

北海道工業開発試験所技術資料

第4号

固体無煙燃料工業に関する調査

第2報

内外における低音タール利用の動向

昭和37年1月

工業技術院
北海道工業開発試験所

固体無煙燃料工業に関する調査

第 2 報

内外における低温タール利用の動向

ま え が き

本技術資料は、当試験所が昭和37年度から実施を予定している“低温タール処理に関する特別研究”に必要な基礎資料を得る目的で内外の低温タール工業について調査し参考となる事項をとりまとめたものである。

我が国の大気汚染防止の現状と、特に北海道地区における燃料問題については本調査の第1報に概説したが、対策面において、各省の37年度新政策発表と関連し新しい展開が見られる。

通商産業省は工業技術院長の諮問機関である工業技術協議会に昭和35年6月大気汚染対策技術部会を設置し広範な実態調査を進め統計を整備する等、着々と成果を収めている。

特に昭和37年度の通商産業新政策の要には産業公害の防止と保安の確保が含められ、産業公害防止対策を骨子とする大気汚染防止法案が作成され近く国会に提出される予定である。

一方、科学技術庁の昭和37年度重要施策にも、重要総合研究推進の一環として、環境科学技術の振興があげられ、大気汚染、水質汚濁等から国民を護る科学技術の研究を最重要テーマとして採りあげている。このように、大気汚染防止に関連する諸般の技術研究は国家的視野から一層強力かつ積極的に推進されるものと考えられる。

工業技術院北海道工業開発試験所は、冬期の家庭用暖房に起因する道内主要都市の大気汚染問題を解決すべく、固体無煙燃料製造の中間工業試験を主要テーマとして採りあげ、目下連続式堅型乾留炉の建設を進めている。

大気汚染防止を目的として固体無煙燃料を普及するには着火性にすぐれ消費者に好まれる特性を具備すると共に家庭暖房用炭と著しい価格差のないことが極めて重要である。これがため副産するタールおよび乾留ガスの有効利用によつて固体無煙燃料のコストダウンを図らなければならない。

本報は主として戦後における内外の低温タール工業の動向を把握し特別研究に資するため調査し、固体無煙燃料工業に関する調査（第2報）としてとりまとめたものである。

なお、低温タール利用に関する基礎研究の動向は技術資料第5号として発行する予定である。

昭和37年1月

工業技術院北海道工業開発試験所

調査担当

技官 館 林 昌 平

まえがき

目次

1. 英国における低温タール利用の動向	1
1-1 Coalite and Chemical Products., Limitedの低温タールより化学製品の製造	1
1-1-1 低温乾留の特徴と乾留生成物	1
1-1-2 低温タール精製法	3
1-1-3 低温タール製品とその用途	5
1-1-4 研究開発	14
1-1-5 タール処理の各種装置	15
1-1-6 その他の各種装置	22
1-1-7 その他の付属設備	23
1-1-8 拡張後の管理部門	23
1-1-9 拡張後の研究開発部門	25
1-2 National Carbonising Co., Ltd の Rexco低温タールの処理	26
1-2-1 Rexco法の歴史	26
1-2-2 Rexco法の副産物に関する研究開発	26
1-2-3 防錆剤の研究	27
2. カナダにおける低温タール利用の動向	28
2-1 Saskatchewan Power Corporationの研究	28
3. フランスにおける低温タール利用の動向	29
3-1 フランス石炭公社(Charbonages de France)ローレン(Lorraine)炭鉱の方法	29
3-1-1 1次蒸留	29
3-1-2 2次処理	30
3-1-3 製品の用途と市場性	31
4. 米国における低温タール利用の動向	34
4-1 Pittsburgh Consolidation Coal., Coの石炭化学計画	34
4-1-1 事業計画の概要	34

4-1-2	低温タールの利用	35
4-1-3	Cresap計画の延期の理由	38
4-1-4	総括	39
4-2	Aluminium Co., of Americaの計画	39
4-2-1	亜炭利用計画の概要	39
4-2-2	流動乾留と副産物の処理	40
4-3	Alabcma Power., Coの計画	42
4-3-1	計画の概要	42
4-3-2	低温タールの利用研究	42
4-3-3	タール処理工程	46
4-3-4	将来の見通し	48
5.	ドイツの低温タール工業	50
5-1	ドイツ低温タール工業の概要	50
5-2	終戦時に操業中の低温乾留工場	50
5-3	1943年における低温タールの生産量と用途	51
5-4	低温タールの処理法	52
5-4-1	油との混合	52
5-4-2	水素添加分解	53
5-4-3	蒸留とクラッキング	53
	(イ) Deutsche Erdöl A. G. の Rositz 工場	54
	(ロ) Espenhain の A. G. Sächsische Werke の装置	56
5-4-4	Byk-Guldenwerke, Chemische Fabrik A. G. によつて開発されたタール蒸留法	63
5-4-5	Pintsch式ガス発生炉	64
5-5	低温タールを各種方法で処理した際の製品収量	64
5-6	ドイツ低温タールの特性	65
5-7	低温乾留廃水のフェノール回収	65
5-7-1	フェノールの分解による脱フェノール法	66

5-7-2	ベンゼンによる脱フェノール法	66
5-7-3	水蒸気ストリッピングによる脱フェノール法	67
5-7-4	炭素質を吸収剤とする脱フェノール法	67
5-7-5	トリクレジルホスフェイトによる脱フェノール法	69
5-7-6	フェノソルバン法	70
5-8	低温乾留ならびに高圧水添液化工場のタール酸精製と用途	71
5-8-1	Leuna 水添工場におけるタール酸の抽出と処理	73
	(イ) タール酸の抽出とフェノレートの精製	73
	(ロ) 炭酸ガス処理と苛性化	73
	(ハ) 炭酸ガス最終処理とタール酸の1次蒸留	74
5-9	粗タール酸の前処理	75
5-9-1	フェノソルバン抽出物	75
5-9-2	A. S. W. 工場とBrabag工場の粗タール酸	76
5-9-3	その他の粗タール酸前処理	76
5-10	精製タール酸の精留	77
5-11	粗クレゾール酸の硫酸精製	79
5-12	ピロカテコールの製造	79
5-13	シクロヘキサノンの製造	83
5-14	シクロヘキサノンオキシムとカプロラクタムの製造	85
5-15	アジピン酸の製造	85
5-16	Igamids の製造	87
5-17	ドイツの低温タール工業に関する文献目録	88
5-17-1	低温タール製品の製法、用途	88
5-17-2	廃水のフェノール回収法と装置	96
5-17-3	Büttner 式乾燥機	98
5-17-4	Pintsch-Hillebrand式水性ガス発生炉 及び亜炭を原料とする合成ガスの製造	98
5-17-5	褐炭タールを原料とするピロカテコールの製造、精製法及び用途	99

6. 我が国に於ける低温タール利用の動向	100
6-1 宇部興産の低温タールの処理	100
6-1-1 宇部炭の特性と低温タールの捕集	100
6-1-2 低温タール留分の収量と性状	101
6-1-3 低温タールの処理工程	103
6-1-4 低温タール及び生成物の炭化水素組成と研究上の問題点	110
6-1-5 総括	111

1. 英国における低温タール利用の動向

1-1 Coalite and Chemical Products., Limited の低温タールより化学製品の製造¹⁾

一般に、半成コークスの別名をコーライト (Coalite) と呼ぶほど、Coalite and Chemical Products Limited は有名である、同社は英国における2つの民営固体無煙燃料製造会社の1つであり(他は Rexco社)、低温乾留において最も古い歴史を持つている。英国における低温乾留工業は固体無煙燃料を目的として古くから発達してきたが、特に1956年に大気汚染防止法²⁾が施行され、英国の各地に大気汚染統制地域(Smoke controll area)が指定されたので、低温乾留による固体無煙燃料の製造が再び重要となり、大気汚染防止法の適用を成功させるかどうかは、固体無煙燃料の増産にかかっているほどの状態となつてきた。コークス、ガスコークス、半成コークス等がこの目的に適しているが、コークス、ガスコークスは着火性が劣り燃焼方法を改善しなければ、一般に普及することが難しい。これに反して半成コークスは反応性が良く着火し易く、どのようなストーブや炉でも使用できる長所があり、また副産する低温タールは化学製品の製造原料として最近特に注目を浴びてきている。

このような客観状態から、同社は生産能力の増大を計画し、種々検討した結果遂に増産に踏み切つたのである。このため Askern 工場と Bolsover 工場の生産能力を増し、低温タールの精製装置を改修する一方、研究機関の充実、補助部門の一本化等を実現し現在に及んでいる。次に1952年における同社工場の実態と能力拡充後(1959年以向)の操業状態について述べる。

1-1-1 低温乾留の特徴と乾留生成物

すでに述べた様に、初期における低温乾留は半成コークスの製造が主目的であつたが、最近においては各種化学製品の原料としての低温タールの役割が再認識されてきている。低温タールは高温タールほど、激しい熱分解を受けていないので、不飽和炭化水素、パラフィン系炭化水素及びナフテン系炭化水素に富み、特にフェノール類は高温タールに比べ約2倍以上も含まれている。この点に着目し同社は低温タールの利用を開拓するため、研究部門を設け、長い間研究を続けて来た。

-
- 1) a Further progress in low temperature carbonisation of coal and production of chemicals from low-temperature tar, Coke and Gas, Oct. p. 395 (59); Nov. p. 446 (59); Dec. p. 521 (59)
b The Industrial Chemists, August p. 385~403 (1959)
c The production of chemicals from low temperature tar, Coke and Gas, Oct. p. 355 (1952); Nov p. 401 (1952)
- 2) a 北海道工業開発試験所技術資料 第2号

低温乾留によつて得られる液状生成物は粗タール、粗ガス軽油及びガス液の3種類であるが、同社において、1 tの石炭から得られる平均収量とその性状をあげると次の如くである。

平均収量	粗タール	77 l
	粗ガス軽油	16 l
	ガス液	136 l

粗タールの性状の1例

比重 (15°C)	1,035~1,040
水分含有量	3.0%以下
ピッチ	35~40%
遊離炭素	1.0%以下
発熱量	9,330Kcal/kg
灰分	0.08%

エングレー蒸留試験

温度 (°C)	%	温度 (°C)	%
~ 180	4.0	~ 290	44.0
~ 210	13.0	~ 310	50.0
~ 230	21.0	~ 330	55.0
~ 250	30.0	~ 360	66.5
~ 270	39.0		

粗ガス軽油の性状の1例

比重 (15°C)	0.765
硫黄分	0.65%
組成	
飽和炭化水素	25%
オレフィン系炭化水素	50%
芳香族炭化水素	25%

飽和炭化水素の約2/3がパラフィン系で残余がナフテン系炭化水素である。

蒸 留 試 験

初 留 42°C

乾 点 175°C

温 度 (°C)	%	温 度 (°C)	%
～ 50	2.5	～ 110	52.5
～ 60	5.5	～ 120	62.0
～ 70	11.5	～ 130	72.0
～ 80	20.0	～ 140	79.0
～ 90	30.0	～ 150	86.5
～ 100	41.0	～ 160	93.0
		～ 170	96.0

ガス液の性状の1例

ガス液は中性もしくは弱酸性の液体で、アンモニウム塩(主として塩化アンモン)を約1%、可溶性フェノール類を1～1.5%含有している。又一価フェノール類(フェノール、クレゾール、キシレノール等)ばかりでなく、カテコール及びレゾルシンの同属体も含まれている。

フェノール類の含有量を次に示す。

化 合 物	含 有 量 (%)	
フ エ ノ ー ル	31.0	69.0
オルトクレゾール	8.5	
メタパラクレゾール	20.5	
カテコール及び同属体	13.5	31.0
レゾルシン及び同属体	17.5	

1-1-2 低温タール精製法

粗タールを能力110t/日のパイプステル2基で蒸留する(主蒸留装置)。連繫する精留塔は高さ約27mで、約0.7m間隔に32段ある。粗タールが約350°Cに加熱され、精留塔の底から5段目に装入される。精留の結果、軽油—中油—重油の3種類に分けられ、残渣ピッチは精留塔底部から連続的に取り出す。蒸留によつて分けられる各留分の収量は次の通りである。

留 分	(%)
軽 油	2
中 油	38
重 油	30
ピ ッ チ	25
水 分 及 び 損 失	5
計	100

粗タールを精留した3留分の組成を次に示す。

各 留 分 の 組 成

組 成	軽 油	中 油	重 油
粗タール酸類の含有量(%)	12	45	35
炭化水素類の含有量(%)	86	52	65
飽和炭化水素(%)	21.5	12	各種炭化水素の複雑な混合物でパラフィン蠟を含んでいる。
オレイン系(%)	34.5	14	
芳香族(%)	30.0	26	

タール軽油を粗ガス軽油と混合して処理し、ガソリンや溶剤を製造する。中油及び重油からタール酸類、タール塩基類及びディーゼル油等を製造している。

今まで述べた、主蒸留装置によつて精留分離した各留分は化学製品の製造原料として処理されるが、その製造工程は種々あるが次の如く大別することができる。

- | | |
|---------------------|----------------|
| 1. 液体—液体抽出 | 7. 蒸 発 |
| 2. 化 学 処 理 | 8. 連続又は回分式減圧焔過 |
| 3. 水 蒸 気 蒸 留 | 9. 真 空 蒸 留 |
| 4. 液体—ガス反応 | 10. 結 晶 化 |
| 5. 液体—固体反応 | 11. 遠 心 分 離 |
| 6. 真空焔過による液体から固体の分離 | |

高温タールの処理に成功した方法は、必ずしも低温タールの処理に適合しているとは限らないので、上に述べた各種の方法について、生産能率を高める目的で、Coalite 社が数年にわたつて研究してきた。低温乾留の製品、特に高沸点タール酸類は着色する欠点があるのは衆知のことであるが、これは消毒剤の場合に特に都合が悪い。従つて、着色物質を酸化して分解しなければならないが、空気吹込みのような単純な酸化方法は、ピッチ状の生成

物を生ずるので、プラント運転上不都合であるばかりでなく、製品の収量が悪くなるおそれがある。従つて、同社は着色物質を破壊する方法をほかに見つけねばならなかつた。

又、粗タールの回分蒸留方式を連続蒸留方式に切換えるにはパイプスチルの腐蝕の問題を解決しなければならなかつた。軟鋼製のスチル(20t)の平均寿命は粗製タール約9,000klといわれている。連続蒸留装置の一部でも欠陥があると全体の能率に影響を及ぼすので、研究の結果、蒸留装置中特に腐蝕を受け易い部分には特殊金属を採用することにした。

