



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	タール塩基の利用. 第一報 : タール塩基の回収工業化試験並に成分分布に就いて
Author(s)	伊藤, 光臣
Citation	工学部研究報告, 8, 202-223
Issue Date	1953-09-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40419
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_202-223.pdf



タール塩基の利用 (第一報)

(タール塩基の回収工業化試験並に成分分布に就いて)

伊 藤 光 臣

(February, 1953)

Utilization of Tar Bases (I)

(Industrial Recovery Tests of Tar Bases and
Studies of their components Distribution)

Mitsuomi ITO

Abstract

In my previous report, the recovery test of tar bases from crude benzol was described. In this paper, the industrial recovery tests of them from the other main sources in by-products of coke oven, such as the mother liquor of ammonium sulfate, the light and middle oil fraction of coal tar, and studies of the component distribution of recovered bases were reported.

The results of my study may be summarized as follows:

1. The content of basic oil in coke-oven-gas at the inlet and the outlet of the ammonia saturator were 0.25 and 0.105 g/m³ respectively. And it was found that 42% of basic oil in coal gas coming to the saturator escaped from it.

2. The basic oil recovered from the mother liquor of ammonium sulfate was an useful low boiling point oil below 160°C and its yield was 1.63% of the mother liquor.

3. From the light oil, the useful fraction of basic oil recovered was amounted to 2.85% of raw material and it contained a large portion of low boiling fraction with a small amount of quinoline bases.

4. The selective recovery of quinoline base from the middle oil was economically possible by using a limited amount of sulfuric acid, because the recovered base by usual sulfuric acid extraction of the middle oil contained unuseful high boiling components too much. And the basic oil recovered from the middle oil was not only a main source of quinoline but also contained the useful low boiling point fraction.

5. The basic oil recovered from the middle oil (boiling between 210° and 230°C) by usual extraction was amounted to 4.94%, but the yield of the middle oil having the

8. From the results of rectification tests, it seemed that the recoveries and separations of 2,4- and 2,5- lutidine, aniline, toluidines and quinoline, which have never yet been performed industrially from coal tar in our country, might be promising.

目次

緒 言	203
I 概 説	204
II 塩基性油の回収試験	206
(1) 硫安母液より塩基性油の回収	206
(2) 石炭ガス中の塩基の定量法に就いて	207
(3) タール溜分より塩基性油の回収に就いて	209
(4) タール軽油より塩基性油の回収試験結果	211
(5) タール中油より塩基性油回収に對する豫備實驗	211
(6) タール中油より塩基性油の回収試験 (I)	212
(7) " (II)	214
(8) 各回收粗塩基に對する蒸溜試験	215
(9) 試験結果に對する考察	215
III 各回收塩基の精密蒸溜による成分分布試験	216
(1) 使用せる精溜塔に就いて	216
(2) 精密蒸溜試験	217
(3) タール塩基成分分布に就いて	220
IV 總 括	222

言 緒

タール塩基利用に關する研究の一環として、タール塩基の回收源並びに回收法に關する研究と塩基性油成分の各回收源に對する分布調査に關する研究の目的をもつて昭和27年7月15日より8月5日の3週間にわたつて、富士製鐵株式會社室蘭製鐵所において、工場實習を実施せる學生諸君の應援を得て、各タール溜分並びに硫酸母液より塩基性油の回收試驗並びに作業、分析等の調査を行い、更にかくして得たる試料により精溜分析を行つたので一括して報告する。

I 概 説

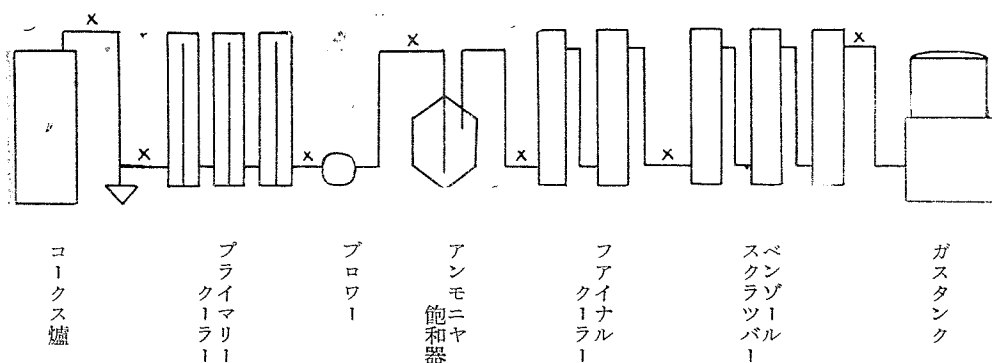
タール塩基に関する研究は数多く行われて来ており、特にわが国においては終戦後純ピリヂンの需要が高まると共に急速に發展し、更に數種の新薬の原料となるに及び回収、利用の研究も數多く現われて來た。

國內工場においても生産に拍車をかけ純ピリヂンの年産80 tが目標とされ將に達成されんとする状態にあることは喜ばしい状態であるが、未だ眞の需要は純ピリヂン並びに低沸点誘導體數種のみにして、最近特に重要視されるイソニコチン酸ヒドラチッドやニアシン（ビタミンB複合劑）の原料たるβ-ピコリン溜分の分離も未だ確立せざる状態である。更に高級同族體並びにキノリン塩基はその需要の可能性大なるも、充分なる回収並びに利用の研究の不足のため、工場生産に到らぬことは遺憾なことといわねばならない。

石炭乾溜工場における乾溜生成物中の塩基性油の分布に關しては種々の發表があるが、乾溜ガス中の塩基含量について分布を調べて見ると第1表の如くなる。その値は區々別々で、勿論乾溜方式、炉溫、炭種等によつて相當の開きもあり得るわけであるが、なお分析法の検討も考慮に入れねばならない。

第1表 工場別乾溜ガス中のピリヂン塩基分布状況 (g/m³)

工場名	乾溜種別	爐上	プライマリークーラー后	アンモニヤ飽和器后	ファイナルクーラー后	スクラツパー后
F.W. 1)	コークス	1.06	0.39	0.23	0.02	—
K.a. 2)	コークス	—	0.137	0.045	—	—
K.b. 3)	コークス	—	0.106	0.054	—	—
T.K. 4)	ガス	0.978	0.609	0.367	0.277	0.00045
N.N. 5)	ガス	—	0.264	0.026	0.006	0.0019



第1圖 試料採取箇所

上記の表によつてタール塩基の乾溜生成物に対する分布の状況は、炉上タール塩基分を100として、大凡タール及びガス液中に40~60%，硫酸母液中に15~25%，フアイナルクーラーの廢水中に10~20%，ガス輕油2~5%程度に分布せるものと考えられる。しかしてこれ等乾溜生成物中ガス液中のピリヂン塩基はアンモニアの回収がアンモニア飽和器において行われるのが常道であるからアンモニアと共に母液中に移行すると見るべきで、それ自體の回収は考える必要はない。又フアイナル・クーラーにおける廢水はかなりのピリヂン塩基を洗い去るものと思われるが、冷却水の量はそれに比し莫大なものでこの稀薄なる水溶液よりの回収には一、二の研究⁹⁾もあるが、現在のところ工業的に回収することは困難と思われる。結局タール塩基の回収源として最も重要なものは、タール分溜製品、硫酸母液並びにガス輕油の三者となる。タールの分溜製品としてその大凡の歩留と塩基の含有率並びに回収し得る塩基の分布を示すと次の如く思われる。

第 2 表 タール分溜製品中の塩基の分布 (タール中に0.03~0.05%含有)

