルエンの脱メチル化⁴¹⁾、水素添加分解によるトルエンの脱メチル化^{42,43)}、 C_{7-10} の芳香族炭化水素をクロム・リン酸触媒で脱メチル化してベンゼン、トルエンを製造する方法⁴⁴⁾ など、また、1,2,4-トリメチルベンゼンを $MoO_3 \cdot CoO \cdot NaOH \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 触媒で水素添加分解してキシレンを製造する方法⁴⁵⁾、高沸点芳香族炭化水素を水素添加分解してキシレン製造する方法⁴⁶⁾、ヘキサメチルベンゼンの $NiS-Al_2O_3$ 触媒での水素添加分解などの研究⁴⁷⁾、などがみられる。

2. 芳香族炭化水素の異性化、不均化 アルキルベンゼンの異性化はフリーデルクラフト型触媒、シリカ・アルミナ触媒、金属・酸性担体型触媒などによって促進される。アルキルベンゼンのうちとくにキシレンの異性化は工業的に重要で、多くの研究、特許がみられる。キシレンの異性化をフリーデルクラフト型触媒を用いて行なうときは液相で比較的低温で異性化し、触媒量が増すにつれて熱力学的平衡組成からずれて *m*-キシレン量が増加してくる⁴⁸⁾。シリカ・アルミナ触媒を用いてキシレンを異性化するには 500°C 前後の反応温度で行なわれるが、不均化、脱アルキル化反応も一部おこる。異性化を促進し、副反応を抑制するために水素あるいは水蒸気を共存させて⁴⁹⁾、あるいはまた減圧下で反応させる場合もある⁵⁰⁾。最近においてもシリカ・アルミナ触媒の構造と異性化能に関する報告⁵¹⁾や反応速度論的研究、触媒の酸性度や表面積などと異性化能に関する研究⁵²⁾もみられる。金属・酸性担体型触媒を用いる場合は白金シリカ・アルミナ触媒などが用いられ、水素加圧下に反応を行なうものであるが、この場合はモノアルキルベンゼンから

ポリアルキルベンゼンに異性化する反応もおこる⁵³⁾この反応はベンゼン環の水素添加, シクロヘキサンからシクロペンタンへの異性化, シクロペンタンの脱水素によるアルキルベンゼンの生成の三段階を経て進行すると考えられており, したがって最初に Ni, Co, Pt, Pd などを含んだシリカ・アルミナ触媒で, ついでクラッキング能の強い触媒を用いて二段に異性化する方法⁵⁴⁾もある。その他 (EtO)₃PO 触媒で混合キシレンより *p*-キシレン含有量の多いキシレンに異性化する特許⁵⁵⁾もある。

アルキルベンゼンはフリーデルクラフト型触媒で異性化と同時に分子間でアルキル基の移動がおこり, 不均化をおこす。最近, Schriesheim⁵⁶⁾は AlBr₃・HBr 触媒でトルエンの不均化を検討し, 反応温度 80.6°C ではベンゼンとキシレン (主として *m*-キシレン) が生成するが変化率を高めると小量ながら C₉ (主としてメシチレン) C₁₀ 芳香族炭化水素も生成することを確認している。反応温度が 110°C となると C₉, C₁₀ 留分が増加し, キシレンの異性化がおこる。その他, HF・BF₃ 触媒でトルエンを不均化する特許⁵⁷⁾やトルエンとポリメチルベンゼンを HF 触媒⁵⁸⁾やシリカ・アルミナ触媒⁵⁹⁾で不均化してキシレンを製造する特許などもある。Dobryanskii⁶⁰⁾らもキシレン, エチルトルエン, ブチルトルエン, シクロヘキシルトルエンの不均化を研究しており, Mamedaliev⁶¹⁾もシリカ・アルミナ触媒, 480°C の条件でキシレン, 1,2,4-トリメチルベンゼンの不均化, あるいは 1,2,4-トリメチルベンゼンとベンゼンまたはトルエンの混合物, メシチレンとベンゼンの混合物などの不均化について研究している。