又、上記以外の腐蝕の問題が起きる個所には、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼及びガラス等を使用したり、又は鉛、ゴム、ガラス等で内張りした材料を用いたりしている。

工程中に1~2mmHgの高度の減圧が要求される箇所がある。この様な場合は湿式真空ポンプ(wet vacuum pump)と水蒸気ジェット装置とを組合せて真空を維持している。

各蒸留装置の加熱方式はそれぞれ異なるが、大型の回分式スチルでは発生炉ガスで加熱し、バーナには予熱した空気を供給している。主蒸留装置は通常燃料油だけで加熱するが、発生炉ガスも使用できる、ガスを燃料とすると温度調節が容易になる。

加熱管束を付けた小型回分式スチルの場合には、ジフェニルオキサイドを加圧下に加熱して通す方式を採り、ジフェニルオキサイドの蛇管の一部をガス加熱炉に入れている。大型スチルでは、高沸点パラフィンを加熱炉で予め280~290°Cにしたものを使用する。高沸点パラフィンは連続的に炉、予熱器、加熱器、熱交換器等を通過し、再び循環する前に一度貯槽にためる。

各プラントは自動制御がほどこされていて、炭酸ガス記録計、温度記録調節計、圧力指示調節計、液面記録調節計、流量調節計等無数の計器が装備されている。

1-1-3 低温タール製品とその用途

低温タール製品を大別すると次の様になる。

燃 料

一価フェノール類

二価フェノール類

其 の 他

(イ) 燃 料 次の3種類が製造される。

自動車ガソリン

デ ィ ゼ ル 油

燃 料 油

自動車ガソリン

ガソリンは粗ガス軽油とタール軽油から製造する。粗ガス軽油とタール軽油の混合物を連続装置で化学処理した後水蒸気蒸留を行う。蒸留生成物からメルカプタンを除去し、流線汙過器 (stream line filter) で汙過し貯槽に送る。ガソリンの分析例を次に示す。

比重 (15°C).....0.766
色.....無色
硫黄含有量.....0.25%
ドクター試験.....マイナス
オクタン価(I.P. 44/49T).....72/73

蒸 留 試 験

初 留 50°C、 乾 点 176°C

温 度 °C	(%)	温 度 °C	(%)
60	2.0	120	61.0
70	6.0	130	73.0
80	12.0	140	81.0
90	25.0	150	88.0
100	33.0	160	93.0
110	49.0	170	95.5

デ イ ゼ ル 油

タール中油からフェノール類を抽出し、連続装置で硫酸洗滌を行う。硫酸で洗滌した後、苛性アルカリで中和し、貯槽に送る。このようにして処理した油は精留塔のステンチルに送られ、42mmHgで減圧蒸留し、最終製品として消費者に供する前に流線汙過器で汙過するが、石油系燃料と混合する際に沈澱物を生じて内燃機関の汙過器を閉鎖することのないよう慎重に処理している。ディーゼル油の分析例を次に示す。

比重 (15°C).....0.900
水分含有量.....0
沈 澱 物.....0
灰 分.....0
硫 黄 分.....0.80%以下

色……………透明な赤褐色
 セタン価……………25
 沸点範囲……………177~314°C

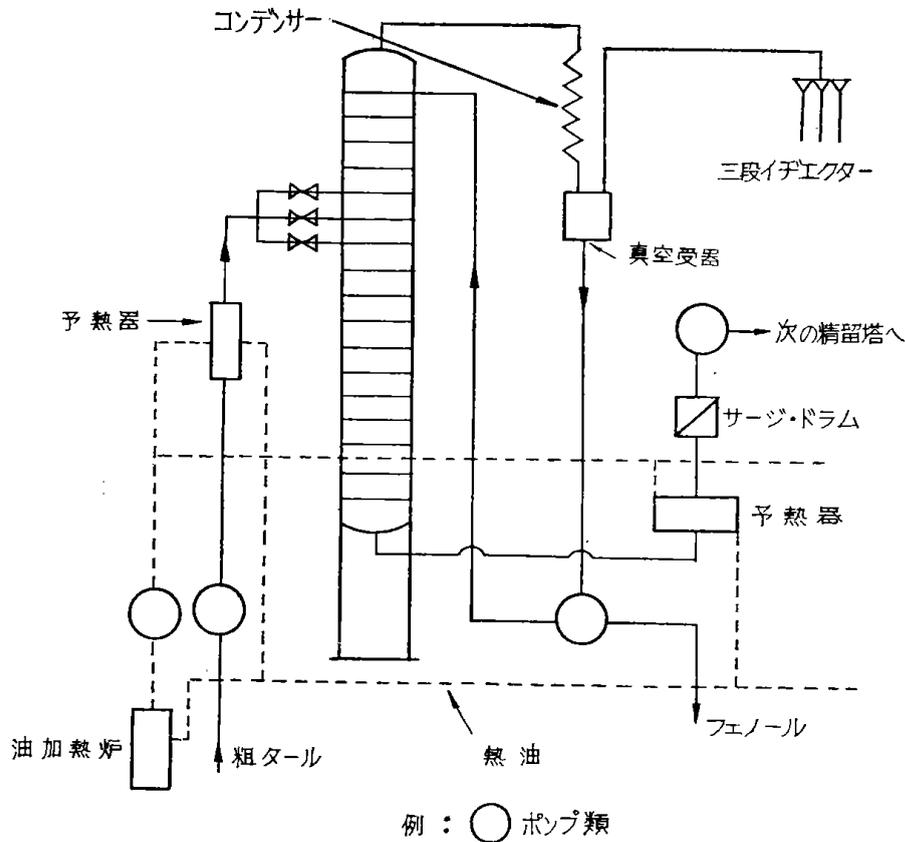
燃 料 油

ボイラならびに加熱炉用の優秀な燃料であり、分析例をあげると次の通りである。

比 重……………1.032
 水分含有量……………0.20%
 灰 分……………0.01%
 流動性 (38°C)……………完全
 熱 量……………9,388Kcal/kg
 沸点範囲……………200~400°C

(ロ) 一価フェノール類

タール油の低沸点留分はフェノール含有量が高く、タール酸製造の原料となる。又低温タールのガス液も低沸点の一価フェノール類を多量に含んでいるから、溶剤抽出によつてこれを分離することができる。タール油からフェノール類の製造段階を次に示す。



第1図 連続式蒸留装置系統図

1. 苛性アルカリによる洗滌
2. クレシレート of 精製
3. 炭酸ガス吹込み
4. 粗クレゾール酸 of 分離
5. 硫酸処理

このようにして製造したクレゾール酸をまず水蒸気加熱罐内で減圧脱水し、ガス加熱スチルで減圧脱ピッチする。得られたタール酸類は、ガス液から回収したフェノール類と混合して連続蒸留装置に送る(第1図)。クレゾール酸の分析例を次表に示す。

第1表 生成クレゾール酸の分析例

	80% フェノール	80% オルト クレゾール	M/A Flotation クレゾール酸	40/42 メタ クレゾール	クレゾール 酸	X. L 高沸 点 タール酸	D. X. L 高沸 点 タール酸類	R. X. X. L 高沸 点 タール酸類
比重	1.073	1.050	1.029	1.036	1.023	1.025	1.022	1.045
水分含有量 (%)	0.60	0.20	0.30	0.30	0.20	0.25	0.20	0.30
中性油 (%)	0.15	0.02	0.08	0.04	0.12	0.80	0.58	1.30
タール塩基 (%)	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.08	0.03	0.10
タール酸類 (%)	99.24	99.77	99.60	99.65	99.66	99.87	99.19	98.30
沸点範囲 (°C)	—	—	202~225	198~212	210~229	233~285	230~280	235~315
フェノール	80~	—	痕跡	1.0	なし	—	—	—
オルトクレゾール	—	80~	2	4~6	痕跡	—	—	—
メタクレゾール	—	—	22	40~42	12	—	—	—
パラクレゾール	—	—	20	39~41	11	—	—	—
キシレノール	—	—	56	10~15	77	—	—	—
Rideal-Walker 系数	—	—	—	—	16	48	44	60

次にクレゾール酸及び高沸点 タール酸類の主な用途をあげる。

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、可塑剤、浮遊選鉱剤、消毒剤、光沢防止剤、医薬品、ペイント添加剤、防腐剤等。

タール酸連続蒸留装置のオーバーヘッド留分は能力36klの回分式スチルで減圧下に再蒸留する。この場合の精留塔は55段ある。精留した純一価フェノールの組成と用途を第2表に示した。

第2表 一価フェノール類の組成と用途

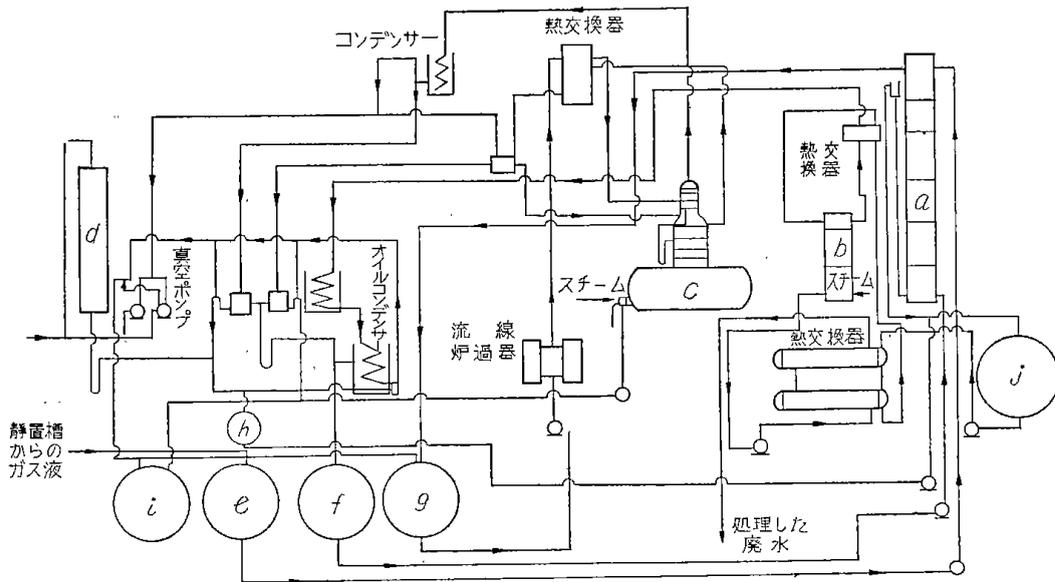
化 合 物 名	分子式	融点(°C)	沸点(°C)	用 途
フェノール	C ₆ H ₆ O	43	183	染料、爆薬、医薬品、香料、合成樹脂
オルトクレゾール	C ₇ H ₈ O	30.3	191	染料、爆薬、除草剤、香料、医薬品、Plant Washes
2:6 (ジメチルフェノール) (キシレノール)	C ₈ H ₁₀ O	45	201	合成樹脂、染料、酸化防止剤
2:3 " "	"	73	216	"
3:4 " "	"	62.5	227	"
2:5 " "	"	75	211.5	"
2:4 " "	"	26	211.5	"
3:5 " "	"	64	211.5	P. C. M. X 樹脂の製造
2:3:5 トリメチルフェノール	C ₉ H ₁₂ O	95	233	合成ビタミンEの製造
3-メチル 5-エチルフェノール	"	54	233.5	スチロール樹脂の製造、特殊フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の製造
4-オキシインダン	C ₉ H ₁₀ O	50	245	
5-オキシインダン	"	55	250	
ベータナフトール	C ₁₀ H ₈ O	122	290	染料中間体

2種のオキシインダンを高沸点タール酸から分離したが、新製品であるからこの用途はまだ良く研究されていない。2:6ジメチルフェノールを石炭乾留製品から分離できたのは、これが最初であると同社は述べており、これは従来合成に依存していたものである。

15

(ハ) 二価フェノール類

ガス液は二価フェノール類も含んでいる。ガス液のフェノール含有量は1～1.5%であり、一価フェノールとの比率は約7:3である。酢酸ブチルを溶剤として抽出すると、ガス液からフェノール類を回収することができる(第2図)。



第2図 ガス液抽出装置系統図

ガス液を酢酸ブチルで処理したフェノール・アセテートの混合物を蒸留装置に送り、酢酸ブチルを回収し貯槽に送り返す。残渣の組成は次の通りである。

化 合 物	含 有 量 (%)
酢 酸 ブ チ ル	10.0
一 価 フェ ノ ール 類	63.5
二 価 フェ ノ ール 類	22.5
ピ ツ チ	4.0

上記混合物を連続蒸留装置で精留して4留分に分ける。一価フェノール類はタール油から回収した一価フェノールと混合して処理する。二価フェノールは精留、再結晶、遠心分離によつて次表に示す各種化合物を分離する。

第 3 表 二価フェノール類の組成と用途

化 合 物 名	分子式	融点(°C)	沸点(°C)	用 途
カ テ コ ー ル (ピロカテコール)	C ₆ H ₆ O ₂	105	245	アゾ染料の酸化防止剤、皮革なめし剤、樹脂、医薬品
3-メチルカテコール (イソ-ホモ-カテコール)	C ₇ H ₈ O ₂	68	248	写真現像液、染料
レ ゾ ル シ ン	C ₆ H ₆ O ₂	110~111	276	染料、樹脂、接着剤、膠、防腐剤及び医薬品原料
2-メチルレゾルシン	C ₇ H ₈ O ₂	118	267	毛皮染料、合成膠及び染料
4-メチルレゾルシン (クレゾルシン)	〃	103~104	278	合成樹脂、膠及び染料
5-メチルレゾルシン (オルシン)		108	286	〃 〃
2:4 ジメチル レゾルシン	C ₈ H ₁₀ O ₃	110	271	染料、合成膠
2-メチルキノール (トリヒドロキノン)	C ₇ H ₈ O ₂	124~126	283	写真現像液

(二) その他の製品

すでに述べた燃料、一価フェノール類、二価フェノール類のほかに、各種の製品が製造される。粗タールの1次蒸留から得られる残渣ピッチは、マスチック床材(pitch mastic flooring)のバインダーとして優れている。ピッチの遊離炭素は5%以下で、又トルエンに不溶な物質を含んでいて、薄い皮膜にすると比較的颜色が薄くなるので、他の顔料と混合するのに好都合である。又重合させて融点を85°Cにしたものは、床用タイルのバインダーに使用される。これも他の顔料と混合できるので都合が良い。