	輕 油	中 油	重 油	アレトラセン油	ピ ッ チ
タール蒸溜の歩留 (%)	3 ~ 5	15~20	10~15	10	50~60
タール塩基含有率 (%)	5 ~ 7	7 ~ 10	6 ~ 8	(6~8)	—
タール塩基分布率 (%)	5 ~ 7	35~45	20~35	20~25	—

このように分けて見るとコールタールのタール塩基は高沸點溜分中に相當なる割合で存在することになるが、その沸點より考えても重油、アントラセン油中の塩基性油は、現在利用價值を殆んど認められず、僅かに熱分解による低沸點への移行の原料として一、二の研究⁸⁾の対象となつては過ぎない。然しながらタール中油まではキノリン塩基の回収源として重要視すべきであり、輕油、硫酸母液等と共に重要な回収源である。

上記のそれぞれの回収源に對しその組成を明かにし、經濟的な回収法を明かにし現在不足を告げているピリヂン、キノリン塩基の増産を圖ることこそ目下の喫緊事であると考えられるものである。特に中油溜分に關しては未だ回収生産に入つていない状況であるので、キノリン塩基回収源として着目し、各溜分よりの回収と組成の研究を行つた所以である。

又タール塩基中ピリヂン同族體に關しては、純ピリヂンの溶劑、醫藥その他に對する利用はいうまでもないことながら、 α -ピコリン、2,6-ルチデンより鎮痙劑、抗ヒスタミン劑、 β -ピコリン、2,5-ルチデンよりビタミン劑、 γ -ピコリンより結核新藥、その他抗菌性物質、表面活性劑、殺虫劑等の製造研究^{9) 10)}は日を追うて盛んとなり、更にルチデン、コリデン等もペーパークロマトグラフ溶劑としての價值が認めらるるようになりつつあるので、現在まで回収の重要視されなかつた溜分について筆者の試作せる精溜塔による精密蒸溜によつて成分の分布を調べた。唯その昔合成染料の端緒となつた第一級アミンを含む180~200°C溜分に關しては別報として發表するつもりである。

ガス軽油より塩基性油の回収に関しては筆者が終戦後直に調査研究を行い先に発表した¹⁾ので本報においては硫安母液，タール軽油，タール中油よりの回収と，それぞれの塩基性油の成分分布に關して報告する。

II 塩基性油の回収試験

概説に述べた主要塩基源である硫安母液，タール軽油，タール中油について塩基の定量と併行して工業規模における塩基の回収試験を行つた。特にタール中油に關しては溜分と硫酸量を變えて回収工業化の試験を行つた。

(1) 硫安母液より塩基性油の回収

7月19日より31日の間にアンモニア飽和器前後のークスガス中のアンモニア及びピリヂンの定量を行い，飽和器の作業條件を調査すると共にこの間の硫安母液について塩基性油の回収試験を行つた。

上記期間中に飽和器前のガスの定量試験を3回，飽和器後を1回行つたが，その際に測定した飽和器の作業條件は次の第3表に示した。

第3表 NH_3 飽和器作業條件測定値 (平均)

	石炭乾溜 温 度 °C	アンモニア 飽 和 器 前 温 °C	アンモニア 飽 和 器 前 壓 mm. H_2O	アンモニア 飽 和 器 後 壓 mm. H_2O	飽和器内 壓 mm. H_2O	飽和器内 母液温度 °C	母液遊離 酸 濃 度 %
I	1053	35	700	253	453	45	3.8
II	1053	37	753	300	470	47	3.1
III	1053	38	780	353	483	47	3.9
平 均		36.8	735	300	467	46.6	3.6

上記作業條件における飽和器前後の石炭ガス中のアンモニア並びにピリヂン塩基の定量は硫酸溶液による塩基吸収器に石炭ガスの一部を通じ後述の方法によつて行つた。飽和器前は約2晝夜宛3回にわたり試料を採取せるも飽和器後は塩基含量の微量のため約8晝夜にわたり唯

第4表 飽和器前後に於ける石炭ガス中のピリヂン鹽基並びにアンモニヤ量

	使用石炭 ガス量 l (N.T.P.)	全 塩 基 硫酸當量 (使用ガ ス中)	ピ リ ジ ン 塩 基 量			アンモニヤ量	
			硫酸當量 g	(全ガス中) g	(1立米中) g/m ³	(全ガス中) g	(1立米中) g/m ³
飽 和 器 前	1,227	33,373	0.173	0.313	0.255	11.53	9.40
	1,245	34,128	0.128	0.232	0.185	11.80	9.49
	1,818	63,443	0.243	0.439	0.242	21.87	12.03
平均	1,640	43,648	0.181	0.327	0.224	15.07	10.31
後	5,780	0.643	0.308	0.559	0.105	0.116	0.02

1回のみ試料の採取を行つた。又アンモニアの量は硫酸量にて全塩基分よりピリジン塩基分を除いた分を以てし、又硫酸量よりピリジン塩基への換算は硫酸母液に蓄積されたピリジン塩基の平均分子量 (88.6) を以てした。

第4表分析値より見るとアンモニアに対する飽和器の吸収効率は非常に高いが、ピリジン塩基の吸収効率は約53%程度であることが知られた。即ちガス中のピリジン塩基の殆んど50%は飽和器後に逃散しその大部分をファイナルクーラーに洗い去られると思われ、且つ又塩基度及び沸点より考え當然低沸点成分のものが逃散するものと思われるので、何等かの形でこの後の回収を行うべきことが示唆される。概説に述べた如くクーラーの廢水より回収することは非常に困難である故、 NH_3 飽和器後に今一回硫酸洗滌をするピリジン飽和器を備えることが最も必要なことと思考せられる。當試験を行つた室蘭工場においてはベンチユリー型のピリジンスクラツパーを備える豫定である。

次に上記の試験後に硫酸母液を中和槽に分離し中和試験を行い、硫酸母液塩基試料の採取を行つた。この際の作業條件は次表の如し。

第 5 表 硫 安 母 液 中 和 試 験

硫 安 母 液		中 和 作 業 條 件		分 離 鹽 基	
容量	2,440 l	液安使用量	42kg	容量	70 l
比重 d_4^{15}	1.272	中和時間	1 時間	比重 d_4^{15}	1.130
重量	3,100kg	溫度變化	35°→54°C	重量	79.1kg
遊離酸	2.48%	靜置時間	20時間	含水量	32%
塩基含量	2.21%	分離時溫度	25°C	塩基含量	63%

上記結果より見ると母液中に含有されている塩基性油の約73%を回収したことになるが、分離の際、若干のエマルジョンを生成し、このエマルジョンを次の中和に混入せるため上表中には現わされておらず、且つ分離母液に若干の塩基性油が溶存しいるも母液は飽和器に循環せしめる故、損失とはならぬわけで、母液中の塩基性油は殆んど回収さるるものと思われる。

なお分離せられたる塩基の中には水分並びに硫酸その他の固型物が溶存又は懸濁していたこれ等の定量法として次の如く行つた。即ち水分の定量にはベンゾールを加え共沸を利用して蒸溜し、更に140°C まで塩基性油を溜出せしめ、溜出液を脱水し油量より含水量を逆算した。又硫酸その他の固型物は上記蒸溜残にピリジンを加え濾過して秤量した結果約5%含まれていた。但しこの際中和分離後直ちに行わぬと時間が経つにつれて析出し上記の固型物が少なくなつて行く。