3. 芳香族炭化水素のクロルメチル化 ベンゼンあるいはアルキルベンゼンをホルマリンと塩酸でクロルメチル化し, 加水分解, 酸化, 置換反応などを行なって有機合成原料とすることができる。

i. ベンゼンのクロルメチル化 ベンゼンをホルマリンと塩酸で塩化亜鉛の存在下にクロルメチル化すると好収率で塩化ベンジルを生成する。さらに塩化ベンジルをクロルメチル化すると *p*-および *o*-ジクロルメチル化物となる⁶²⁾。

ii. トルエンのクロルメチル化 トルエンをクロルメチル化し, ついで酸化してテレフタル酸を製造する方法は Grosskinsky 法として知られているが, この方法の改良法が Glas⁶³⁾により示めされた。この改良法は塩化亜鉛などを使用せず, 反応中は常に塩酸の濃度を高く保ってクロルメチル化を行なうもので, 2~3 hr で反応率 98% に達し, ビスクロルメチル化物などの副生物が小さく, *p*-および *o*-クロルメチル化物の組成はそれぞ

れ 57%, 43% である。生成したクロルメチルトルエンの硝酸酸化については Benning⁶⁴⁾の報告があり, クロルメチル基を加水分解したのち酸化する方法もある⁶⁵⁾。また *p*-および *o*-クロルメチル化物の混合物を光照射下に塩素化し, ついで加水分解してテレフタル酸とフタル酸アルデヒドにしたのちテレフタル酸を容易に分離製造⁶⁶⁾することもできる。

iii. キシレンのクロルメチル化 キシレンもベンゼン, トルエンと同様にクロルメチル化される。筆者⁶⁷⁾らも *m*-キシレンをクロルメチル化し, 検討している。

iv. トリメチルベンゼンのクロルメチル化 Lake と Corson⁶⁸⁾は 1,2,4-トリメチルベンゼンをクロルメチル化し 1,2,4-トリメチルベンゼンの 78% をクロルメチル化したが, クロルメチル化生成物はつぎのような混合物である。

彼らは主生成物である 1,2,4-トリメチル-5-クロルメチルベンゼンの加水分解や過マンガン酸カリ酸化による 1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸の合成なども行なっている。その他 1,2,4-トリメチルベンゼンのクロルメチル化物を水素化して 1,2,4,5-テトラメチルベンゼンを製造⁶⁹⁾することもできる。

1,3,5-トリメチルベンゼンをホルマリンと塩酸で, 塩化亜鉛と塩化ナトリウムを添加して 15 hr 還流下に加熱してモノクロルメチル化物 (6%), ジクロルメチル化物 (41%), トリメチル化物 (51%) を得る特許⁷⁰⁾もあるが, 一方筆者⁷¹⁾らも研究をつづけている。

v. テトラメチルベンゼンのクロルメチル化 1,2,4,5-テトラメチルベンゼンをクロルメチル化すればモノ, およびジクロルメチル化物を得る⁷²⁾。これをジオキサン中で塩化鉄あるいは金属ナトリウムで重合させたり, 加水分解のちポリエーテルにすることもできる⁷²⁾。またナトリウムマロン酸エステルと反応させ, 加水分解, 脱炭酸を行って二塩基酸としたのち, グリコールなどと反応させてポリエステルにすることもできる⁷³⁾。

4. アルキルベンゼン, ナフタリン類の酸化 ベンゼンカルボン酸類はアルキルベンゼンの硝酸酸化, 空気酸化, あるいはイオウによる酸化などで製造され得る。

とくに *p*-キシレンの酸化によるテレフタル酸の製造は重要である。

i. 硝酸酸化 アルキルベンゼン, たとえば *p*-キシレンを硝酸酸化すると, 反応温度 130°C 以下では主として *p*-トリル酸が生成し, 反応温度 150°C 以上, とくに 200°C 前後ではテレフタル酸が主生成物となる。したがって *p*-キシレンを *p*-トリル酸まで酸化し, *p*-トリル酸をエステル化したのち酸化してテレフタル酸を製造する二段酸化法や一段酸化の方法がとられている。硝酸濃度は 25~40% 程度のものが用いられ, *p*-キシレンに対する硝酸量も問題になる。また酸素を共存させて硝酸酸化することも考えられている⁷⁴⁾。クロルメチルトルエンやジイソプロピルベンゼン⁷⁵⁾なども硝酸酸化されてベンゼンジカルボン酸となる。