ラバソールや靴の踵のように、摩擦の激しい部分に使うゴムに添加すると効果のある樹脂状の褐色粉末もピッチから造ることができる。

クレオソート油はすでに長い間木材防腐剤として利用されてきた。高沸点中性油は黒色のピッチ床材(pitch mastic flooring)製造の際のバインダー溶剤として用いられる。浮遊選鉱剤もできるが、これには2種類ある、1つは常圧型の浮遊選鉱プラントに用いるもので炭化水素油、フェノール類及び塩基性油の混合物で、他は減圧型浮遊選鉱プラントに用いるもので、高度に精製した中性油である。

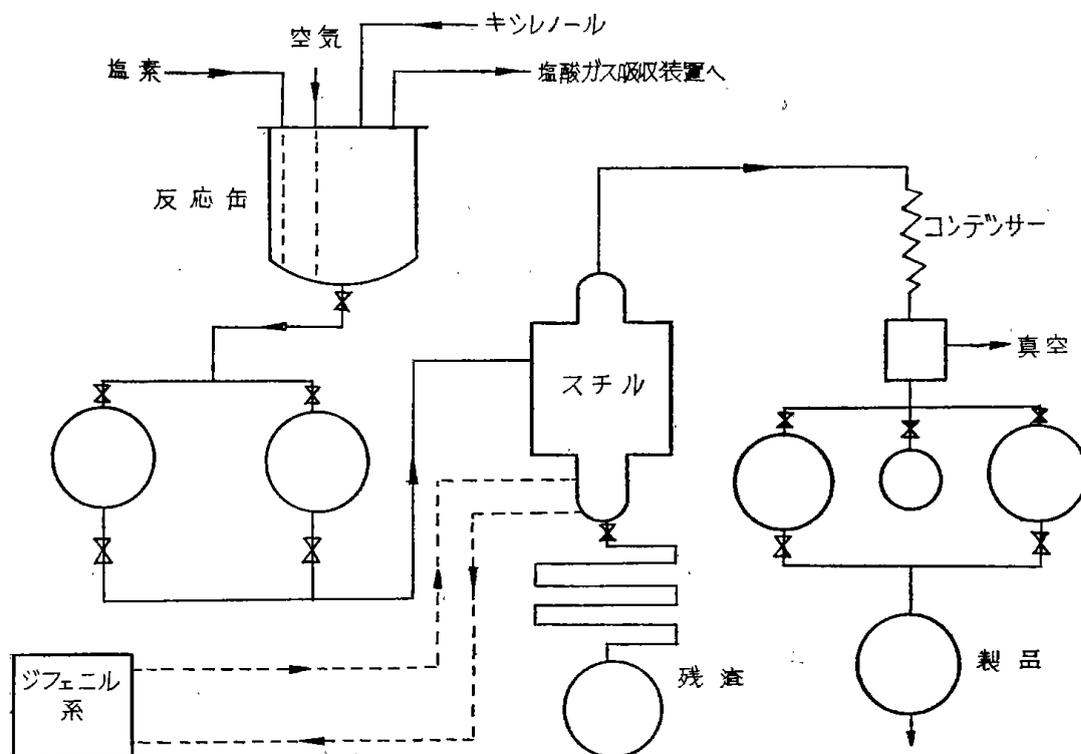
溶剤の分野では、合成ゴム用溶剤、セルローズ・ラッカーの稀釈剤等がある。これは無色の液体で、沸点範囲は90~150°Cで組成はパラフィン系炭化水素25%、芳香族炭化水素25%及び不飽和炭化水素50%である。

10年前に同社は Teddington の Chemical Research Laboratory と共同で、馬鈴薯病に効果のある薬剤を完成した。この薬剤は灰白色のエマルジョンで、主剤を撒布前に10倍の水に溶解して使用するもので、優秀な非選択性の除草剤である。

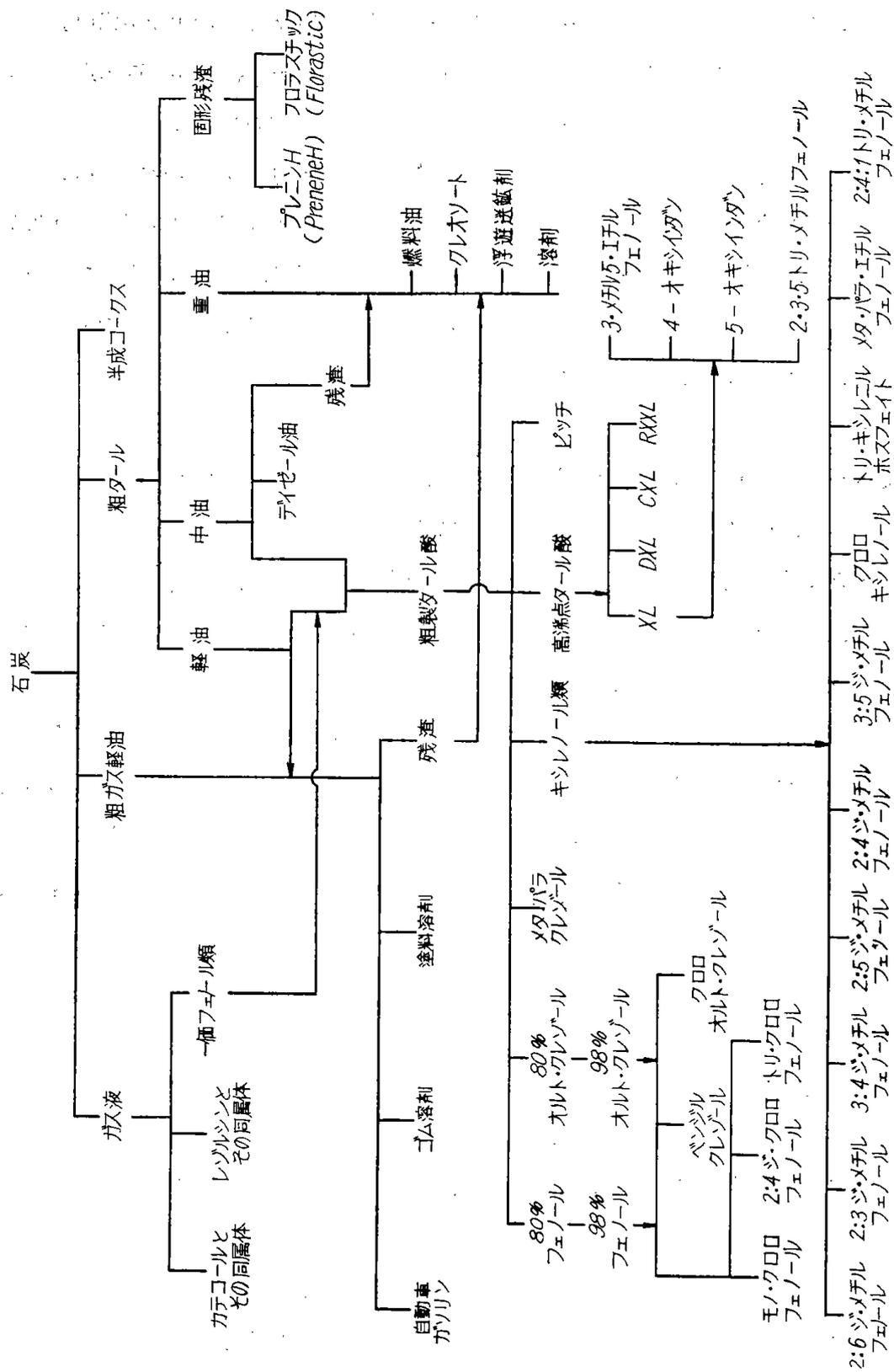
同社では、フェノール類を原料とする新しい製品の開発に古くから努力を続けてきた。キシレノールをオキシ塩化燐と作用させて、トリキシレニルホスフェイトの製造に成功した。この際、発生する塩酸ガスを水に溶解させ、濃度35%の塩酸とする。生成したトリキシレニルホスフェイトは蒸留、汙過、精製等の過程を経て無臭、白色で青い螢光を発する最終製品としている。トリキシレニルホスフェイトは可塑剤工業に利用される。

フェノール類を塩素化した製品も製造されている。塩素化装置(第3図)は液体でも固体でも、反応させられるよう設計されている。

塩素化フェノール類の中で主な製品は、純度90%の2:4ジクロロフェノールである。これは薄色の固体で、2:4ジクロロフェノオキシ酢酸(2:4D又は、D.C.P.A)の製造原料である。2:4ジクロロフェノオキシ酢酸は植物ホルモンの一種で、選択性のある除草剤である。ジクロロフェノール類は染料中間体として使用される。



第3図 塩素化装置系統図



第4図 石炭より化学製品製造の系統図

以上述べたほかに、塩素化キシレノールがある。この主成分はモノクロロキシレノールで、これが製造に当つては、遊離のフェノールや鉱酸を含まないように、慎重な注意が

必要であるといわれる。モノクロキシレノールは防腐剤としての用途が広い。

この他に、モノクロフェノール、クロロオルトクレゾール、塩素化高沸点タール酸も生産されている。クロロオルトクレゾールは殺菌力がすぐれている。

フェノールとクレゾールの混合物を、ベンジルクロライドと反応させて、ベンジルクレゾールも生産されている。この際塩酸ガスが発生する。ベンジルクレゾールは防腐剤の主剤として有用なパラクロメタキシレノール (P.C.M.X) の代替品として使用される。ベンジルクレゾールは無臭の液体である。低温タールから製造される製品は、各種各様であるが、これを大別して第4図にかゝげた。

1-1-4 研究開発

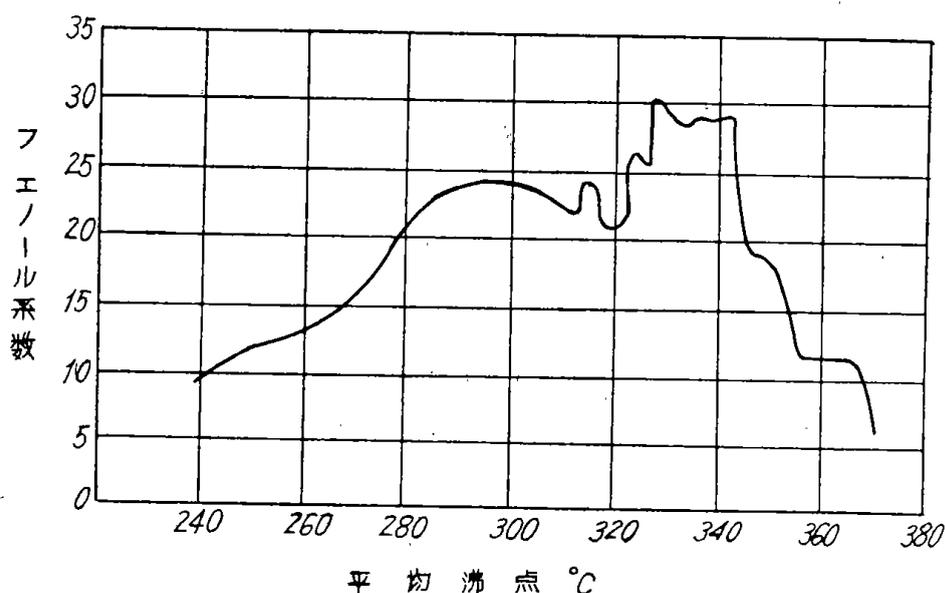
低温タールを精製して、各種の価値ある商品を生産するため、長い間組織的な研究が続けられてきた。以前には、低温タール精製法に関する文献はほとんどなく、特に低温タールの組成と特性は高温タールと全く異なるので、精製方法は第一歩から研究しなければならなかった。次いで、パイロットプラントを建設して、現在操業している工場の設計建設に必要な各種のデータを蒐集した。

新しい装置やプラントが、研究上のトラブルを克服し、満足すべき運転状態に入るまでは研究部長の管轄下においた。商業的に価値のある製品を造り出すため、先ず基礎研究を行ない、直ちに価値のあるなしにかゝわらず、処理すべき物質の組成を明かにする点に同社は力を注いだ。処理する原料の大部分が液体であるから、基礎研究の重点は純粋な化合物の分離と組成の確認におかれ、精密分留が行われた。

このようにして6種類のキシレノールが純粋な形で分離され、又4-オキシインダンと5-オキシインダンの分離にも成功した。高沸点タール酸から分離したオキシインダンは白色の結晶である。

粗タール油から回収するタール酸の大部分は高沸点タール酸で、これは消毒剤の製造に用いられている。高沸点タール酸は殺菌作用によつてその価値が決まるので、Rideal-Walker 係数の測定が必要であり、同社は専門の研究室を設けてこの分野を担当させた。高沸点タールの殺菌作用は沸点範囲によつて異なる。第5図は沸点230°C以上のタール酸留分のフェノール系数と沸点との関係を示すものである。230°C以下の留分ではフェノール系数は小さくなりに1に近づいて行く。

高沸点タール酸は着色する傾向があり、消毒剤等にするためエマルジョンを造ると、ピンク又は赤色を呈し不都合である。同社が長年研究した結果、ピンクや赤色に変化するの



第5図 フェノール系数と沸点との関係

高沸点タール酸中の ホモカテコール とレゾルシン同属体の存在に起因することが解つた。この原因が究明されたので着色を防ぐ方法が確立され特許となつた。

同社の研究部の業務の一部として、プラントの改善があり、工程に対して詳細な検討を加へて改善に関する意見を提出する。現在のプラント全体を新規のものに変えることも屢々あつたといわれている。クレシレートに炭酸ガスを吹込む工程は、加圧下に行うと反応が容易に進行することが解つたので、新しいプラントを設計し建設した。この方法を採用することによつて、能率が著しく向上したといわれている。この方法は特許となつている。

一つの研究を続けた結果、全く新しい事実が発見される場合もあつた。例えば、炭酸ガス吹込み装置の全面的な交換とか、精製工場の廃液を直接河川へ流すことの是非を検討することを命ぜられる場合等であつた。これについて研究した結果、溶剤抽出によつて廃液から一価フェノール類と二価フェノール類を回収することに成功し、新しいプラントが建設された。

製品の品質向上には絶えず注意が払われていて、例えば、かつてバッチで蒸留していたタール酸類を連続装置に切り変えたので、品質を著しく向上させることができたといわれている。