(2) 石炭ガス中の塩基の定量法について

概説に述べた如く、石炭ガス中の塩基性油の分析値は區々別々の値が發表せられているが、

これは分析法にもよることと思われる。一般にピリジン塩基の定量法としては多くの発表があるが、各工場にて一般に行われている方法は過沃化ピリジン法¹²⁾、次亜臭素酸ソーダ法¹³⁾、硫酸滴定法及び直接分離測定法等であるが、石炭ガス中の塩基性油の定量には次亜臭素酸ソーダにより NH_3 を分解し、然る後硫酸溶液を滴定するのが適當であると思われるので、この方法を若干工夫して行つた。今一つ注意すべきことは滴定によつて測定された遊離硫酸量を塩基性油に換算する場合に、如何なる分子量を用うるかであるが、筆者は飽和器前後共前述せる如く硫酸母液に蓄積された塩基性油の精溜により推定せる成分比より計算した平均分子量を以てした。

装置及び試料採取法

石炭ガス中の塩基分を採取するために、飽和器前、豫熱器後の間並びに飽和器直後のガス管にほぼ中心部よりガスを採取できる如く側管を設け、これによりガスの一部を35%硫酸約200c.c.を入れた洗気吸収瓶2箇に通じ、塩基を吸収せしめ、以降濃苛性ソーダ溶液を入れた洗気瓶により CO_2 ガスを除き、塩化カルシウムにより水分を除去後活性炭によりベンゾールを吸着せしめガスメーターを通じてガス量を測定した。硫酸溶液はタールミストのために若干着色せるもそのまま試料とした。ガスメーターにおけるガス温度は30°Cで、ガス量はベンゼン、全塩基（アンモニアとして）補正量を加算（但し CO_2 量を2%乾燥ガスとして）*N.T.P.* に換算し試料ガス量とした。

このときのークスガス分析平均値は次の如きものであつた。

	CO_2	炭化水素	O_2	CO	CH_4	H_2	N_2
I	2.0	4.1	0.3	6.7	35.0	49.5	2.4
II	2.2	6.1	0.3	6.4	38.2	44.5	2.3
III	2.3	5.2	0.3	6.2	36.7	46.9	2.7

第 6 表 石炭ガス補正表

	石炭ガス 温度 °C	石炭ガス 通気時間 hr.	含 塩 基 補 正 量 l	ベンゾー ル補正量 l(g)	炭酸ガス 補 正 量 l	ガ メ ー タ ー ガ ス 量 l	メーター 平均温度 °C	測 定 時 平均気圧 mmHg	N. T. P. ガ ス 量 l
I	35	44	15.3	4.2 (14.7)	28	1,399	30	760.2	1,227
II	37	44	15.4	4.8 (15.0)	32	1,444	30	755	1,245
III	38	47	28.0	10.0 (34.8)	48	2,053	32	756	1,818
後	45	206	—	26.0	164	6,414	37	758	5,780

全塩基定量法

上記硫酸溶液吸収試料の10c.c.をとり水にて稀釋して200~300c.c.となしキエールダール・フラスコにて苛性ソーダにて分解蒸溜を行い、溜出液を $1/10$ 規定硫酸溶液10c.c.中に補集、苛性ソーダ規定液にてメチルオレンジを指示薬として逆滴定を行う。この際豫備實驗としてピリ

チンの溜出試験を行い次圖の如き曲線を得た。故に約1/3容量の溜出にて蒸溜を止めた。溜出 factor を96.6%とする。

ピリジン塩基の定量

上記全塩基中のピリジン塩基の定量のために塩基中の NH_3 を次亜臭素酸ソーダによつて分解した後ピリジンを前記方法と同様にしてキエールダール装置にて蒸溜滴定を行つた。即ち前記試料を100~200c.c.

(ピリジン塩基含有量の微量なるためになるべく試料を多く取る) 取り濃アンモニア水にて遊離硫酸を中和し更にアルカリ性とした後蒸溜して硫酸にとり、20%苛性ソーダ溶液30c.c.と臭素飽和溶液100c.c.の混液を、液が微黄色となりネスラー試薬にて NH_3 の存在を認めなくなるまで加え、こ

れを再び蒸溜して硫酸規定液に補集し全塩基の場合と同様に逆滴定する。なおこの方法は低沸点ピリジン塩基の場合99%以上の精度を有することを確めた。

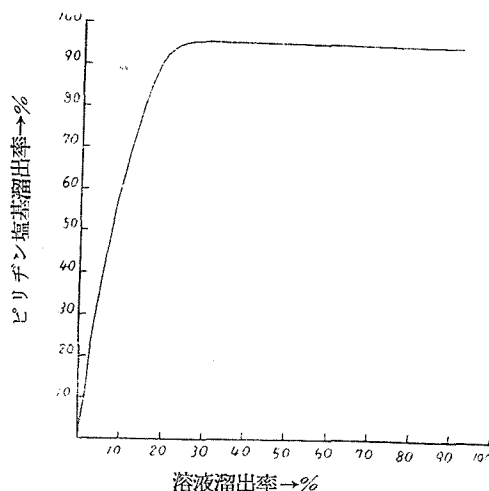
石炭ガス中のアンモニア量の決定は全塩基測定の際の硫酸當量よりピリジン塩基硫酸當量との差を以てした。且つピリジン塩基に換算の際は平均分子量を88.6とした。分析値平均は前記第3表に示した。

(3) タール溜分より塩基性油の回収

概説において述べた如く乾溜生成物中のタール塩基はその大半が酸性油と共にタールの中に分布している。然しながらタール中の塩基性油は他の油と同様に高沸点部に富み、以前の研究¹⁴⁾にピリジンは石炭酸と共沸し180~200°C溜分に集積すると發表されたるも、それに反して低沸点部特にピリジンはベンゾール類と共に石炭ガス中に含まれアンモニア飽和器に補集されることが明かとなつた。然しながら前述せる如くピリジン同族體あるいはキノリン塩基の利用の可能性が高くなるにつれタール溜分中の塩基性油の回収の必要も漸次高まつて來ている。

筆者等は前記期間中に輕油、中油について工業規模にて塩基の回収試験を行つた。

使用せる各溜分については實驗期間前半月より蒸溜されたるもので特に中油については試験目的のために2種類の試料を作製した。原料タール100匁よりの平均歩留を示すと次表の如くであつた。



第2圖 キエールダール蒸溜に於ける
ピリジンの溜出曲線

第 7 表 タール蒸溜並びに脱酸脱晶油歩留(Ⅰ) (7月7日~26日間の平均)

タール 100	— 分 離 水	5.83	— タ ー ル 酸	0.205 (7.9%)
	— 軽 油(A) (~210°C)	2.59	— 粗ナフタレン	0.835 (32.3%)
			— 軽 油(B)	1.550 (59.8%)
	— 中 油 (210°C~230°C)	3.07	— タ ー ル 酸	0.435 (14.5%)
			— 粗ナフタレン	1.212 (39.4%)
	— 重 油 (230°C~300°C)	13.58	— 中 油(B)	1.423 (47.1%)
	— アントラセン油	13.39		
	— ピ ッ チ	61.54		

第 8 表 タール蒸溜並びに脱酸脱晶油歩留(Ⅱ) (7月27日~30日間の平均)

タール 100	— 分 離 水	5.53	— タ ー ル 酸	0.148 (7.25%)
	— 軽 油(A) (~180°C)	2.04	— 粗ナフタレン	0.610 (62.75%)
			— 軽 油(B)	1.282 (62.75%)
	— 中 油(A) (180~260°C)	15.80 ^①	— タ ー ル 酸	2.52 (16.0%)
			— 粗ナフタレン	6.51 (41.2%)
	— 重 油	15.79	— 軽 油(B)	7.77 (43.8%)
	— アントラセン油			
	— ピ ッ チ	60.87		