ii. 液相空気酸化 トルエンやキシレンを Co 塩触媒などの存在下に液相空気酸化して高収率でベンゼンカルボン酸を製造することができる。Brill⁷⁶⁾ は氷酢酸に溶解させた *p*-キシレンを Co-酢酸塩触媒で, メチルエチルケトンを追加して 90°C にて酸素を導入しながら 24 hr 反応させて, テレフタル酸を 93% の収率で得ている。この場合 NH_4Br を触媒として添加する方法⁷⁷⁾もある。Co-オレイン酸塩触媒でキシレンを二段に空気酸化する方法も Khchanyan⁷⁸⁾ らによって検討されている。その他, キシレンを Co-ステアリン酸塩触媒で 70 atm の加圧下に 180°C で酸化する方法⁷⁹⁾, ジエチルベンゼンを Co-ステアリン酸塩触媒で空気酸化してベンゼンジカルボン酸を製造する方法⁸⁰⁾, あるいは Co-ナフテン酸塩触媒でキシレン⁸¹⁾, ジイソプロピルベンゼン⁸²⁾, メチルナフタリン⁸³⁾などを空気酸化することもできる。また酢酸マンガ触媒でトリル酸, ジイソプロピルベンゼン⁸⁴⁾を酸化することもでき, 臭化マンガと臭化コバルトを触媒としてベンズニトリル⁸⁵⁾や安息香酸中⁸⁶⁾でキシレンを空気酸化する例もみられる。

iii. 気相空気酸化 アルキルベンゼンを気相空気酸化するには五酸化バナジウム系の触媒が用いられる。ナフタリンを五酸化バナジウム触媒で気相空気酸化して無水フタル酸を製造することはよく知られている。森田⁷⁷⁾ は $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ 触媒を用いてトルエン, トリメチルベンゼン, メチルナフタリン類, およびアセナフテンの気相酸化

を検討しており, $\text{SiO}_2\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ 触媒でナフタリンを酸化している例も⁸⁸⁾ある。その他 MoO_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 などを含んだ V_2O_5 触媒でベンゼン, トルエン, キシレンの酸化が検討され⁸⁹⁾, Tl, Ag, K, Na, Li, Rb などのバナジン酸塩触媒⁹⁰⁾, $\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{MoO}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 触媒⁹¹⁾も研究されている。フェナントレン⁹²⁾やジメチルナフタリン⁹³⁾も V_2O_5 触媒で気相空気酸化して無水フタル酸にすることができる。

iv. イオウまたは硫化物による酸化 この方法はアンモニアと水の存在下にイオウでアルキルベンゼンを酸化する方法と硫酸アンモニウム水溶液中で硫化物で酸化する方法がある。いずれも加圧下に反応温度 300~350°C の条件で酸化するもので, *p*-キシレンからは約 95% の収率でテレフタル酸を得る。Toland⁹⁴⁾ はイオウと水によるアルキルベンゼンの酸化について詳細に検討し, その反応機構について考察している。

アルキルベンゼンを SO_2 と共に V_2O_5 触媒に 350~400°C で接触させて酸化する方法もあり⁹⁵⁾, トルエン, キシレン, イソプロピルベンゼンなどについて試みられている。

v. その他 アルキルベンゼンを重クロム酸ナトリウム⁹⁶⁾, または過マンガ酸カリで酸化した研究⁹⁷⁾や, 臭化水素水溶液中で酸素または過酸化水素による酸化⁹⁸⁾などの研究もみられる。

5. ベンゼン, トルエン, キシレン, ナフタリンの利用 ベンゼン, トルエンの用途を図9.10にまとめた。

図 9

図 10

これらについては筆者がタール製品と有機合成⁹⁹⁾と題してコールタール誌に発表しているので省略するが、これらの芳香族炭化水素の用途開発研究もさかんにおこなわれてきた。たとえばシクロヘキサン酸化法、ニトロシクロヘキサン法、塩化ニトロシル法などによるシクロヘキサノンオキシム製造法が発見されたためベンゼンからカプロラクタム製造への道がひらけた。またスニア法によるカプロラクタムの製造、ヘンケル法によるテレフタル酸の製造、ダウ法によるフェノールの製造などにより安息香酸を経るトルエンの用途も大いに開発されている。野口¹⁰⁰⁾らもつぎの径路でトルエンから芳香族カルボン酸とフェノールの同時合成法を研究している。