キシレノール留分を可塑剤の原料にするため研究していたところ、塩素化することによつて防腐剤の主剤となることが解つた例もある。

企業化に先立つて、製造工程全般に慎重な検討が加えられるばかりでなく、物質の組成

や構造の徹底的な究明も行われている。

純粋なフェノールを生産するため、同社の研究部は真剣な検討を続けてきた結果、現在では大量生産に成功している。

純粋な2:6キシレノールを石炭から工業的に製造したのはCoalite and Chemical Products社が最初である。2:6キシレノールと2種類のオキシインダンの用途は現在非常に制限されているが、これは従来工場生産していなかつたためと思われる。新しい用途を開拓するため、上記物質のデータ・シートや冊子類を関係研究機関に配布し、啓蒙につとめている。

低温タールの塩基性油について研究したところ、ピリジンは少ないがピリジン同属体はかなり多く含まれていることが解つた。塩基の回収とピリジン以外の塩基性物質の用途の開拓について同社の研究部は注意しはじめてきた。

低温タール製品の研究は20数年間続けられて居り、絶えず、新しい製品の製造に真剣な努力が続けられている。

1-1-5 タール処理の各種装置

すでに述べたように、半成コークスの販路の拡大にともない、低温タールより化学製品の製造が有望となつてきたので、同社は、既設の2工場の能力を拡張し、特に低温タール製品の精製系統に著しい改善を加えた。本項は最近における生産状況であり、改善した新装置と工程の紹介である。

(イ) 粗タール蒸留装置

乾留炉の拡張前には能力110t/日の蒸留装置が2基あり、常時連続運転していなかつたので、スチルや精留塔の清浄時間を短縮すれば、拡張による増産タールを処理できると計算した。スチルの輻射管は、今まで圧縮空気によつて附着物を燃焼除去していたが、能率をよくするため空気と水蒸気の混合物に切り換えた。現在この方法で最大限の能率を発揮しているが、このほかに補助蒸留装置の建設も計画されている。現在の装置だけでも、低沸点留分だけを蒸留するならば、相当長時間にわたつて連続運転が可能と見られている。

(ロ) 洗滌装置

中油からタール酸を抽出する2段洗滌装置は、拡張によつて生産される油の全量を処理し切れないので、能力を倍加する必要があつた。中油の抽出によつて分離したクレゾール酸類は、水蒸気蒸留のための前処理装置に送つて、過剰の中性油を除去する。

この装置の水蒸気消費量は非常に大きいので、これを減らす工夫がなされた。即ち中油

洗滌系から得られたクレゾール酸類を別系で、乾留プラントから出来たガス軽油とタール軽油で洗滌することとした。このようにすると、クレゾール酸類に含まれている重質油分が軽質油と置換されて、クレゾール酸類の回収が非常に楽になる。この方法を採用したので、蒸気消費量を50%節約することができたといわれている。中油を苛性アルカリで洗滌した後、硫酸等で処理する。最初、この工程を2倍に増やす考えであつたが、酸添加物を連続的に沈降槽に送つて静置すれば、能力を50%増すことができるので増設を行わなかつた。

すでに述べたように、乾留炉から出る粗ガス軽油を2種類に分けて精製装置に送ると、経済的であることが研究の結果確められたのでこの方式を採用した。即ち、軽質分と重質分に分け、軽質分は別の系で精製し、重質分はタールを蒸留して得られた軽質油と混合し、苛性ソーダで洗滌してタール酸類を除去する。洗滌した軽油と重質油は別々に蒸留し、最後にガソリンとするために正規の割合に配合している。

(ハ) 前 処 理 装 置

各種留分を苛性ソーダで洗滌して得たクレゾール酸留分を一括して前処理装置に送り、水蒸気蒸留にかけ、油分を除去する。前の項に述べた如く、軽質油と混合することによつて水蒸気量を著しく節減することができた。スチルの効率を良くするため、この装置の系統にも研究がなされ、低効率の熱交換器を高速で効率の良いものと取換えた。蒸留するクレゾール酸類は、スチルから来る熱蒸気と熱交換して予熱する。このようにして、水蒸気を節約し、かつスチルの能率も倍加することができた。

(ニ) 炭酸ガス吹込み装置

1952年までは、クレゾール酸留分から粗製タール酸を分別するため、直列した3箇の充填塔にクレゾール酸留分を通し、コークスを原料とする発生炉で造つた炭酸ガスを吹込んでいた。研究の結果、加圧すると効率が増すことが解つたので、1952年からは2 kg/cm²に加圧して操業を行つている。1952年当時には、吹込み装置が1基で充分であつたが、その後乾留炉の拡張によつて処理量が増したので、もう1基新設して併行運転を行つた。このため配管変更、ガス導管の変更、炭酸ガス圧縮機の新設等が行われた。

現在の2系列では、生産した全クレゾール酸留分を処理しても尚余裕がある。但し、大修理の場合に生産を阻害しない配慮から、炭酸ガス発生装置1基、加圧式炭酸ガス吹込み装置1基、付属設備一式、ガス圧縮機1基を新設することに決定した。

ガス冷却のため、従来の鑄鉄洗滌塔（コークス充填）の代りにステンレス鋼のピーボ

デイ (Peabody) 洗滌塔を採用した。

(ホ) 苛性化装置

現在、苛性化槽 5 基 (容量41kl)、回転式真空濾過器 2 基 (表面積 11.6m²)、薄膜蒸発缶 (climbing film evaporator) 2 基で、クレゾール酸留分に炭酸ガスを吹込んでできた炭酸ソーダを苛性ソーダに変える工程には充分であることが解つたが、沈降槽や貯槽には改良が加えられた。

回転式真空濾過器から来る苛性ソーダを受ける堅型沈降槽は現在直列で運転されている。最後の沈降槽から出る苛性ソーダは比較的清澄なもので、2 基ある蒸発缶に送られて15%に濃縮される。その後、濃縮された苛性ソーダは一連の邪魔板を取付けた新しい大型沈降槽に入り苛性ソーダの流速を著るく遅くし、微粉状の固形物を完全に沈降させる。このようにして回収した苛性ソーダは全工程の洗滌用に供される。現在の装置では、苛性ソーダ中の固形分が昔程多くないので、沈降残渣の除去も昔のように屢々行う必要がない。

(ヘ) ガソリン、ディゼル油蒸留装置

乾留炉拡張前においても、この工程は充分余裕をもつて設備されているので、改修も増設も全く必要としなかつた。

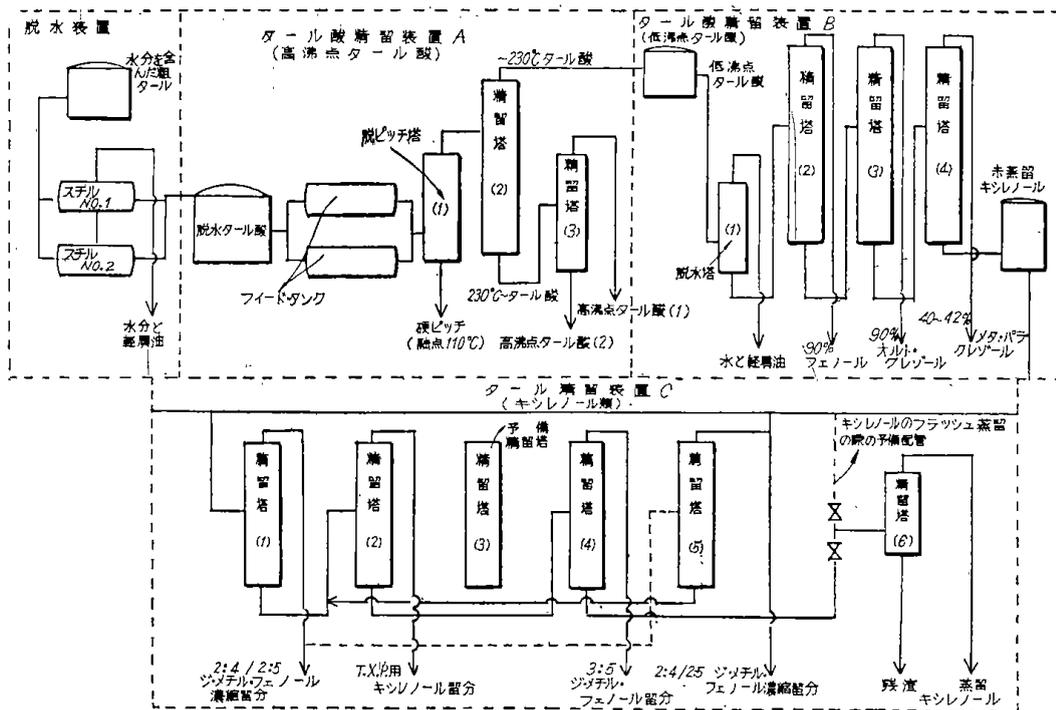
(ト) 連続式タール酸精留装置

大幅に増えるタール酸を処理し、かつ製造にできるだけ融通性をもたせる考え方に立つて、新たに蒸留装置を建設する必要が生じてきた。

1950年中頃に建設された 5 段式連続タール酸精留装置は、拡張によつて増産されるタール酸の処理には不適當であることが明らかとなり、多量に生産されるタール酸を最も経済的に処理する方法が慎重に研究された。その結果、新たに精留装置を 2 基建設し、現在の精留装置と結び付けて操業することとなつた(第 6 図参照)。

この新しい装置の建設前には、水分を含む粗タール酸を回分方式で脱水し、又脱ピッチのためにバッチ釜で蒸留していた。脱水したタール酸類を精留して、80%フェノール、80%オルトクレゾール、メタパラクレゾール、キシレノール及び高沸点タール酸を製造した。タール酸精留装置は Bolsover 工場に設けられている。

現在では、粗製クレゾール酸の脱水以外の全工程を連続的に運転し、脱水粗タール酸貯槽から最後の精留塔まで直列で操業している。脱水した粗タール酸は、最初に、A工程に入り、融点 110°C 近くの硬質ピッチがピッチ塔 (1) で除去される。ピッチ塔のオーバ



第6図 タール酸精留系統図

・ヘッドは次いで主精留塔(2)に入り、 230°C ～留分は底部から出て再び精留塔(3)に入る。
 230°C 以下のタール酸留分は精留装置Bに入る。B装置は脱水塔1基(1)、精留塔は(2)、(3)、(4)、の3基である。B装置に入った低沸点タール酸はまず脱水塔(1)で水と軽質油分が除かれ、次いで3基ある精留塔に入り、フェノール、オルトクレゾール、メタパラクレゾールを分離する。精留塔(4)の底部から出る残渣は未蒸留のキシレノール類で、C装置に入る前に貯槽にためる。

C装置の主目的はキシレノール類を各留分に分別することである。配管に融通性を持たしてあるので、全工程を直列に運転したり、部分的に運転することもできる。

通常6基の内5基だけ使用することになっているが、状況に応じて、何基でも運転できるようにしてある。必要に応じて、B装置から出た未蒸留のキシレノール類をC工程の精留塔(6)に送って、蒸留キシレノール類を得ることもできる。

C精留系統の熱源は熱油炉で加熱された 300°C の油である。熱油炉は3基あつて、夫々の容量は $12 \times 10^6 \text{Kcal/hr}$ である。これは熱をC系統に供給するばかりでなく、バッチ釜や抽出装置にも供給するように余裕をもっている。

300°C の油をA、B及びC装置の全部に供給できないことは計算によつて明らかであり、新たに建設を予定しているが、ガス液処理装置の2号スチルにも加熱油を送ることは到

75

底できなかつた。従つて 9.6×10^7 Kcal/hrの加熱炉1基を新設し、既設の3基は緊急の場合にのみ運転することとした。新しい加熱炉は4基のバーナを持ち、それぞれ2基ずつ炉の前端と後端に位置していて、加熱油95kl/hrの能力があり、入ってくる220°Cの油を300°Cまで上昇させることができる。

A工程の脱ピッチ塔から出る硬ピッチはバンド・コンベアー上で水をかけて固型にするか、又は液状のまま燃料油に混ぜて油加熱炉で燃やす。

全精留装置は自動制御が完璧を期して行われており、パネル操作を上手に行つている。

モータ駆動の遠心熱油ポンプ(3基)は別として、他のポンプはすべて蒸気駆動である。

タール酸精留装置に隣接して能力30klの回分式スチルが2基設られていて、90%フェノール留分と90%オルトクレゾール留分から純オルトクレゾールと純フェノールを製造している。この回分蒸留罐に入る原料の濃度を、80%から現在の90%にあげることができたので、処理工程を一層スピード・アップする結果となつた。

必要に応じて、この回分蒸留罐は抽出装置の二価フェノール留分のカテコールを濃縮するためにも用いられる。新しく設計した第3号バッチ釜も建設の予定といわれている。

(チ) ガス液処理装置

石炭を乾留して得られるガス液には1~1.5%のフェノール類を含んでいて、製造されるフェノール全量中の相当な量に当るので、酢酸ブチルを溶剤として抽出回収を行う。

Askern工場に、この目的のため設置された最初の装置は乾留能力が、ある程度拡張されても全ガス液を処理し得る能力を備えている。

溶剤抽出したフェノール類はBolsover工場にある中央精製所に送られ、同工場の抽出フェノールと混合して精製する。

Bolsover工場の場合には、乾留量が増加するとガス液全量を処理できないので、パイプラインによつて中央精製所に送つている。

フェノール類を抽出するには充填塔の上からガス液を降らせ、下から酢酸ブチルを上昇接触させる。酢酸ブチルはガス液中のフェノール類を溶解する。抽出物を蒸留して溶剤を回収する。抽出したフェノール類は抽出物処理装置に送つて一価フェノールと二価フェノールを分離する。

抽出装置の最初建設したものは直径約1.5mであつたが、1954年には直径約1mの装置

を追加建設した。この新装置を運転した結果、充填物の単位断面積当りの処理量は直径1.5mの装置よりも大きいことが解つた。従つて、今後新しい装置を増設する場合には直径1mのものを採用する予定である。

直径1mの装置を5基建設し、この内4基を常時運転し、残りの1基を予備としておく。1基の能力は3kl/hrで、4基合計で12kl/hrとなる。

工場拡張によつて能力を倍加することが必要となつたので、現在ではガス液スチル2基と溶剤スチル2基が運転中である。1号溶剤スチルは蒸気加熱方式であるが、2号スチルは油加熱方法を採用した。溶剤、ガス液、抽出物の流量を調節するためローター・メータを適切に装備した。溶剤スチルは半連続式運転が行われており、フェノール用の大型貯槽が建設されるまではこの方式で行われることとなる。