塩基性油の回収は常法の硫酸抽出法で脱酸設備を流用し約8立米の底部圓錐型の洗滌槽内に5~6廬の試料油を装入35~45%の硫酸を塩基含量と平均分子量より計算して10%過剰に注入し攪拌静置後硫酸溶液を検液器により分離して硫酸塩基用タンクに貯え、0.5立米の中和槽に約0.4立米宛液安により中和プロモチモールブラウ (pH6.0~7.3) を指示薬として終点を求め静置後分離した。

なお中油については後述する如くキノリン塩基の回収を目的として豫備実験の結果硫酸の量を制限することによつて、高沸点塩基を選擇的に分別抽出する可能性を認めたので、中油試料をタール蒸溜において210~230°Cに分溜して塩基を回収せる場合と硫酸を計算量の半分を用いた場合とを比較した。

(4) タール軽油より塩基性油の回収試験結果

第 9 表 タール軽油 (～210°C) 硫酸洗滌工程 (7月23日～24日)

	軽 油 ($d_4^{20}0.97$)	硫 酸 ($d_4^{20}1.37$)	分離硫酸塩基 ($d_4^{20}1.2$)			脱塩基軽油 ($d_4^{20}0.97$)	
	kg	kg	kg	歩留 %	塩基含有率 %	kg	塩基含有率 %
I	5,772	300	642	11.0	36.4	5,527	0.3
II	5,650	295	526	9.3	34.4	5,406	0.4
III	5,924	300	585	9.9	36.4	5,553	—
IV	5,802	290	583	10.05	34.5	5,414	0.1
平均	5,787	298	584	10.01	35.4	5,475	0.26

(攪拌時間—2～3時間, 静置時間—6～10時間, エマルジョン生成 1～3%)

第 10 表 硫酸塩基 (タール軽油) 中和工程 (7月24日～25日)

	硫酸塩基 ($d_4^{20}1.2$)		液安使用量 kg	分 離 塩 基 ($d_4^{20}1.00$)			硫酸母液 $d_4^{20}1.22$ kg
	kg	遊 離 酸 %		kg	歩 留 %	對輕油歩留 %	
I	473	4.31	30.2	173	36.6	3.06	296
II	467	4.31	28.6	188	40.2	4.02	314
III	408	4.31	21.4	138	33.8	3.38	227
平均	446.3	4.31	26.7	166	36.8	3.68	232

(5) タール中油より塩基性油回収に對する豫備實驗

タール中油よりキノリン塩基の回収を目的として豫備實驗を研究室において行つた。

タール中油より得られたる塩基はその蒸溜試験より見て餘りに高沸點部が多く, 硫酸及び中和用アンモニア使用量より見ても又後處理の蒸溜操作より見ても經濟的且つ能率的に好ましくない狀況であるので硫酸量を制限することによつて選擇抽出の可能性を試験した。

中油塩基試料の採取

通常の分溜 (180～260°C) による中油を試料として研究室規模にて試料のための塩基を採取した。

試料中油16kg (比重 $d_4^{20}1.02$) 中に塩基分5.5%含有するものとし, 塩基平均分子量を150として計算し, その約倍量の35%硫酸2.5kgを以て洗滌, 得られたる硫酸キノリンを分解し脱水塩基として比重1.05の油を約800g得て蒸溜試験に附した。

第 11 表 中油塩基蒸溜試験 (脱水塩基について容量百分率)

F.D.	～120°C	～140°C	～160°C	～200°C	～250°C	残
105°C	2.3%	7.7%	16.0%	36.7%	66.0%	34.0

なお、工場試験室において行われた中油塩基の試料は 250°C 以上の沸点の塩基が54%にも上る記録があり、上記実験はやや高沸点部の少い例であろう。

次に塩基性油の再蒸溜によつて得られたる200~250°C溜分及び250~355°C溜分を同量混合し、更にキシロールを溶媒として加え36.2%の硫酸を塩基の平均分子量 150 として計算した計算量と計算量の1/2及び1/3の硫酸を用いて実験室的抽出試験を行つて見た。

試料

200~250°C 溜分 50g	} 100g (平均分子量 150 として 0.67mol)
250~355°C 溜分 50g	
キシロール 200g	

硫酸量

No.1 當量の場合	90g (d_4^{15} 1,274)	114.4c.c.
No.2 1/2當量の場合	45g (/)	57.2c.c.
No.3 1/3當量の場合	30g (/)	31.4c.c.

上記のものを振盪時間 : 10分, 静置時間 : 1時間, 後苛性ソーダ溶液にて分解後分離せる塩基を脱水して次の如き結果を得た。

第 12 表 中油塩基選擇抽出實驗結果

	回 收 塩 基				蒸 溜 試 験 (容量百分率)					~250°C	
	收 量 g	比 重 d_4^{15}	回 收 率		F.D. °C	~200°C %	~230°C %	250°C %	残 %	塩 基 對 塩 基 %	收 率 對 硫酸 %
No.1	76.0	1.057	76	70	100	6	21	45	55	34.2	34.2
No.2	44.0	1.041	44	88	102	7	28	67	33	29.5	59.0
No.3	30.0	1.025	30	90	102	5.5	28	70	30	21.0	63.0

斯かる實驗の結果を以て直ちに實際中油の場合に比較することは良くないが、その傾向を推察し得るものと思う。豫期せる如く硫酸の用量に従い低沸点塩基を選擇的に回収する可能性が認められる。この理由は高沸点塩基の硫酸との反応性並びに中性油と水とに對する溶解度の差に基くものと考えられるが、なお研究の餘地があるものと思う。

(6) タール中油より塩基性油の回収試験 (I)

前項の目的と同様の目的で、タール蒸溜の際に中油溜分を210~230°Cに分溜せるものについて7月30日より8月4日までに塩基の回収を行つた。沸点 238°C のキノリン分を目的として溜分を 230°C でに分溜したのは蒸溜の際に水蒸氣を吹き込むため沸点が多少低下且つ溫度計の補整を含めた理由による。試料中油は約 5 kg を用い前記輕油の場合と同様に行つた。

1. 抽出作業

第13表 中油塩基抽出作業条件

	中油 $d_4^{20} 1.01$ kg	硫酸 $d_4^{20} 1.264$ kg	攪拌				静置	
			時間 hr	温度 始	变化 中	終 °C	回転数 r.p.m.	時間 hr. 温度 始 °C 終 °C
I	5,679	513	3.00	28	45	42	115	15.5 42 35
II	5,867	494	2.00	27.5	42	41	120	14.5 41 34
III	5,679	588	2.00	28	48	46	112	13.0 46 38
平均	5,775	532						

第14表 分離生成物性状表

(1) 硫酸キノリン

	容 量 l	比 重 d_4^{20}	重 量 kg	対中油歩留 %	塩基含量 %	遊離酸 %	色 調
I	730	1.023	878	15.5	34.4	7.183	赤橙色
II	731	1.204	880	15.0	37.9	6.720	赤橙色
III	876	1.295	1,134	20.0	36.2	9.73	茶褐色
平均	779	1.234	964	16.8	36.1	7.944	—

(2) エマルジョン

(3) 脱鹽基中油

	容 量 l	比 重 d_4^{20}	重 量 kg	容 量 l	比 重 d_4^{20}	重 量 kg	塩基含量 %
I	2	—	—	5,312	1.000	5,312	0.8
II	1	—	—	5,462	1.004	5,489	0.7
III	10	1.21	12.1	5,126	0.998	5,116	—
平均				5,300	1.004	5,321	0.75