キシレンについても酸化してベンゼンジカルボン酸として利用する以外にキシレン樹脂として利用されるほか、キシレンなどに関する研究¹⁰¹⁾もある。

6. フェノール類の利用 石炭の水素化分解によって得られる酸性油はフェノール、クレゾール、キシレノールおよび高沸点のフェノール類よりなるが、このうち最も需要の多いのはフェノールであり、したがってアルキルフェノールより脱アルキル化してフェノールを製造する研究がひろく行なわれている。クレゾールやキシレノールから脱メチル化してフェノールを合成するには熱分解¹⁰²⁾、接触分解¹⁰³⁾、水素添加分解¹⁰⁴⁾などの方法がある。水素添加分解においてはつぎの反応が同時におこり、反応は複雑である。

最近においても Ni-Al₂O₃ 触媒で 350°C 常圧の条件でクレゾールの脱メチル化が^{105, 106)}検討され、クレゾールの反応性は *o*->*p*->*m*-クレゾールの順に減小することが認められており、また Ni-Al₂O₃ 触媒上に 410~470°C でクレゾールを水蒸気と共に送って *m*-クレゾールからは 24%、*o*-, *p*-クレゾールからは 37~40% の収率でフェノールが生成することが見出されている¹⁰⁷⁾。Ronald Long¹⁰⁸⁾ らも 600~700°C, 30 atm の加圧下にクレゾール、キシレノールなどをコークスに接触させながら水素添加分解を行なって脱メチル化し、クレゾールからはフェノールとトルエンが、キシレノールからは主としてクレゾールが生成し、クレゾールの反応性は、*o*->*p*->*m*-クレゾールの順に低下し、キシレノールの反応性は 2,3->2,4->2,6-, 3,4->2,5->3,5-キシレノールの順に減小することを認めている。その他、Cr₂O₃-Al₂O₃ 触媒で水素添加分解の特許¹⁰⁹⁾もある。

フェノールはほとんどがナイロンの製造原料として使用されるが、フェノール樹脂やビスフェノール-A、アルキルフェノールなどの製造にも用いられている。

一方フェノールと炭酸ガスとの Kolbe-Schmidt 反応によってサリチル酸、パラオキシ安息香酸が生成するがこれらはすでに医薬品として、あるいは食品防衛剤として広く使用されている。特にパラオキシ安息香酸は最近ポリエステルエーテル系合成繊維の登場ならびにポリエチレンテレフタレート繊維の改質のための原料として注目をあびている。

筆者らもこの Kolbe-Schmidt 反応によるパラオキシ安息香酸の生成機構について研究¹¹⁰⁾をすすめているがさきに次の如き反応機構¹¹¹⁾を提案した。すなわち石炭酸カリウム塩に炭酸ガスを反応させて Kolbe-Schmidt 反応を行なう場合、この石炭酸カリウム塩と炭酸ガスと

の複合物よりもまず低温でサリチル酸モノカリウム塩とパラオキシ安息香酸モノカリウム塩が生成する。このサリチル酸モノカリウム塩はその2分子より1分子のサリチル酸ジカリウム塩と石炭酸になり、得られたサリチル酸ジカリウム塩が転位してパラオキシ安息香酸ジカリウム塩になる。すなわち生成したパラオキシ安息香酸カリウム塩にはモノカリウム塩とジカリウム塩の二つが存在することを明らかにした。

V. 結 語

前回の石炭の酸化にひきつづいて石炭の水素化分解の動向とその生成物の利用について概観した。これらは石炭化学のうちもっとも積極的に石炭の特質を有効に利用しようとする分野であり、しかも有機合成化学原料を供給しようとするもので、現在の有機化学工業に密接に結びついており、その発展は注目され、期待されるものである。(昭和38年9月16日受理)