(リ) 抽出物処理装置

この装置の主要部分には連続精留装置である。ガス液処理装置から出た抽出物は4留分即ち酢酸ブチル、一価フェノール、二価フェノール及びピッチを含んでいる。熱源は加熱炉から送られる熱油であり、装入物を高度の減圧で精留する。この装置を建設した当時は将来の拡張を見越して相当余裕を持たしてあつた。従つて、今次の拡張によつても十分な量を処理する能力がある。

脱ピッチ塔からフェノール系ピッチが連続的に除去されるが、融点がやゝ低いので、これを十分な硬さにして粉碎した上燃料にする必要上、小型の回分式蒸留罐で蒸留して融点110~120°Cのものとしている。

(ヌ) ホスフェイト可塑剤の製造装置

ホスフェイト可塑剤の生産能力は最初建設した当時の4倍となつている。当時はトリキシレニルホスフェイト(T.X.P)を生産するために建設したのであるが、この装置でトリトリルホスフェイトや、最近毒性が少いある種のホスフェイト可塑剤も製造することができる。この可塑剤は特許となつているので発表されていない。

どの場合にも、オキシ塩化リンが反応物として使用され、塩酸ガスが副生するのでこれを回収し35%塩酸とする。

このほかの塩素化反応によつても塩酸が製造されるので、建設当初の塩酸ガス吸収装置の能力では不十分であることが解つた。従つて、金属外套の内部に炭素粒を充填した吸収塔と洗滌塔で水に塩酸ガスを吸収させる全く新しい型の装置の建設が必要となつた。この新装置は発生する塩酸ガスの全量を吸収する能力がある。35%濃度の塩酸貯槽

はゴムの内張りを施してあり、タンク車に塩酸を補給し易いように高い所に設けてある。

(ル) 塩素化装置

本装置の能力は1952年に比べ5倍に拡大された、即ち、塩素化槽を増し新型のステルを増設した。1952年以前は極めて簡単なもので、鉄ドラムを使つて塩素を発生させ、反応に使用した塩素量はこれを秤量して決めていた。後に、能力の増加に伴つて、操作に要する人員も相当に増やさなければならなかつたので、塩素タンク車によつて塩素を補給し、使用塩素量は流量計によつて計量した。塩化スルフリールも使用できるよう貯槽を準備した。

操作に融通性を持たせるため、プラントを拡張した場合に、2:4ジクロロフェノール、パラクロロオルトクレゾール、オルトクロロフェノール、パラクロロフェノール、ジクロロメタキシレノール(D.C.M.X)、2:4:6トリクロロフェノール、塩素化キシレノールや、塩素化した高沸点のタール酸類も生産できるように考えられている。

この装置を実際に運転した結果、融点が高く純度も昔よりはるかに良い塩素化物が得られることが解つた。

塩化スルフリールを使う場合、経済性を高めるため、塩素化工程より出る廃ガスを塩素と慎重に作用させて、塩化スルフリールを再生させる方法を段階的に検討した。フェノール類と塩化スルフリールが作用して生成した廃ガスは亜硫酸ガス1分子と塩酸ガス1分子の比率の混合物である。このガスをおある条件で1分子の塩素と作用させると、塩化スルフリールと塩酸ガスが得られる。前者は塩素化に使用し、後者は水に吸収させて塩酸にしている。塩化スルフリールの再生のため、特殊設計の装置の建設に特に重点がおかれた。この方法はすべて特許となつていたので詳細は明らかにされていない。

1-1-6 その他の各種装置

(イ) ジクロロメタキシレノール(D.C.M.X) 防腐剤の主成分で、C装置のタール酸精留塔から出る3:5ジメチルフェノール留分から造られる。この留分は約50%の3:5ジメチルフェノールを含んでいて、これを塩素化するとD.C.M.Xが母液中に結晶として析出してくる。

(ロ) カテコール 抽出物処理装置の二価フェノール類はこの目的のため建設した連続式精留装置か、又はステルで蒸留する。70°Cの融点を持つ特定留分はカテコールを約50%含んでいる。これを結晶槽に送り、トルエンと混合して20°Cに冷却した後、遠心

分離する。乾燥後の結晶は完全に純粋でないが販売には差支えない。純カテコールを製造するには、前に述べたカテコールをトルエンで再結晶し、遠心分離機にかけてから乾燥する。

(ハ) 第3ブチルカテコール 前に述べた工業用カテコールと第3ブチルアルコールを反応させる。反応を終了した生成物を精留し、特定の留分だけ結晶させて遠心分離を行い乾燥する。このほか、85%水溶液として販売することもある。

(ニ) レゾルシン留分 抽出装置で製造された二価フェノール類からカテコールを除去した残留物を精留するとレゾルシン50%、2-メチルレゾルシンと4-メチルレゾルシンの混合物30%を含む生成物が得られる。この留分は、そのままレゾルシンの代替物として使用されることがある。

(ホ) 純ジメチルフェノール 精留によつて2:6、2:5及び2:3異性体が主である純粋なジメチルフェノールを製造する。

1-1-7 その他の付属設備

(イ) 貯 槽 工場拡張によつて、処理量が急増したことゝ、市況の変動に應ずるため、各種の貯槽を設けることとしたが、その容積を合計すると7,500klにも及ぶといわれている。

(ロ) 用 水 冷却用水はできるだけ自家用水を循環させるようにしたが、特に低い温度が必要とされる場合は、市の水道に依存しなければならない。

このため、循環用ポンプと大口径の水用主管を新設した。使用した冷却水の冷却には木製冷却塔を使用した。工場拡張により冷却塔は2基から5基に増設した。

(ハ) 蒸 気 全工程に必要な蒸気は乾留炉に隣接するボイラで発生している。蒸気発生量が急増し、且つ供給する距離も延びたので、新たに直径25cmの蒸気配管を新設した。

(ニ) ガ ス スチルや炉の加熱用に発生炉ガスを使用しているのが、これで充分間に合っている。この他、装置によつては油加熱方式を採用しているものがある。

(ホ) 電 力 負荷が急増したので配電方式は根本的に変えねばならなかつた。変圧器や配電盤を新設した。

1-1-8 拡張後の管理部門

1952年までは、管理事項はロンドン事務所と傍系の3会社の事務所がこれに当たっていたが、1951~52年に Bolsover 工場に近接して新しい工場事務所が建設された。従来までは、

各現場で処理されていた管理事務の中央集中化を実現し、能率の増進を図った。現在の管理機構を示すと――

総務部門、販売部門（コーライト、化成品） 技術サービス部門、購売と倉庫部門、労務管理部門、
原価部門、会計部門、輸送部門、設計工務部門、
印刷登記部門、

であり事務は著しく機械化された。

1-1-9 拡張後の研究開発部門

Coalite社は絶えず規模の拡張につとめてきたので、研究機関も在来は一本で運営してきたが、最近から研究部長統轄の下に乾留燃料部、化学製品部、化学工学部、プロセス研究部の4部が再編成され、それぞれの研究活動が期待されている。

乾留燃料部は主として乾留に関する事項、同乾留関連事項、ガス及び水蒸気の供給、各種用途に応ずる固体燃料の試験、工場用水の汜過等が主任務となつている。

化学製品部は新製品の開発、現行製品の改善等に関する化学的事項の研究と関係資料の調査等が任務であるが、製品の収量及び純度の向上に重点が指向されている。化学製品部には生物学的研究を担当する課も設けられていて、消毒剤の主成分、防腐剤成分等に関し生物学的な検討が加えられている。

分析研究の面では、赤外スペクトルとガスクロマトグラフを活用することによつて著しく研究をスピードアップすることができた。

化学工学部は主としてパイロットプラントの設計建設を担当し、新しい装置が建設されて正常な運転状態になるまで監督し、大規模プラントに必要な化学工学的データを蒐集する。

独立した工務部はパイロットプラントを建設し、必要に応じて化学工学部に配属されることがある。

プロセス研究部門はプロセスが経済性のある運転をしているか、改善すべき点がないか等に着眼して、絶えず調査し研究するのが任務である。又大規模装置を建設する際に必要なデータを得る目的でパイロットプラントの運転に参加することもある。

研究開発部門の人員は絶えず充足されており、更にその規模が拡大され、内容が充実する日も遠くはないと見られている。

1-2 National Carbonising Co., Ltd. の Rexco 低温タールの処理¹⁾

1-2-1 Rexco法の歴史

英国における民営の固体無煙燃料の製造はCoalite法とRexco法であることは本調査資料第3報に述べた。米国において油母頁岩を処理する方法として発展した同法が英国に建設されたのは1935年である。National Carbonising Co., Ltd.がRexco法の英国における特許実施権を獲得し、1938年生産を開始した。

最初のレトルトが2基、マンスフィールド(Mansfield)炭鉱に建設されたが戦争の勃発によつて拡張が遅れたが、1954年 Newton Chambers Co., Ltd.によつて3番目のレトルトが建設されRexcoの生産は20,000~30,000 t/年に達した。

1955年、Edwinstoweにおいて年産200,000 tを生産する新しい計画がたてられ、1957年にレトルト7基が運転を開始し、1959年、更にレトルト7基が増設された。Rexco法の操業法等については技術資料第3号固体無煙燃料工業に関する調査(第1報)に概説した。第8図はNational Carbonising Co., Ltd.のEdwinstowe工場のRexcoレトルト及び副産物プラントの略図である。

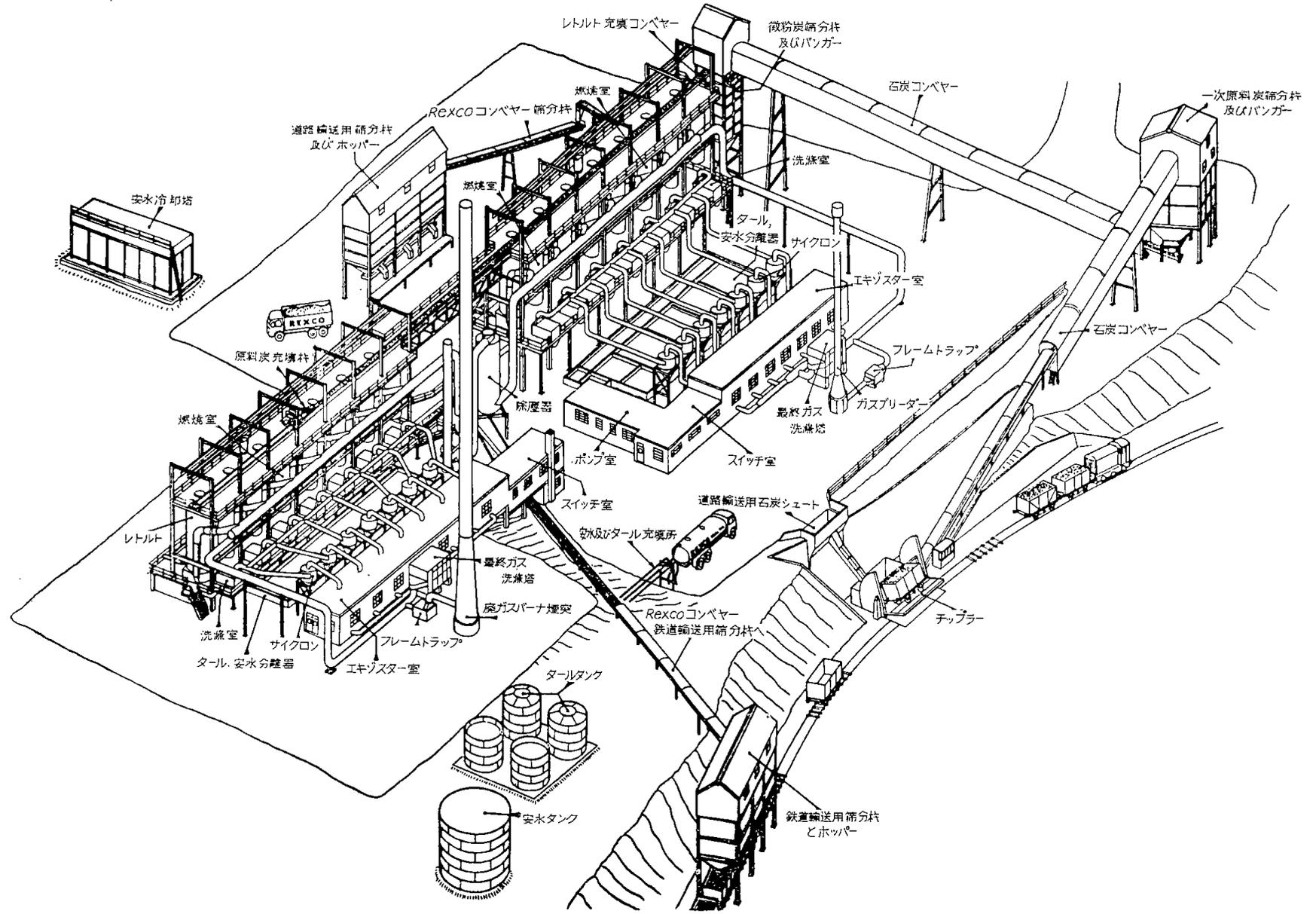
1-2-2 Rexco法の副産物に関する研究開発

すでに述べたように、Rexco法は固体無煙燃料製造の経済的な方法であるから、過去においては副産物処理に重点が置かれなかつた。然し、現在では副産物の有効利用を図るための予備研究としてタールの化学的性質や組成に関する研究が進められている。特に、タールと安水の利用に関する研究開発計画が積極的な進展を見せている。

Rexco タールは普通の外熱式低温タールに比して分解の程度が低く組成は簡単であることが解つた。従つて、ナフタリン、アンスラセンを含まず、タールの $\frac{1}{8}$ はフェノール類である。含有炭化水素類の約10%はパラフィン系で15%がオレフィン系炭化水素とアルキル化したヒドロ芳香族化合物で、その他25%のアルキル化した芳香族化合物を含み、主としてアルキルナフタリンである。

Edwinstowe 研究所の低温タール利用計画の当初の目標はタールの大量利用面を開拓することであつたが、現在では特殊製品の市場開拓も併せ行われている。開発業務を容易にするため、各種留分やピッチ 残渣の物理的・化学的性質が追求されており、各種小型装置やパイロットプラント規模の蒸留及び溶剤抽出装置がEdwinstoweに設けられている。

1) Coke and Gas, p. 352~358, Sept, (1961)



第 8 図 National Carbonising Co., Ltd (Edwinstowe Nottinghamshire)のRexcoレトルトおよび副産プラント