2. 中和作業

第15表 硫酸キノリン(中油)中和作業条件

	硫酸キノリン量 $d_4^{20} 1.234$ kg	使用アンモニア		温 度			静 置	
		吹込時間 hr	使用量 kg	始 °C	中 °C	終 °C	時 間 hr.	温 度 °C
I	482	5.8	44.2	22	53	47	2.5	23
II	485	5.3	37.8	23	54	48	4.0	22
III	486	4.6	35.4	22	53	30	3.5	24
平均	484	5.2	39.1					

第 16 表 分離生成物性状並収率

	キノリン塩基					硫酸溶液	
	容 量 l	比 重 d_4^{20}	重 量 kg	歩 留 %	對中油歩留 %	收 量 kg	比 重 d_4^{20}
I	201	1.034	208	43.2	6.69	215	1.25
II	180	1.036	187	48.6	5.78	275	—
III	198	1.034	205	42.2	8.40	286	—
平均	197	1.035	200	41.7	6.93	258.6	1.25

(7) タール中油より塩基性油の回収試験 (II)

(5)の豫備實驗の結果より，硫酸量の制限による選擇抽出の工業規模試験を8月4～5日に行つたが時間並びに工場の豫定のため1回のみよりできなかつた。試料中油は第7表の180～260°C溜分で硫酸は塩基の平均分子量 144.8として計算量の59%であつた。

作業條件は次の如し。

1. 原 料

中 油				硫 酸			
容 量	比重(d_4^{20})	重 量	塩基含量	濃 度	容 量	重 量	
5.436m ³	10.2	5,545kg	7.5%	34.8%	187 l	236kg	

2. 抽出作業條件

攪 拌			靜 置		
時 間	溫 度 變 化	回 轉 數	時間	溫 度	
2時間10分	34°C—47°C—46°C	110 r.p.m.	25.5	46→35°C	

3. 分離生成物性状

硫酸キノリン

容 量	比 重	重 量	含塩基率	遊離酸	歩留
438 l	d_4^{20} 1.234	542kg	37.0%	6.75%	9.75%

エマルジョン

脱塩基中油

容量	比 重	重量	容 量	比 重	重量	含塩基率
31 l	d_4^{20} 1.15	36kg	5.033m ³	d_4^{20} 1.032	5,194kg	2.0%

4. 中和作業條件

硫酸キノリン	NH ₃ 使用量	攪拌時間	溫度變化	靜置時間	溫度
360kg	31.3kg	4.5hr	21°C—52°C—42°C	1.6hr	31°C

5. 分離生成物性状並びに収率

粗キノリン塩基

硫酸溶液

容量	比重	重量	歩留	對中油歩留	容量	比重	重量
951	$d_4^{20} 1.039$	99kg	36.5%	3.5%	2301	$d_4^{20} 1.25$	278kg

(8) 各回收粗塩基に對する油分蒸溜試験

前記各項によつて得られたる粗塩基について脱水並びに蒸溜試験の結果を次表に示す。但し硫酸母液よりの塩基については該當項において述べた方法にて脱水並びに固型分を除去し、他の塩基については一應 140°C までの溜出物について苛性加里にて脱水し油量より水分の定量を行い、この脱水物と殘油とを併せて蒸溜試験を行つた。

第 17 表 各種回收粗塩基試験結果比較表

試 驗 項 目	母 液 塩 基	輕 油 塩 基	中 油 塩 基 (180~260°C)	中 油 塩 基 (210~230°C)	中 油 塩 基 (180~260°C) (硫酸半量)
粗 塩 基 歩 留	2.55%	3.68%	—	6.9%	3.5%
固 型 分	5%	—	—	—	—
水 分	30%	18.6%	—	15.1%	7.8%
脱 水 塩 基 歩 留	1.66%	3.0%	5.0%	5.9%	3.2%
脱水塩基比重 d_4^{20}	0.9940	1.013	1.05	1.036	1.025

(脱水塩基蒸溜試験—容量百分率)

初 溜 溫 度	109°C	101°C	105°C	100°C	102°C
初溜~120°C 溜分	52	32	2.3	3.6	1.6
120~140°C 溜分	27	25	5.4	6.3	7.3
140~160°C 溜分	6	18	8.3	19.8	14.0
160~200°C 溜分	10	10	20.7	24.4	24.3
200~250°C 溜分	3	10	29.3	31.6	39.3
250°C 殘 油 分	2	5	34.0	16.3	14.0
~250°C 塩基 收率	1.63%	2.85%	3.25%	4.94%	2.75%

(9) 試験結果に對する考察

概説にて述べた目的の下に分析及び工業的回收試験を行つたが、全般的に塩基含有率分析値に比しかなり下廻る歩留を示していることが認められた。勿論殘油並びに中和後の分離硫酸溶液に對する損失はその定量法が工業試験のため精度を欠いたことと、大規模實驗の不馴れのため抽出硫酸量その他の使用量の不精確という點にも責は免れないものがある。然し同時に裝置上の欠陥も若干あり、特に中、輕油洗滌の際の攪拌裝置、速度並びに時間等に充分熟達せざる許りでなく、その良好なる作業條件を検討できなかった點も遺憾であつた。又、エマルジョ

ンの生成も1回毎に異なり生成条件の検討もできなかつたが、使用硫酸の濃度、作業温度等が攪拌速度あるいは静置時間等よりも重大なる関係を有することが認められ工業化に際してはなお研究を要する問題である。

ガス中の塩基の定量も人と器具並びに時間の不足のため飽和器前後よりできなかつたことは残念であつたが、かかる試験はある一定期間内に、特に工場全體が標準状態に稼動せる場合に、各乾溜生成物の試料採取と共に行うべきことでありその意味で各塩基源より回収された塩基を比較できたことは幸いであつた。飽和器前後のガス中の塩基の定量の結果は期待せるより少ない値を認めたが母液に蓄積される塩基量は前ガス含量の約50%で逃散する塩基の回収が重要な問題として検討されねばならない。後述する如くガス軽油中の成分は低沸点成分の含量が非常に乏しく寧ろ吸収油中の塩基が軽油分に移行せるのではないかと疑われる點もあり、その前でファイナルクーラーにおいて水溶性低沸点塩基が廢水と共に流去ことは特に利用價值の高い塩基と推定される故、ピリジン塩基増産の目的にも反することである。且つ又、飽和器における塩基の蓄積状況を知るためにも後ガスの分析を數多くすべきであるが濃度稀薄なためできなかつた。母液中の塩基は一定濃度に達するまでは直線的に上昇し2.5%程度に到つて變化せぬようであるが、この間低沸点成分の置換えもある程度考慮せねばならぬことであり母液抽出の時機は綿密に調査すべきであろう。

前記のことと併せて飽和器後にでき得ればピリジン飽和器あるいはスクラッバーを置いて回収を企圖することは硫酸製造作業にも影響することなく低沸点塩基の置換え等の心配もないことであるから低沸点塩基の増産上必須の條件と思考せられる。

キノリン塩基を目的としたタール中油の洗滌は硫酸量制限して行つた場合、210~230°Cに分溜せる中油を洗滌せる場合に比して油分收量も當然少いがタールよりの分溜歩留が5倍であり含有成分の状態は殆んど變らず、酸性油及びナフタレン等の生産に差し支えることなく、硫酸及び中和用液安の節約からも後處理の蒸溜容量、熱源等縮小あるいは節減からも實施して然るべきものと思考される。

III 各回収塩基の精密蒸溜による成分分布試験

前項にて回収された粗塩基を脱水し、更に蒸溜して250°Cまでの油分について、筆者の試作せる精溜塔により精密蒸溜を行い各種塩基の成分分布を調べ各成分含量を比較した。

(I) 使用せる精溜塔について

本實驗に使用した精溜塔は筆者の試作せるもので、各種タール系炭化水素並びに誘導體の混合物分析及び分離に使用しており、合成高級アルコールの分析にも使用して良好なる成績を収めている。