文 献

- 1) F.I.A.T. Final Report No. 952
- 2) L. C. Skinner, et al, *Ind. Eng. Chem.* **41** 87 (1949)
J.A. Markovits, et al., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.* **72** 349 (1950) E.A. Clarke, et al., *Bur. Mines. Rept. Invest.* No. 4944 (1953) C. C. Chaffee, L. L. Hisst, *Ind. Eng. Chem.* **45** 822 (1963)
- 3) *Chem. Eng. News.* **30** 1739 (1952)
- 4) E.E. Donath, *Mining Eng.* **4** 381 (1952)
- 5) H.H. Stoeck, et al. *J. Soc. Chem. Ind.* (London) **69** 121 (1950)
- 6) E.E. Donath, *Ind. Eng. Chem.* **46** 2032 (1954)
- 7) J.R. Collaham, *Chem. Eng.* **59** 152 (1952); S.D. Kirkpatrick, *Chem. Eng.* **60** 180 (1953)
- 8) R.W. Hiteshue, et al., *U.S. Bur. Mines. Rept. Invest.* No. 5674, 57 p.p. (1960)
- 9) *USP* 2,860,101 (1958)
- 10) *G.P. (East)* **12**, 808 (1957)
- 11) *USP* 3,018,241, (1962); *USP* 3,018,242 (1962)
- 12) 坂部ら, *工化* **63** 545 (1960) *ibid.* **65** 297 (1962) *ibid.* **66** 735 (1963)
- 13) J.H. Howell, et al., *USP* 2,913,388 (1959)
- 14) J.V. Munay, Jr., et al., *USP* 2,913,397 (1959)
- 15) R.W. Hiteshue, et al., *U.S. Bur. Mines. Rept. Invest.* No. 5673, 35 pp. (1960)
- 16) R.W. Hiteshue, et al., *U.S. Bur. Mines. Rept. Invest.* No. 6021, 12 pp. (1962)
- 17) S.K. Bose, et al., *J. Sci. Ind. Research. (India)* **18-B** 255 (1959)
- 18) R.W. Hiteshue, et al., *U.S. Bur. Mines. Rept. Invest.* No 5908 14 pp (1961)
- 19) R.W. Hiteshue et al., *Ind. Eng. Chem.* **49** 2008 (1957)
- 20) R.W. Hiteshue, et al., *Ind. Eng. Chem.* **52** 577 (1960)
- 21) R. W. Hiteshue, et al., *U.S. Bur. Mines. Rep. Invest.* No. 6027, 25 pp. (1962)
- 22) *USP* 3,030,297 (1962)
- 23) F.J. Dent, *Gas J.* **224** 502 (1944)
- 24) K.C. Channabasappa, H.R. Linden, *Ind. Eng. Chem.* **48** 900 (1956)
- 25) Kh. R. Ruotamov, T.P. Porshakova *Doldady. Akad. Nauk Uzbek. S.S.R.* **1960** No 432, *CA* **56** 7182 (1962)
- 26) A.V. Topchiev, et al., *CA* **56** 13156 (1962)
- 27) Yu. G. Mamedaliev, et al., *Azerbaijdzhan. Khim. Zhur.* **1961** No. 2, 3; *CA* **56** 2356 (1962)
- 28) I.P. Tsukervanik, et al., *Zhur. Obshchei. Khim.* **31** 2143 (1961); *CA* **56** 362 (1962)
- 29) M.M. Movsumzade, R.A. Shikhaliev, *Azerb. Khim. Zh* **1961** No. 3, 61 *CA* **56** 13036 (1962)
- 30) B.L. Kozik, et al., *Khim. i Tekhnol. Toplivo. i Masel.* **6** No. 10, 9 (1961); *CA* **56** 6241 (1962)
- 31) Yu. G. Mamedaliev, et al., *Azerbaijdzhan. Khim.* **1961** No 1, 39; *CA* **56** 10001 (1962)
- 32) E.B. Sokolova, et al., *CA* **56** 7181 (1962)
- 33) Yu. I. Kozov, et al., *CA* **56** 10452 (1962)
- 34) A.A. Bunyat-zade, et al., *CA* **56** 360 (1962)
- 35) *USP* 3,017,441 (1957)
- 36) *USP* 3,000,985 (1958)
- 37) Ch. Sh. Kadyrov, et al., *CA* **56** 5855 (1962)
- 38) A.V. Topchiev, et al., *CA* **56** 2391 (1962)
- 39) Pines, Arrigo, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 4958 (1957)
- 40) H. Pines, *Chem. Ind.* **12** 954 (1961)
- 41) T.A. Slovokhotova, et al., *CA* **56** 14977 (1962)
- 42) D.H. Stormont, *Oil. Gas J.* **59** No. 46. 160 (1961)
- 43) A.H. Weiss, et al., *Oil. Gas J.* **60** No. 4, 64, 69 (1962)
- 44) A.D. Sulimov, et al., *CA* **56** 408 (1962)
- 45) *USP* 2,960,545 (1960)
- 46) *USP* 2,983,670 (1961)
- 47) R.F. Sullivan, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **83** 1156 (1961)
- 48) D.A. McCaulay., *J. Am. Chem. Soc.* **74** 6246 (1952)
- 49) *USP* 2,564,388 (1951)
- 50) E. Boedecker, W. Erner, *J. Am. Chem. Soc.*