タールの化学組成やその応用面で研究に長い期間かける必要のあるテーマ、例えば溶剤抽出、特定留分の化学処理等はNorthampton Colledge of Advanced Technology, Londonにおいて行われ、Rexco Research and Development Co., Ltdから研究員が派遣されている。

1-2-3 防腐剤の研究

防腐剤として良く知られている Rexcopine と Rexcote は天然繊維製品の処理に使用するもので、最近、黄麻や布製品を処理し長期間の暴露試験と土中の腐敗試験が行われた。

(イ) Rexcopine

Rexcopine で処理した黄麻製品を15週間にわたって暴露試験を行つたが、強度を完全に維持し、未処理の黄麻製品の強度は30%に低下した。

Rexcopine 以外の防腐剤も試験したが、Rexcopine が最も優れた結果を収めた。

Rexcopine は使用条件の苛酷な場合、例えば石炭やコークスの袋のような繊維製品の防腐に特に適している。

防腐処理を行うには、繊維製品を熱溶液に浸してから、余分の液を遠心分離機又は圧搾ローラで除去する。防腐液は粘度が高いため、50~60°Cに加熱することが望ましい。上述した防腐試験には重量で約36%の Rexcopine を繊維製品に付着させた、通常の使用量は約25%で充分である。市販する場合は、40~45galのドラム缶か運搬タンク車で運搬され、比重は10.5lbs/galで、引火点は200°Fである。

(ロ) Rexcote

黄麻製品を Rexcote で処理し、2週間暴露させた後、更に4週間土中の腐敗試験を行つた。未処理の繊維を同一条件で試験した所、暴露試験では強度は85%に低下し、4週間の土中腐敗試験では強度は0%となつた。

試験結果の結論として、Rexcote 処理製品は10週間の暴露試験で強度は63%に低下し、未処理の場合は45%である。2週間の土中腐敗試験では処理した場合の強度は10%、未処理の場合は0%である。

この他の防腐剤についても各種試験が行われたが、防腐性能として優れた結果を収めた。索類や網類の防腐に用いられる Rexcote は暗色の油で繊維製品に浸透し易く防腐力も優れている。この場合は常温で繊維製品に防腐液を浸透させる。使用量は重量で25%が適している。

2. カナダにおける低温タール利用の動向

2-1 Saskatchewan Power Corporation の研究¹⁾

カナダの南 Saskatchewan における亜炭産出量は年間200万 t に及び、大部分は火力発電に消費されているが、これをより有効に利用するため、Saskatchewan Power Corp が研究委員会(Research Council) を結成して、低温乾留による軽油、ガス、さらに高級燃料の製造を検討している。

昨年、研究委員会は米国鉱山局によつて開発された亜炭低温乾留法を採用し、Regina の Industrial Minerals Research Branch が生成物の収量、経済性についての研究を、大学が亜炭タールの試験をそれぞれ担当した。また大規模の中間試験が米国鉱山局の協力のもとに Denver で行われ、実験室の成果を確認するとともに、乾燥および乾留工程に要する経費を 66,000KW設備について試算した。

亜炭タールを1次蒸留で油分(クレオソート)と残渣(ピッチ)に分ける。亜炭クレオソートはさらにタール酸留分と少量のタール塩基を含む中油分に分留する。昨年、No. 22 York-Scheiber 液抽出塔を建設し、タール酸と中性油分の分離効果を検討した。この抽出塔は中間仕込み-向流-多段接触型でメタノール水とSkelly F とを抽出液として使用し、亜炭クレオソートを連続処理してタール酸を水溶液層に、中性油留分と炭化水素(Skelly)層に分離する。タール酸の収量は95~100%、中性油留分は88~90%である。またモノメタノールアミン-Skelly F系の抽出試験および大規模の精密分留試験も行われた。

直接水蒸気蒸留によつて脱水タールの17%が容易に留出し、さらにこの留分から52%のクレゾール酸が取得されている。

このような過去数年間の研究の結果、Saskatchewan 亜炭タールがタール酸(主としてフェノール類)、中性油、塩基性油を製造する原料として経済的に非常に重要であることが認められた。

1) a Canadian Chemical Processing April p. 113~116 (1958)

b I C C Bulletin, (1958) 8月10日号 NoT-9 (138)

3. フランスにおける低温タール利用の動向

3-1 フランス石炭公社 (Charbonnages de France) ローレン (Lorraine) 炭鉍の方法¹⁾

すでに述べたように一般に行われている低温タールの工業的処理法は在来の高温タールの場合と同様の方式のものが多い。

即ち、主成分をできるだけ正確に分離するためまず蒸留によつて1次分離を行い、次いで2次処理を行うが、これは結晶化や蒸留のような物理的処理か、又はアルカリ洗滌のような化学的処理である。

2次処理の目的はできるだけ純粋な状態で有用な物質を取得することで、得られる留分は合成化学工業の原料となる。

次にフランス石炭公社の行つている低温タールの処理法について述べる。

3-1-1 1 次 蒸 留

約20%の水分を含有する粗タールをパイプスチルで加熱し、多段式精留塔で分留する。従来、タール酸の腐蝕によつて問題を起したことがあるが、ステンレススチール (18%Ni, 8%Cr, 3%Mo) を採用したのでこの問題は解決された。特に230°C以上の留分と接触する部分が腐蝕され易い。パイプスチルを出る時の最高温度は380°C、圧力は4 kg/cm²で、精留塔段数は27である。

1次蒸留によつて次のような留分が得られる。

留 分	沸 点 範 囲	無水タール中の含有量 (%)
軽 油	~ 185°C	1%
フェノール油 I	185 ~ 230°C	2%
フェノール油 II	230 ~ 270°C	8%
脱ナフタリン油	270 ~ 320°C	5%
重 油	320 ~ 400°C	32%
ピ ッ チ		51%
損 失		1%

1) a J.L. Sabatier, Charbonnages de France, Merlebach, France. "Industrial treatment of tar obtained by low-temperature carbonization." pp 122~128, Chemical Engineering in the coal industry (International conference organized by the National Coal Board, Great Britain and held as its Coal Research Establishment at Stoke Orchard, Cheltenham, England.) Edited by Forbes W. Sharply. Pergamon Press, London.

b An International Conference on Chemical Engineering in the Coal Industry 発表論文集, p. 98~106, 燃料協会, 1956年12月.

ローレン工場は1年平均300日間運転しているが、3ヶ月毎に定期的に10~12日間運転を休止し整備作業を行っている。休止間、パイプスチルに付着した残渣を空気と水蒸気の混合物で燃焼除去している。

ピッチは、3~5mmの厚さの板状に押し出しゴムベルトコンベアーで撒水冷却する。ベルトコンベアーの末端でピッチを細片としてからトラックに直接積み込んでいる。この方法ではピッチは僅に膠着するが、取扱いが簡単であり、水分含有量を1%以下にすることができる。

3-1-2 2 次 処 理

低温タールの場合は、多量に含有するフェノール類の処理のために2次処理を行うといつても過言ではない。

(イ) フェノール油 I

フェノール油(185~230°C留分)は平均50%のフェノール類を含んでいるから、アルカリによつて脱フェノールし、次いで硫酸で中和する。この操作は連続作業である。このようにして得た粗製フェノールは10~13%の水分を含有しており、又硫酸ソーダが残留することもあるが、その量は70g/l程度である。この不純物はフェノールの利用面を阻害することがあるので、濃硫酸で慎重に処理して脱水精製し、粗製フェノールの水分含有量を3%以下に下げる。これを蒸留して再び脱水し、又この際重合によつてピッチ状物質を生成する原因となる不純物も取り除く、この操作は次に述べる連続精留装置の2段目で行っている。得られる製品はフェノール樹脂の原料として直接使用できる。この場合原料として必要な組成にするため、フェノールやメタ又はパラクレゾールの混合物を添加してこれを調整することもある。

粗製フェノールは連続的に精留する。圧力は200mmHgで、精留段数は次の如くである。

脱ピッチ塔	12段
脱水塔	8段
フェノール塔	47段
クレゾール塔	47段
メタパラクレゾール塔	47段
キシレノール塔	14段

連続精留は必要とする目的に応じて、種々の計画によつて行い、例えば次のような

製品に分けることもある。

留 分	収 量
純 度 9 0 % の フ ェ ノ ー ル	11
純 度 8 0 % の オ ル ト ク レ ゾ ー ル	9
メ タ パ ラ ク レ ゾ ー ル 混 合 物 (メ タ ク レ ゾ ー ル 含 量 4 0 ~ 4 5 %)	25
キ シ レ ノ ー ル (沸 点 205 ~ 230 °C の も の 4 0 % 及 び 沸 点 230 ~ 240 °C の も の 1 0 %)	50
ピ ッ チ	5

連続精留の製品の約 $\frac{1}{3}$ は直接市販するが、残余の留分は回分式 60段精留塔で、圧力 6 mmHgで再蒸留する、製品は次の通りである。

フェノール 融点 40°C

オルトクレゾール 融点 31°C

メタパラクレゾール混合物(メタクレゾール50%以上) 需要に応じて各種キシレノール留分を分離することもある。

上述した成分を現在行われている一般的な分留法で分けると、次のような留分となる。

クレゾール酸 I (メタクレゾール30%を含む)

クレゾール酸 II (メタクレゾール10~12%を含む)

クレゾール酸 III (1:3:5 キシレノール20%を含む)

クレゾール酸 IV (沸点範囲 225~240°C)

(ロ) フェノール油 II

この留分は各種フェノール類を40%含有し、キシレノール、オキシインダン、ナフトール、二価フェノール等の混合物である。溶剤による簡単な部分的脱フェノールを行ったり、又必要に応じて水洗して二価フェノールを選択的に抽出することもある。

しかしこの留分は木材防霉剤のクレオソート油、および消毒剤製造原料であるから、現在では特殊な場合のほか脱フェノールしても経済的な利益はない。

3-1-3 製品の用途と市場性

すでに述べた1次蒸留と2次処理の製品は次の3種である。

フェノール類 (タールの約10%に相当)

油 類 (// 約60% //)

ピ ッ チ (// 約30% //)

(イ) フェノール類

連続精留によつて、特にプラスチック工業に必要な次の留分とする。

フェノール……………(純度90%)

メタパラクレゾール混合物……………(メタクレゾール含有量40~45%)

回分式精留によつて純粋な製品(フェノール、オルトクレゾール)、濃縮製品(50%以上のメタクレゾールを含むメタパラクレゾール混合物)又は特殊目的に応じて規格化した各種留分(クレゾール酸)とすることもある。

更に化学工業の要求に応じて、次の様なクリアカット留分とすることもできる。

即ち、1:2:4、1:2:5、及び1:3:5キシレノール混合物から、1:3:5キシレノールを結晶化によつて純粋な状態に分離する。フェノール油Ⅱを脱フェノールすることができ、例えば水で洗滌すると二価フェノール類(特にピロカテコールとメチルレゾルシン)が選択的に抽出される。残部は不都合な着色成分を除去するため精製した後、プラスチック又は消毒剤中間体の原料とする。フェノール類、オルトパラクレゾール混合物、及びメタパラクレゾール混合物等を出発物質として化学製品を製造するのが普通であるが、このように、厳密に留分を分けずに、各種成分を含むキシレノール類や多価フェノール類から、直接化学製品を製造することが問題となつてきている。この例をあげると次の如くである。

- a) キシレノール留分をエステル化してトリアリルホスフェイトとする(この際オキシ塩化磷を使用)。トリアリルホスフェイトを、安定性と可塑性について、トリクレジルホスフェイトと比較すると、前者が優れている。なお、トリクレジルホスフェイトは現在ポリビニル樹脂の製造のため需要が非常に増えている。
- b) キシレノール類を接触的に水素添加するとアルキルシクロヘキサノールとアルキルシクロヘキサノンが得る。これらは印刷インクやワニス工業の溶剤となり、又可塑剤の製造にも用いられる。
- c) イソブチル化は純粋な異性体—メタクレゾール、パラクレゾール、1:2:4、1:2:5、1:3:4、及び1:3:5キシレノール等を得る有効な方法である。イソブチル化によつて、各種イソブチル誘導体を製造することもできる。即ち、パラ第3ブチルフェ

ノールは油に溶ける フェノール樹脂の製造用に、ジ第三ブチルパラクレゾールは需要が増えている 無毒性の酸化防止剤の製造用に、ジ第三ブチルメタクレゾールは燃料やゴムの老化防止剤として用いられている。

(ロ) 油 類

低温タール油は高温タール油に見られない特性を備えているので特殊な用途がある。即ち、タール油は石油とよく混合し、低温度でも結晶化しない。フェノール油Ⅰから脱フェノールした油は道路用タールの添加物として用いられ、また殺虫剤や農業用消毒剤の良好なベースである。

フェノール油Ⅱは、木材防腐剤としてのクレオソートの成分を有し、又石鹼エマルジョンの形で使われる消毒剤のベースともなる。精密分留を行つた脱ナフタリン油はコークス炉ガスの最も良い脱ナフタリン剤であることが解り、現在フランス石炭公社ザール炭鉱、およびGaz de Franceの工場で用いられている。これは“Denaphtine”という商品名で販売されていて、ナフタリン溶解量は使用した油の5%以上にも及ぶので好評である。耐寒性があり -5°C の低温でも使用が可能である。重油もクレオソート分を含んでいるが、石油系燃料と良く混合するので燃料としても使用できるし、又道路用タール添加物としても用いられる。

(ハ) ピ ッ チ

低温タールピッチは高温タールピッチと石油ピチューメンの中間の物理的性質を持つていて、粉炭の成型用、防水塗料、空気遮断材等ピッチの特性を生かす方面に利用されている。油分を多量に含む軟ピッチを道路用舗装材料に利用する方法を試験研究中である。

4. 米国における低温タール利用の動向

4-1 Pittsburgh Consolidation Coal., Co. の石炭化学計画¹⁾

4-1-1 事業計画の概要

米国において大石炭会社が石炭化学に進出を企画している好例として Pittsburgh Consolidation Coal., Co の計画を見逃すことができない。この計画は工場建設予定地である Cresap (West Virginia州) の名を取って Cresap 計画と呼ばれている。

Pittsburgh Consolidation Coal., Coは米国第一の瀝青炭業者で、既に15年程前から石炭の有効利用に関して組織的な研究を行ってきた。本計画は石炭—電力—アルミニウムのコンビナートで、計画が実現すれば総合石炭化学工場が建設されることになり、業界の注目をあびていたものである。