塔の諸元

塔 長 1280mm, 徑 10mm

充填物 18-8ニクロム (26番) 製單螺輪 外徑 3 mm

保 溫 電熱線による二段加熱償却式保温

塔の外側に二重ガラス管で覆い内側を加熱管、外側を保護管とし上部500mm, 下部780mmを20番ニクロム線にて50mm~80mmのピッチで巻いてある。内部精溜部分を透視出来る様にして各部の溢流を発見出来る様にした。又加熱管と精溜塔の間に温度計を五ヶ所に封入し塔の温度分布を調節出来る様にした。

塔 頂 全縮型, 球面磨合せによる手働還流比調節。

塔の性能

蒸發速度 240ml (liq)/hr, 平衡到達時間 1時間30分の場合

理論段數 ($C_6H_6-CCl_4$ 系) 20段, H.E.T.P. 64.0mm, Hold up 20ml (1.0ml/plate),

Efficiency factor 540 plates/hr

蒸發速度 190ml (liq)/hr, 平衡到達時間 1時間50分の場合

理論段數 ($C_6H_6-CCl_4$ 系) 25段, H.E.T.P. 51.2mm, Hold up 10ml (0.52ml/plate),

Efficiency factor 366 plates/hr

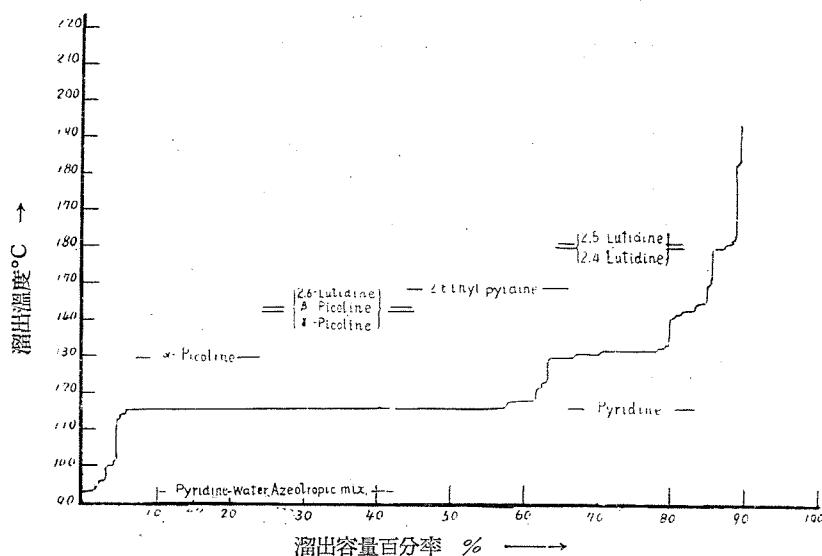
(2) 精密蒸溜試験

前項に挙げた精溜塔を使用して, 回収試験において得られた塩基性油の 250°Cまでに溜出する脱水油分について精密蒸溜を行つた。操作としては試料を150c.c.取り, 蒸發速度 250~550ml/hr の範囲にて滴數により調節し, 還流比を 10(20)~35として蒸溜を行い1°C毎に記録した。溜出温度を溜出容量百分率に對して取つた蒸溜曲線を示すと次の各圖の如くなるが溜出温度に對しては温度の補整を行つて示してある。又各圖中に既知の塩基性油の沸點を示したがこれは船久保氏著のコールタール成分分布表¹⁵⁾より引用したもので各成分の沸點は次の如きものである。なお單蒸溜にてはいずれも初溜100°C以上のものであつたが, 數パーセントの水分共沸溜分92~98°Cが含まれていた。且つ又, 高沸點部 240°C以上については溜出が困難にてかなり不精確なものと豫想される。

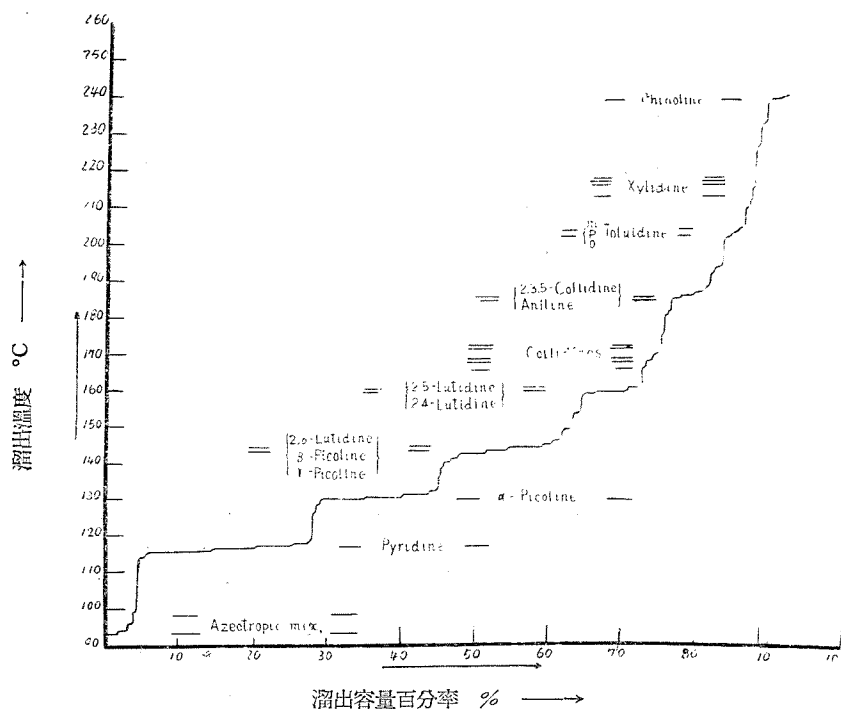
第 18 表 コールタール中の塩基性油沸點表

成 分	沸 °C 點	成 分	沸 °C 點	成 分	沸 °C 點
Pyridine	115.5	2,4,6-Collidine	172	Chinoline	238.05
α -Picoline	130.0	2,3,6-Collidine	174	Iso-chinoline	243.5
β -Picoline	144.0	Aniline	184	Chinaldine	247.6
2,6-Lutidine	144.0	2,3,5-Collidine	185	8-Methyl chinoline	247.6
r -Picoline	145.0	Dimethyl aniline	192.6	3-Methyl isochinoline	252.3
2-Ethyl pyridine	148.0	o -Toluidine	200.7	1-Methyl isochinoline	255
2,4-Lutidine	158.5	m -Toluidine	203	2,8-Dimethyl chinoline	255
2,5-Lutidine	160.0	p -Toluidine	203	7-Methyl chinoline	258
2,3-Lutidine	164	1,2,4-Xylidine	212	6-Methyl chinoline	259
3,4-Lutidine	164	1,2,5-Xylidine	215	1,3-Dimethyl isochinoline	262