- 76 3591 (1954)
51) 岩崎ら, 工化 **63** 1957, 1980 (1960)
52) T. Amamiya, et al., *Bull. Japan Petrol. Inst.* **3** 14 (1961)
53) P.M. Pitts, gr., et al., *Ind. Eng. Chem.* **47** 770 (1955)
54) *GP* 1,059,421 (1954)
55) 日特許, 昭 35-18361
56) A. Schriesheim, *J. Org. Chem.* **26** 3530 (1961)
57) *USP* 3,006,977 (1960)
58) *USP* 2,954,414 (1960)
59) *GP* 974, 703 (1953)
60) A.F. Dobryanski, et al., *CA* **55** 27152 (1961)
61) G.M. Mamedaliev, et al., *CA* **55** 6412 (1961); *ibid.* **55** 22189 (1961)
62) 安積, 林, 工化 **55** 476 (1952)
63) W. Glas, *Angew. Chem.* **72** 573 (1960)
64) A. Benning, *Angew. Chem.* **72** 573 (1960)
65) *GP* 1,102,128 (1958)
66) *FP* 798,727
67) 平尾ら, タール工業研究会発表 (1962)
68) R.D. Lake, B.B. Corson, *J. Org. Chem.* **24** 1823 (1959)
69) *USP* 2,977,395 (1961)
70) *USP* 2,973,391 (1961)
71) 平尾ら, タール工業年会にて発表 (昭和 37 年 10 月)
72) M.J. Rhoad, P.J. Rhoad, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 2216 (1950)
73) *USP* 2,939,863
74) *USP* 3,017,433 (1954)
75) I. V. Butina, et al., *CA* **56** 7201 (1962)
76) W.F. Brill, *Ind. Eng. Chem.* **52** 835 (1960)
77) T. Slosar, et al., *CA* **56** 8644 (1962)
78) Kh. E. Khchanyan, et al., *CA* **56** 1389 (1962)
79) *GP* (East), 19252 (1960)
80) *USP* 3,014,961 (1959)
81) *USP* 3,004,066 (1958)
82) *GP* 1,106,751 (1959)
83) *BP* 877,002 (1958)
84) *GP* 1,112,972 (1955)
85) *GP* 1,117,099 (1960)
86) *BP* 877,677 (1959)
87) 森田, 日化 **80** 509 (1959)
88) *USP* 3,000,908 (1959)
89) I.I. Ioffe, et al., *CA* **56** 5437 (1962)
90) *USP* 3,012,043 (1958)
91) *GP* 1,115,241 (1959)
92) C.S.B. Nair, et al., *J. Sci. Ind. Research* (India) **19-A** 445 (1960)
93) C.J. Norton, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **34** 1545 (1961)
94) Wm. G. Toland, Jr., *J. Org. Chem.* **26** 2929 (1961)
95) T.H. Strickland, *Ind. Eng. Chem.* **53** 7 (1961)
96) R.H. Reitsema, et al., *J. Org. Chem.* **27** 27 (1962)
97) 平尾ら, 日化 15 年会にて発表
98) J.E. McIntyre, et al., *J. Chem. Soc.* **1961** 4082
99) 平尾, コールタール **14** 605 (1962)
100) 野口ら, 有合化 **21** 377, 385, 391, 466, 520 (1963)
101) L.A. Errede, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 4952, 6507 (1957); **82** 436, 3653, 5218, 5224, (1960)
102) M.B. Neuworth, et al., *Ind. Eng. Chem.* **44** 2872 (1952); **45** 2704 (1952)
103) M.B. Neuworth, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **76** 6169 (1954); P.H. Given, *J. Appl. Chem.* **7** 172 182 (1957)
104) M.B. Neuworth, *BP* 743,707 (1956)
105) 平尾ら, 昭和 34 年 11 月, 日化九州支部常会にて発表
106) F. Jost, V. Barant, *CA* **56** 10003 (1962)
107) A.A. Balandin, *CA* **56** 14138 (1962)
108) Ronald Long et al., *Ind. Eng. Chem.* **53** 10 (1961); *Ind. Eng. Chem. Process. Design. Develop.* **1** No 1 73 (1962)
109) *USP* 2,998,457 (1958)
110) 平尾ら, 昭和 38 年 11 月有機合成総合研究発表会にて発表
111) 平尾ら, 工化 **64** 1213 (1961)