本計画の当初の見通しでは1958年に工場建設に着手することになっていたが、その後子会社である Pitt-Consol 社がクレゾール酸市場を詳細に検討した結果この計画を棚上げした。同社のスポークスマンは“事実この計画は無期延期されている、現下の経済事情ではこの計画を実行しても役立たない”と指摘した。

棚上げ決定の根拠は、1957—58年の経済事情から、このような大規模の計画を進めるのは時期尚早であるということにある。研究従事者は新用途の開発に努力を重ねてきたが、生産能力に即応する販路を保証する程の成果が得られなかつた。次に、1956年にさかのぼって同社が実行しようとした計画について述べてる。

同社の研究開発担当副社長 Joseph Pursglove 氏が1956年、West Virginia州の White Sulphur Spring で開かれた米国 コークス・タール製品協会の年次大会で“石炭研究と将来

-
- 1) a Chem. Eng, 62 No. 12, 138, Dec. (1955)
b Chem. Age, 74. 442, Feb. 18. (1956)
c Chem. Week, 80 No. 7, 98. Feb. 16. (1957)
d Chem & Eng News, 35. No. 23, 90. June. 10. (1957)
e Chem. Eng, 64. No. 7, 174. July. (1957)
f コールタール誌 8. 12, p. 642. (1956)
g “ “ 8. 5, p. 237. (1956)
h “ “ 8. 15, p. 248. (1956)
i “ “ 9. 5, p. 253. (1957)
j “ “ 9. 11, p. 549. (1957)
k “ “ 10. 11, p. 677, (1958)
l “ “ 10. 11, p. 672, (1958)

性”と題して同社の石炭化学計画を発表した講演において“当社は2～3年の間に米国内の主要タール製品メーカーになるだろう”と述べた。同社は当時West Virginia州で進行中の石炭—電力—アルミニウム計画の一翼を担ってCresapのAmerican Gas & Electric., Co.の発電所敷地内に約108億円を投じて総合石炭化学工業に乗り出すことになっていた。米国で最初の工業的規模の流動乾留工場が建設されるはずであった。製造される半成コークスは電力会社に供給するが、この電力会社はOhio河畔 Ravethswood (West Virginia州)のKaiser Aluminium and Chemical. Co.,及びHannibal(Ohio州)のRevere Copper & Prass., Co.の二大アルミニウム工場に供給するもの、及びOlin Mathison., Co.がOhio州Clarringtonに新しく建設するアルミニウム工場へ電力を供給するOhio Power., Co.であった。American Gas & Electric., Co.の新発電所の能力は675,000KWで、燃料として半成コークスを使用する予定であった。Pittsburgh Consolidation., Co.はこのためまず新坑を開発し、同社のR. L. Ireland会長の名をとりIreland坑と命名した。この炭坑は年産300万tであるが500万tに拡張することもできる。採掘された石炭はベルトコンベアーで45万tの置場に運ばれ、低温乾留工場は石炭置場と発電所の間に建設される予定であった。

同社の流動乾留法は数年間パイロットプラントで十分研究が積まれたもので、乾留温度は480°Cである。石炭の一部が熔融して流動床に粘着するのが最大の難点であるが、石炭の酸化前処理によつて解決し得る見込である。石炭の処理量は年間200万tと計画されていたので、半成コークス150万tと、22万tの低温タールが得られることになる。

石炭の乾留によつて石炭t当り100～114ℓの液状生成物を得ることになるが、同社は一貫的に精製して各種の製品を得る予定であったが、その目標を次の諸点においた。

1. 1958～59年の市場に適合するような品質の製品とすること。
2. 地方的に十分消化される製品を選ぶこと。
3. 1958～59年の市場で十分採算の合う製品とすること。

4-1-2 低温タールの利用

当初はタールの約15%に当る軽質留分を蒸留して製品を造る計画であったが、その後Newark (Newjersy州)で処理している石油系クレゾール酸をこれと併行して処理することとした。

同工場は東部地区のガス工場で産出するタールを処理するのが目的で建設されたものであるが、天然ガスの進出によつてタールの産出が減少したので、石油系の原料に転換したものである。同工場はReilly Tar & Chemical Corp.の工場を買収し、約10億円を投じPitt-

Consol社の開発した方法によつて高級品質のフェノール類及び樹脂を製造する計画であつた。新しい工場はPitt-Consol社が経営する予定であつた。

実現すれば、同社は多量のクレゾール酸を市場に供給することになつた。酸性油分が低温タール利用面において最も重要な地位を保つていることはすでに述べたが、こゝに米国のクレゾール市場とPitt-Consol社の今次計画がどのような関係にあるかについて述べる。米国のクレゾール酸の市場は順調に延び、1961年には9.5万tに達すると見られていた。この増産に重要な役割を果すのが同社のクレゾール酸であり、その主要製品はメタパラクレゾール及びキシレノール類である。

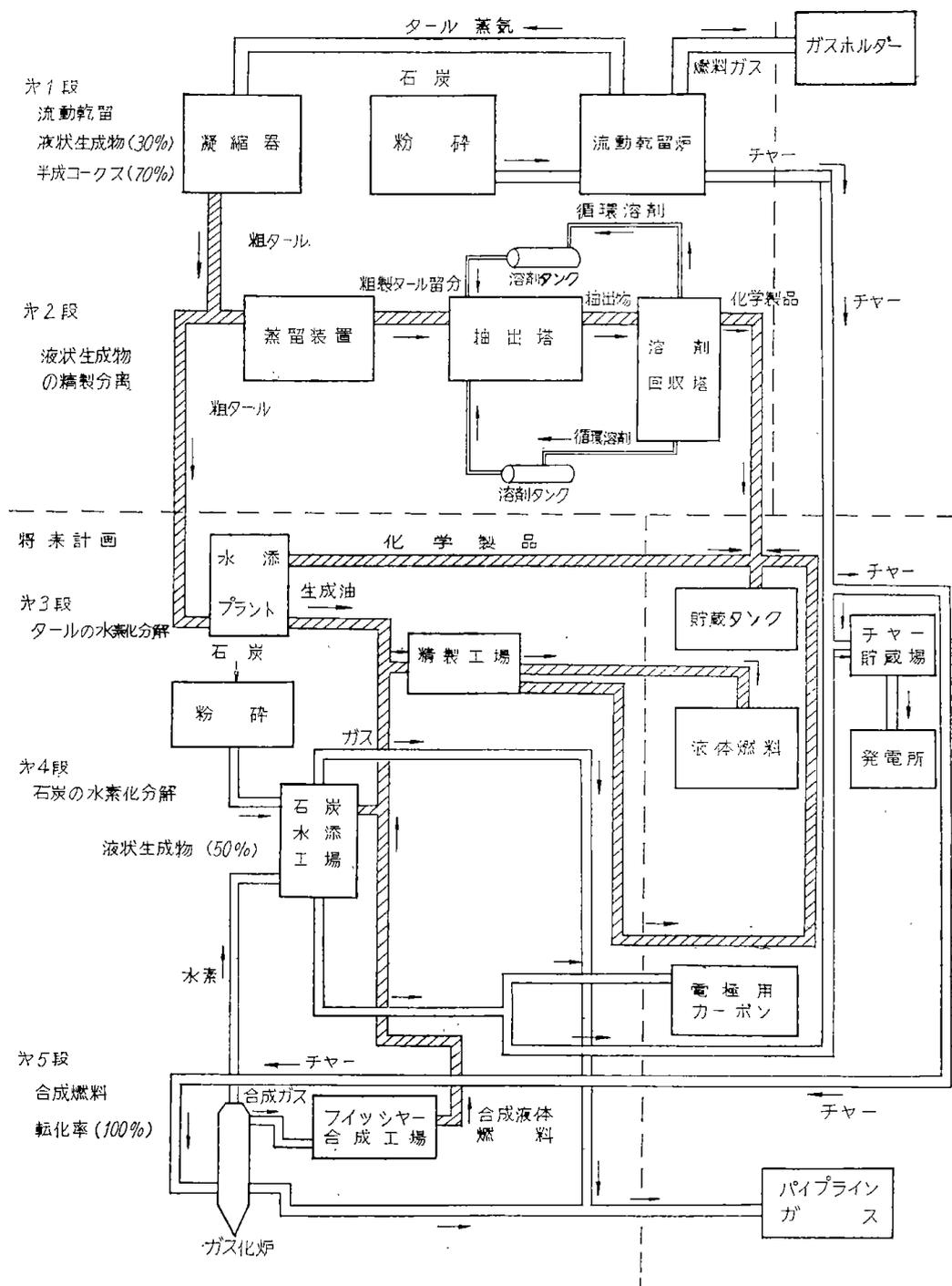
クレゾール酸類の需要はトリクレジルホスフェート(T. C. P)、フェノール樹脂、エナメル電線溶剤、浮遊選鉱剤、メタル・クリーナ、消毒薬、溶剤等に及ぶ広範な用途がある。T. C. Pは可塑剤やガソリン添加剤用としてクレゾール酸(クレゾール及びキシレノール混合物)を原料として製造されるが、その他に耐火液(Fire resistant fluids)用があり主としてキシレノール類を原料とする。この耐火液の生産は1955年には2,270Kℓであつたが、今後10年間には2～3倍になるものと予想されていた。

当時のPitt-Consol社のスポークスマンの言によれば、同社の低乾クレゾール酸の生産は1960年から開始され、これによつて米国は今まで主として英国に依存していたクレゾール酸の国内自給が可能となり価格の安定がもたされると考えていた。

同社は現在Newark工場で石油系クレゾール酸約0.9万tを製造して居り、これにCresap工場の低乾クレゾール酸1.8万tを合算すると約2.7万tとなり、実現すれば米国第一のメーカーとなる。米国のメーカーの主なものはAllied Chemical社、Koppers社及びU.S. Steel社、石油系ではMerichem社、Productol社等である。

Pitt-Consol社のクレゾール酸生産は単に量の上だけでなく、種々の点で注目されていた。先ず製造方式は同社が開発した独特の連続装置で、この種の工業的装置としては初めてのものであり、連続操業により一定品質が保証され高純度の製品が製造される。硫黄分、中性油、タール塩基等の不純物を極度に少くするための製法が工夫されている。特に硫黄分はフェノール樹脂製造の際、ホルマリンとの反応を邪魔し、エナメル電線溶剤では、樹脂の粘着力を低下させ、フェノール樹脂に臭気を与え、T. C. Pの着色の原因となる等の害がある。精製法としては、各製品に分留する前に、連続的に溶剤抽出を行う方法を採用している。かくして製品の硫黄分を0.01%以下に低下させることができる。

更に同社の研究陣は他の方法による精製法の研究も進めている。例えばアルキル置換体



第9図 Cresap 計画工程図

として精製して高純度の製品を得る研究等である。このような高純度の製品は酸化防止剤、潤滑油添加剤、洗剤中間体、可塑剤等の用途があり、かなり高価に販売できる。

04

低乾クレゾール酸類は比較的キシレノール留分が多いので、Pitt-Consol社のクレゾール酸類の製造は主としてキシレノールの需要に依存することになるが、同社では少しの不安も感じないと1956年頃に述べていた。

クレゾール酸以外の留分として35—40%残るが、これは次のような方向に処理する予定であつた。

1. 強力木材防霉剤
2. 道路用タール混合油
3. カーボンブラツク原料

カーボンブラツクの製造工場は協力者を得てCresap工場内に建設する予定であつた。第9図にCresap計画の工程を示した。

従来のカーボンブラツクは、主として米国南西部及びメキシコ湾沿岸地方で、石油工場から得られる特種芳香族油(Special Aromatic Feed Stock)を原料として製造されたもので、同社のカーボンブラツク製造により新分野が開拓されるだろうと見られていた。同社の計画では、ゴム用ブラツク(Abrasion Black)が年産2.3~2.7万tで、全米の消費量90万tに比して微々たるものであるが、然し、北東部地区のゴム用カーボンブラツク市場では重要な地位を示めるだろうと見られていた。

蒸留残渣からはピッチコースが製造され、Sohio社の石油コークスと混合して焙焼し、電極原料とする予定であつた。そのためPitt-Cosol社とSohio社の共同で新会社を設立し、Cresap工場に焙焼工場を建設する計画であつた。

4-1-3 Cresap 計画延期の理由

この工場は1958年秋に着工し、クレゾール酸の生産を1960年から開始する予定であつたことはすでに述べた。ところが、1958年5月にPitt-Consol社は現在のクレゾール酸市場を詳細に検討した結果、この計画を延期した。棚上げ決定の根拠は、1957年後半から1958年にかけての経済事情からこのような大規模計画を進めるのは時期尚早であるという理由からである。1956年のクレゾール酸の販売量は5.6万tから4.7万tに減少した。研究陣は新用途の開拓に努力を重ねてきたが、Cresap工場のクレゾール酸生産能力1.8万tの販路を確保する程の成果が得られなかつたからである。クレゾール酸は従来供給不足の状態を続けて来たが、1958年には順調に出廻つてきた。同社では現在直面する2つの問題、即ち、クレゾール酸成分の確認と、消費者の啓蒙に注意の目を向けている。クレゾール酸類を目

的とした低温乾留の将来に関しては、同社はこの計画の可能を信じているが、現下の市場状況はこれを保証してくれないのである。

4-1-4 総 括

Pittsburgh社の計画は石炭一半成コークス—電力とのコンビナートにより化学製品を製造するものである。同社はStandard石油社と共同でPittsburgh炭を原料として石油合成に適した合成ガスを製造する研究も行っているので、将来は合成ガソリン、合成ゴム等にも発展し、一大石炭化学総合工場となる可能性を示している。

現在の流動乾留炉は同社の独特のもので、米国で最初に工業的に試みられたものである。低温タール処理も最も新しい同社独特の連続式で、均一な製品を保証し、純度も極めて高いといわれている。

同社は又 Colorado, Wyoming, Montana 州各地で低温乾留を計画中であるから、実現すればタール製品は更に増加するだろう。これらの計画中には液体燃料及び高熱量ガスの合成も含まれている。

4-2 Aluminium Co., of America*の計画¹⁾

4-2-1 亜炭利用計画の概要

アメリカ合衆国は4630億 t にのぼる低炭化度亜炭を埋蔵しているといわれている。この95%までが、North Dakota州西部からMontana州を径てSouth Dakota州の北西部にわたって集中的に埋蔵されていて、地表面に露出する炭層が70kmに及ぶものも少くない。連邦地質調査所の最近行った調査結果によれば、Golden Valley County(North Dakota州)の130平方km地区では12億 t の亜炭が地表面下40m までに埋蔵され、7億 t が地下20mまでに埋蔵されていることが解った。North Dakota 亜炭資源局がこの数値を再評価し、North Dakota 州の全埋蔵量3500億 t の70%までが地表面下170m までに埋蔵されていると発表している。