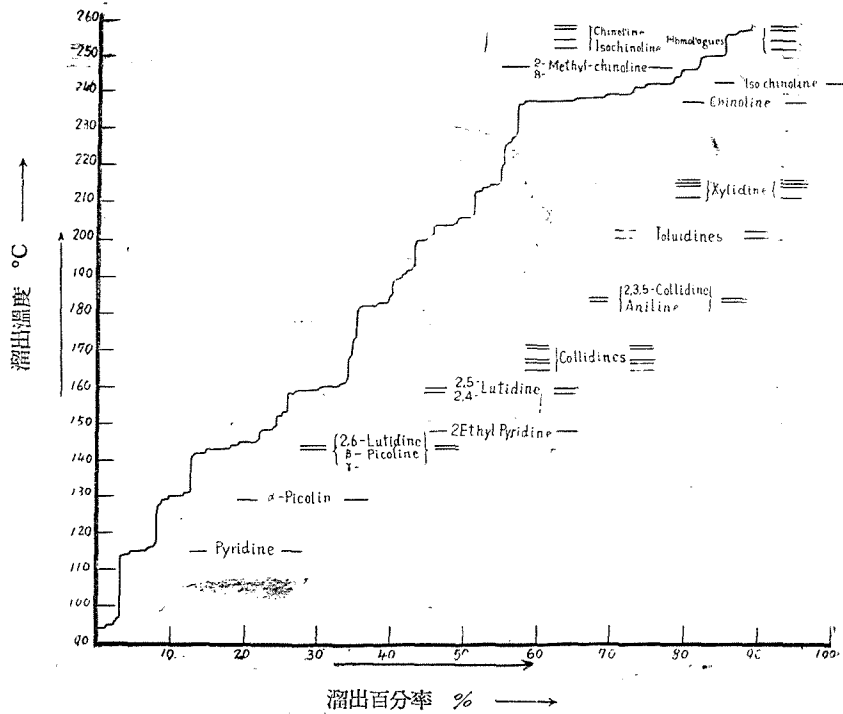
4-Ethyl-pyridine	165	1,3,4-Xylidine	216	5-Methyl isochinoline	254.9
2,4,5-Collidine	167	1,4,2-Xylidine	217	4-Methyl chinoline	265.5
3,4,6-Collidine	168	1,3,5-Xylidine	221	3-Methyl chinoline	265.5
2,3,4-Collidine	168	1,2,3-Xylidine	223.8	6-Methyl isochinoline	265.5
3,5-Lutidine	171	2,3,4,5-Tetra- methylpyridine	234	5,8-Dimethyl chinoline	270



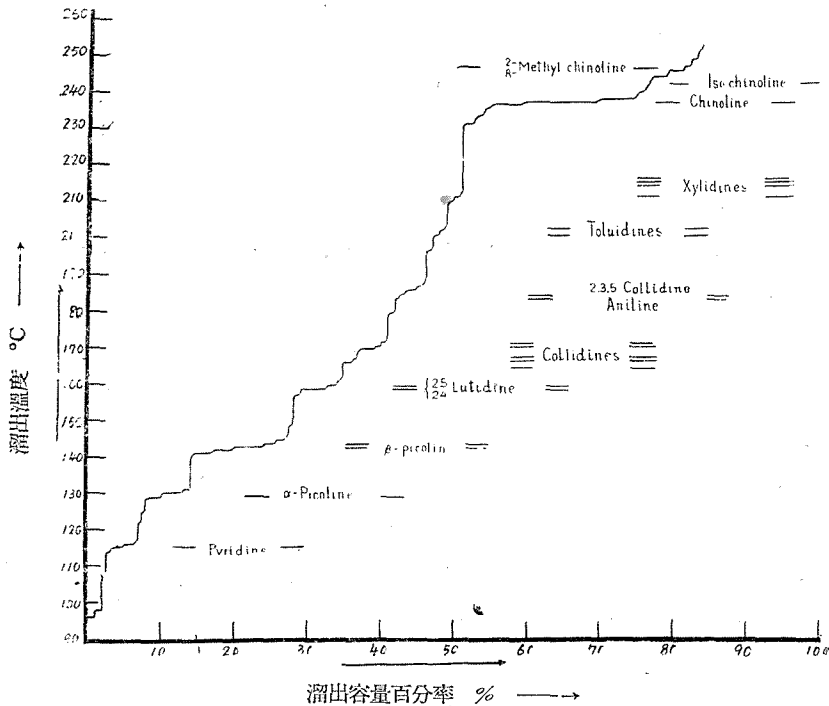
第 3 圖 硫安母液より回収せる塩基性油 (～250°C溜分) の精溜曲線 (還流比10～30)



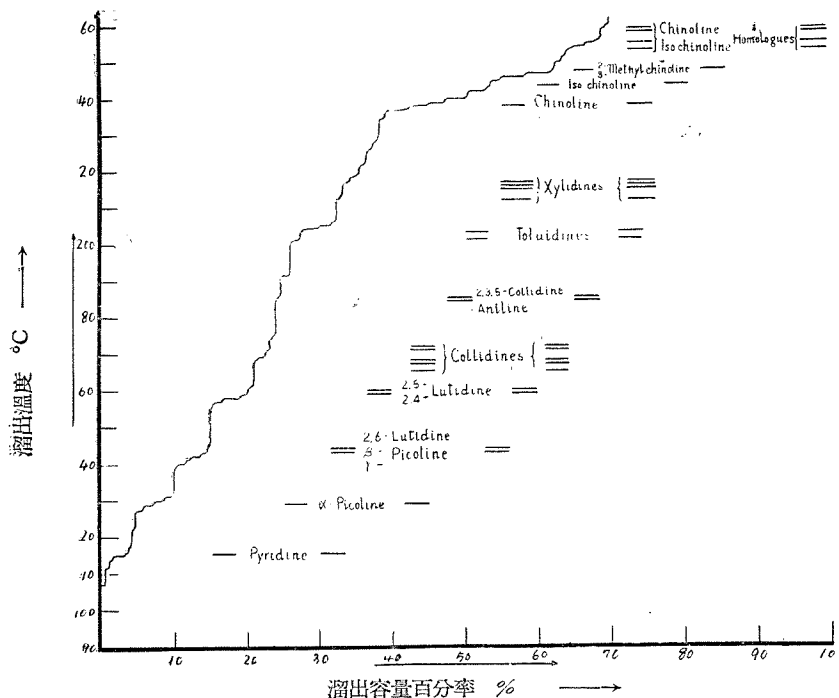
第 4 圖 タール軽油より回収せる塩基性油 (～250°C溜分) の精溜曲線 (還流比20～35)



第 5 圖 タール中油 (180~260°C溜分) の硫酸半量にて回収せる塩基性油 (250°C溜分) の精溜曲線 (還流比 20~35)



第 6 圖 タール中油 (210~230°C溜分) より回収せる塩基性油 (~250°C油分) の精溜曲線 (還流比 20~35)



第 7 圖 ガス軽油より回収せる塩基性油の精溜曲線

(3) タール塩基成分分布について

各精溜曲線よりタール塩基の成分分布を推定すると次の第19表の如くなるが、ガス軽油より回収せる塩基性油は今回の試験以前に回収試験を行つた際に得たもので 250°C 以上の溜分をも含めてある。

現在利用の対象となつてゐるのは150°C以下の溜分でピリジン、 α -ピコリン及び β -ピコリンの溜分で、 β -ピコリン溜分には前記の如く2,6-ルチデン、 β -ピコリン及び γ -ピコリンの3成分を含んでいる。150°C~230°Cの中沸點溜分中には2,5-ルチデン及び2,4-ルチデンの沸點に相當する部分に著量溜分が認められ、且つこの中で180~220°Cの溜分はジアゾ化試験によつて第一級アミンの反應を顯著に示し、アセチル化によつて第一級アミンの定量を行つた所約60%までの收量が得られた。この溜分中ではアニリン及びトルイジン類の沸點附近に若干の溜分が見られたが定量的な分離は困難の如く思われた。220°C以上にはキノリンの沸點附近までは著量成分なく、精溜塔の蒸溜性能が著るしく減退しているにも拘わらずキノリン溜分の分離は比較的鋭く現われたがそれ以上の高沸點部の分離は筆者の使用せる精溜塔では不可能と思われた。

なお、各回収源別に検討すると次の如くなる。

1. 硫安母液 (第 3 圖)

この塩基は250°Cにて分溜するまでもなくその大部分が160°C以下で溜出し50%以上のピリジン含有量を有し、低沸點塩基性油の最良回収源であることはいふまでもない。 α -ピコリンは

約15%, β -ピコリン溜分が5%, 2,4-及び2,5-ルチデンが数%回収し得るものと推定される。

2. タール軽油 (第4圖)

タール軽油より回収された塩基性油も又低沸點塩基の回収源として有用で、ルチデン溜分をも含めて160°C以下に70%以上の溜分を含み、第一級アミン含有溜分が15%ある。なお、高沸點部にキノリン溜分も數パーセント含まれているものの如く思われ低沸點塩基の回収残よりキノリンの回収も可能と思われる。大體の組成よりピリヂン溜分が20~25%, α -ピコリン溜分が12~13%, β -ピコリン溜分15%, ルチデン溜分7~8%程度の回収が可能と考えられる。

3. タール中油 (第5圖, 第6圖)

タール中油より回収せる塩基性油は 250°C 以下に分溜されたものについては殆んど同様の組成で160°C以下の低沸點溜分が35%, 第一級アミン含有の中沸點溜分が15~20%, 220°C以上の高沸點部が45~60%で、勿論當初の豫想通りキノリン塩基の回収源として有用であることはいうまでもない。低沸點部よりも各成分の分離回収は充分可能で頗る重要なタール塩基の回収源であると思われる。大體の組成よりピリヂン4~5%, α -ピコリン4~6%, β -ピコリン8~12%, ルチデン溜分6~8%でキノリン溜分はイソキノリンを含めて20~25%回収し得るものと思われる。唯タール蒸溜において210°C~230°Cに分溜せる中油より回収した塩基の方が各有用成分の分量が多く出ているのは精溜の精度が高かつたためと思われるが、タール蒸溜において180°C, 及び210°C等の分溜は水蒸氣吹込みのせいもありかなり不精確なものであることが推定せられる。

4. ガス輕油 (第7圖)

ガス輕油より回収せる塩基は既に論述せる如く、又精溜曲線にも明瞭に見らるる如く、石炭ガス中より抽出されたにしては餘りに低沸點成分に乏しく同時に又高沸點部に富んでいる。このことは次の二つの豫想を推定せしめるものと思われる。即ち一つはフアイナルクーラーにおいて NH_3 -飽和器より逃散した塩基性油の低沸點成分はその水溶性によつて莫大な廢水中に溶解し去るとの豫想であり、他の一つはベンゾール・スクラツパーに使用される吸収油は現在まで塩基性油の回収が行われていない所のタール高沸點溜分故その含有している塩基性油分がガス輕油中に移行したものであるとの推論である。

精溜試験は 250°C に分溜せざる試料について行われたもので上記のものと比較するために粗蒸溜にて250°C以上35%として各成分を計算すると、160°C以下の低沸點成分が約30%, 第一級アミン含有の中沸點溜分が約23%, キノリンを含む高沸點部が47%といった組成となり中油塩基の組成とほぼ等しくなる。なお、各成分はピリヂン2~5%, α -ピコリン5~7%, β -ピコリン溜分8~10%, ルチデン溜分5~7%, キノリン20~23%の回収が可能と考えられる。

なお第一級アミン含有溜分は前述の如く約60%の第一級アミンを含有しているが、精溜曲線より推定するに各塩基ともアエリン及びトルイデン等の沸點に相當する部分に著量の溜出量を見るので芳香族第一級アミンの回収も可能なものと推定される。

各塩基性油より各成分の回収可能推定量を一括して表記すると次表の如くなる。

第 19 表 各種塩基性油成分分布表 (250°C以下溜分について)

塩基の種類	低沸点成分 (~160°C)	中沸点成分 (160~ 220°C)	高沸点成分 (220~ 250°C)	ピリジン (115.5°C)	α -ピコ リン溜 (128~ 130°C)	β -ピコリン 溜 (140~ 145°C)	ルチン溜 (158~ 160°C)	キノリン溜 (235~ 243°C)
硫安母液	89%	—	—	52~55%	12~15%	4~5%	2~3%	—
タール軽油	70	20%	10%	20~25	12~13	13~15	7~8	2~3%
タール中油	35	20	45	4~5	4~6	8~12	6~8	20~25
ガス軽油	30	23	47	3~5	5~7	8~10	5~7	20~23

IV 総 括

石炭乾溜工業におけるタール塩基の回収源に對する検討を行い硫安母液、タール軽油、タール中油について工業的規模の回収試験を行い、且つその各試料並びにガス軽油より、以前に回収せる塩基性油について精溜試験を行つて成分分布を調べた。

結果を一括すると次の如くなる。

1. 高温乾溜による石炭ガス中の塩基性油並びにアンモニアの量はアンモニア飽和器前後においてそれぞれピリジン塩基0.25g/m³、0.105g/m³でアンモニアは10.31g/m³、0.02g/m³であり、飽和器におけるピリジン塩基の回収率は58%で相當量の低沸点塩基の逃散することが分つた。

2. 飽和器内の硫安母液より 250°C 以下の有用塩基性油は 1.63 %を回収しその大部分は 160°C 以下の低沸点塩基であつた。

3. ガス軽油より回収せる塩基性油は低沸点塩基性油に乏しく且その組成は中油塩基に酷似していた。

4. 以上のことから NH₃ 飽和器の後ファイナルクーラーの前においてガス中のピリジン塩基の回収の必要なることを推定した。

5. タール軽油よりタール塩基の250°C以下油分が2.85%回収され、重要なピリジン塩基並びにキノリン塩基源なることが立證された。

6. タール中油より塩基性油の回収には硫酸量を制限することによつて有用キノリン塩基の選擇的抽出が可能であり經濟的な回収を行い得ると推定した。250°C以下の油分は中油の2.75%の收率で回収された。

7. 同様の目的でタール中油の分溜を210°C~230°Cに行つたものについては、そのタール蒸溜よりの收率が通常中油の1/5であつたが塩基性油の有用油分は4.94%であつた。

8. 各回収源より回収せる塩基性油の有用油分の精溜曲線を作製し、各有用成分の分布を調べ回収可能量を推定した。

9. 第一級アミンを含む中沸點溜分は硫安母液塩基を除いて各種塩基とも約20%含まれ、アニリン、トルイデン等の回収の可能性を推定した。

結 語

本實驗並びに試験を行うに當つて多大の御援助と便宜を圖つて戴いた富士製鐵室蘭製鐵所の前所長香春三樹次氏並びに化成課長種村正氏、又試験に協力して下さつた化成課職員の諸氏並びに助手石川君、學生8名の諸君に深甚の感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 倉田：コールタール，**2**，398，(1950)
- 2), 3) 山本，川島，石渡：同上，**2**，166，(1950)
- 4) 石橋，榎：同上，**2**，169，(1950)
- 5) 武石，渡邊：同上，**2**，11，(1950)
- 6) 玉置，種村：北海道工業技術研究發表會講演
- 7) 吉田：コールタール，**2**，404，(1950)
- 8) 小松：日本化學會北海道支部大會口頭發表
- 9) 落合：コールタール，**4**，382 (1952)
- 10) 伊藤：日本化學會第五年會口頭發表
- 11) 伊藤：北大彙報 第2號 タール鹽基の回收
- 12) 宗宮，神森：工化，**64**，228 (1948)
- 13) F. Harvey and C. F. Sparks：J. Soc. Chem. Ind., **37**，41 (1918)
- 14) Lung：Coal tar and ammonia part II. p. 846
- 15) 船久保：コールタール叢書 コールタールの化學