-
- 1) a Ind. Eng. Chem, Vol 48, No. 11, p. 1996~2000, Nov. (1956)
 - b Chem & Eng, News. 37. No. 16, p. 62, April 20. (1959)
 - c Chem, Trade J, 137. p. 1192, Oct. 28. (1955)
 - d United States Bureau of Mines, Rept. Invest, 5123. April, (1955)
 - e Min. Eng, 8. No. 1, p. 54~64. (1956)
 - f United States Bureau of Mines, Rept. Invest, 4954 April. (1953)
 - g United States Bureau of Mines, Inf, Circ 7699. Nov. (1954)
 - h コールタール誌 Vol 99. No. 2, p. 21 (1957)
 - i " " Vol 8. No. 1. p. 47 (昭32)

※ 注) Alcoa社と略称されている。

1953年にNorth Dakota州で露天堀した亜炭は300万 tであつた。この場合層の厚さは2～4 mであつた。このように採堀条件が極めて良好であるから、従つて炭価も安く山元値段で僅か t 当り720円程度にすぎない。Mineapolis-St. Pall資源調査委員会とArthur D. Little, Inc.がNorth Dakota州の工業開発の可能性について検討したところ、年産出炭量の250万 tは可能で、540円—594円/tで販売できる見通しを立てた。更に有利な点は、低炭価で30～50年の長きにわたつて長期契約をむすぶことができる点である。最近の採炭機械の進歩によつて、露天堀が益々便利になつてきている。

米国北中部には亜炭を燃料とする発電所が12ヶ所、カナダには3ヶ所あり、このほか洪水を防ぐことと、水力発電のためGarrison Damが新しく建設されたので、工業用水の点からも工場立地条件を良くしている。このような条件下で、亜炭の発電用としての利用—亜炭半成コークスの製造—亜炭溶剤抽出によるモンタンワツクスの製造—亜炭のガス化—アルミニウム精錬—電気炉製鋼—アンモニア合成—岩塩の精製—稀有金属の精錬—カーバイド製造等と関連し、亜炭の工業的利用が極めて重要となつてきたのである。

Alcoa社は最近Texas州のRockdaleに240,000KWの発電所を建設し、亜炭を燃料として電力を発生し、アルミニウム工場に供給することとなつた。これは亜炭を乾燥し、乾留して得られた半成コークスを発電所に供給するものである。この工場に採用される流動乾燥器と流動乾留炉は米国鉱山局のColorado州Denver研究所で開発されたものである。この乾燥器は50t/hr/基の能力のものが4基建設され、1954年4月以来運転を続けていて、乾燥亜炭を直接発電所に供給している。大型の乾留炉は目下試験中である。この炉の特徴は乾留ガスが凝縮してタールとなる前に、ガス中の炭塵を除去する点で、これはタール蒸留残渣と共に電極の製造に向けられる予定である。

4-2-2 流動乾留と副産物の処理

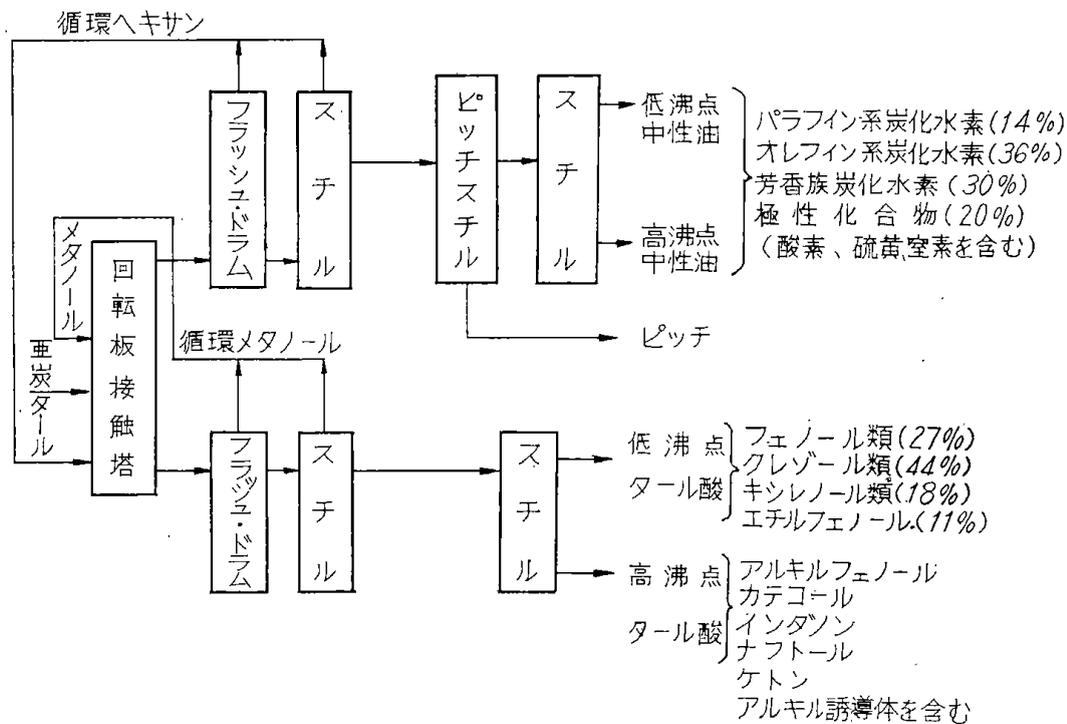
Rockdaleの流動乾留は480～540°Cで行われ、原料亜炭に対して約6%(53 l/t)のタールが生成する。約6%は低熱量ガスであるが、これは乾留炉の加熱用となる。原料亜炭の45～48%が半成コークスである。炉の能力は750t/日で如何なる種類の炭でも乾留できるといわれている。亜炭の流動乾留によつて得られたタールを如何に処理するかは重大な問題であり、多くの研究室でその利用方法を研究中であつて、瀝青ペイント、道路舗装剤、屋根用塗料、木材防腐剤等については詳細な研究が行われた。特に重要な成分はアルファオレフィンである。

乾留温度が低く、またタール蒸気の滞留時間が短いので過度の熱分解をうけることがな

い。タール成分としてはタール酸が約26%、中性油が約70%、タール塩基が約4%である。Alcoa社の協力者であるBatelle Memorial研究所は低温タールに溶剤抽出を採用することに決めた。この溶剤は70%メタノール水とヘキサンの混合物である。タール酸の大部分はメタノール水によつて除去され、ヘキサンは中性油の大部分を溶解する。タール塩基は両方に平均に分布する。

Rockdaleにパイロットプラントを建設して実験中であるが、能力は原料タール 3785 l / 日である。プラントの心臓部は回転式接触塔で、直径1 m、高さ5 mで24の接触板を持つている。タールは中央から供給し、メタノール水を頭部より、ヘキサンを底部から供給する。原料タール、ヘキサン、メタノール水を約50°Cに予熱しておく。ヘキサンに溶解した液は頭部から逃れてから加熱されてフラッシュ・ドラムに入る。こゝで大部分の溶剤を回収、尚残留する溶剤は充填塔に入つて蒸留分離される。ヘキサンは接触塔に再循環し、溶剤を含まない抽出物はピッチ・スチルに入り、底部からは希望する融点のピッチが得られるようになってゐる。留出物は次の精留塔でトツピングして規定の沸点範囲の留分を分離する。接触塔を出たメタノールは、ヘキサンと同じような順序方法で回収し再循環させる。

メタノール抽出物は~230°C留分と230°C~留分に分けられる。第10図に亜炭タール抽出系統を示す。



第10図 溶剤抽出系統図

中性油の組成はパラフィン系炭化水素14%、オレフィン系炭化水素36%、芳香族炭化水素30%、極性化合物20%で、極性化合物は酸素、硫黄、窒素を含んでいる。オレフィンの50%はアルファオレフィンであり、ヘキサン可溶の200~300°C留分から分離する。アルファオレフィンはトランス型の第三オレフィンである。タール酸の約27%がフェノール類（原料タールの0.8%に相当）で、44%がクレゾール類、8%がキシレノール類、11%がエチルフェノールである。高沸点タール酸はアルキルフェノール、カテコール、インダノン、ナフトール、ケトン、アルキル誘導体を含んでいる。

4-3 Alabama Power., Co. の計画¹⁾

4-3-1 計画の概要

Alabama Power., Co. はアラバマ炭を流動乾留によつて半成コークスを製造し、発電用燃料とする計画を持つている。大規模発電所を建設した場合、副産するタールは19万kl/年に達すると見られて居り、その工業的利用を真剣に検討している。即ちタール処理による販売可能製品の収量の推定、今後推進されねばならない研究事項、タールの製造原価の推定、販売価格の推定等について種々な角度から調査が行われた。原料のアラバマ高揮発分瀝青炭を流動乾留パイロット・プラントにより510°Cで低温乾留したタールを基準にして、諸般の見積が行われた。流動乾留工場の建設経費等はUnited Engineers and Constructors., Inc. が行つたものである。タール価格と石油原油の競合から、アラバマ州の立地条件では直ちに企業化することは難かしく、採算が合うには未だ5~10年かゝるものと見られている。低温タールの利用法については、市況に照らして第1案と第2案を準備している。計画の基礎は石炭処理6,000t/日、年間タール生産量約16万kl、タール価格はタール処理工場渡し約8円/lとして計算した。

4-3-2 低温タールの利用研究

(イ) 原料タールの組成

すでに述べた如く、低温タールは高温タールに比して熱分解の程度が温和であるから、芳香族化合物の含有量が少く組成的には、高温タールと石油原油の中間と見ることができ、本研究の原料タールは流動乾留パイロットプラントにより510°Cで製造したもので、次の様な性状を有している。

比 重 $25^{\circ}/25^{\circ}\text{C}=1.10$

1) Ind. Eng. Chem, Vol, 52, No. 2. Feb. p. 137~140 (1960)

蒸留試験 (ヘンペル法)

温度 °C	%
～ 170	1.4
170 ～ 200	3.3
200 ～ 235	7.6
235 ～ 270	7.3
270 ～ 300	7.5
300 ～ 360	14.3
ピッチ	51.8
損失	6.8

タール酸の蒸留

温度 °C	重量 %
170～200(フェノール)	3.1
200～210(クレゾール類)	13.9
210～235(キシレノール類)	22.0
235～300	20.8
300°C～と損失	40.2

軽質留分の組成 (～235°C)

	容量 %
タール酸	28.5
タール塩基	2.2
中性油	69.3

飽和炭化水素の組成

	容量 %
ナフテン系炭化水素	41
パラフィン系炭化水素	59

留出物の組成

	容量 %
タール酸	28.5
タール塩基	2.9
中性油	68.6

中性油の組成

	容量 %
オレフィン系炭化水素	8.1
芳香族炭化水素	47.3
飽和炭化水素	44.6

軽質留分中の中性油の組成

	容量 %
オレフィン系炭化水素	11.2
芳香族炭化水素	38.2
飽和炭化水素	50.6

重質油の蒸留 (235～360°C)

	重量 %
～ 235°C	6
235 ～ 270	14
270 ～ 360	48
残渣	32

重質油の組成		容量%
タール酸		35.7
タール塩基		3.4
中性油		61.0

重質油中の中性油組成		容量%
芳香族炭化水素		51.6
オレフィン系炭化水素		19.2
飽和炭化水素		29.2

(ロ) 軽質留分

235°C以下の軽質留分はフェノール、クレゾール類を約30%含んでいて重要な留分である。又芳香族化合物(中性油中に約40%含まれる)も取得できるから、含有量が増えると経済的価値を増す。軽質油分に含まれているナフテン系炭化水素を改質して芳香族化合物に変える実験が行われた。触媒はモリブデンとアルミナ、反応温度525°C、圧力26kg/cm²、空間速度0.4/hr、触媒容積500ccの条件で反応させた結果、生成油収量は71%で芳香族含有量は原料油の38%から65%に増加したと報告されている。

(ハ) 重質留分

沸点範囲235~360°Cの重質留分をモリブデン-アルミナ触媒により、反応温度450~500°C、圧力270kg/cm²で回分式水素化分解を行った。1.5hr後の収量は93%で、芳香族を55~500%含有していた。水素消費量は原料タールに対し5.5%であった。この実験から、反応最適温度は475°であり、反応時間を長くしたり、温度を高くすると収量が低下すると報告されている。

次いで、反応温度480°Cにおいて連続装置により粒度3mmのモリブデン-アルミナ触媒を用い、圧力210kg/cm²、空間速度0.4~0.8/hr、触媒容積550ccでハイドロクラッキングを行ったところ、不必要に芳香族化合物に水添することなく、希望する程度にクラッキングを行われ、タール酸類を回収することができた。実験結果は回分式と大差なく、5回再循環させた結果、収量は92%、芳香族含有量は40%であったと報告されている。

沸点235°C以下のハイドロクラッキングした油は、まだ相当量のナフテンを含有して居り、この留分に対して、同じように連続的にハイドロクラッキングを行ったところ、油収量は容量で74%、芳香族含有量は80%と報告されている。

(ニ) 重質中性油留分

中性油を接触分解すると、タール酸が分解するので、処理する前にタール酸を回収

酸含有量は82%、及び235°C以下の油分は23%であつた。235~300°Cのタール酸を460°C、148kg/cm²でハイドロクラッキングすると収量は90%、タール酸含有量は50%、235°C以下の留分は53%であつた。300~360°Cの重質タール酸をハイドロクラッキングすると収量は84%(容量)で、50%のタール酸を含み、235°C以下の留分は僅か23%であつた。

(へ) ピ ッ チ

低温タールの約50%が硬ピッチであるから、その有望な市場を開拓することが必要である。ピッチは通常、道路用アスファルト、屋根用ピッチ、電極用ピッチ、鉄鋼製錬用の開放転炉の燃料等として販売されている。このほか、ピッチコークスを製造したり、また、低沸点留分を得るため水素化分解したりしている。本計画の予備調査では、一応上述の用途を考えて見積りを立てたが、道路舗装用として販売するため、安定した性質を附与する必要があることを同社は強調している。

電極用ピッチは、約20%の所謂ベータ樹脂を含んでおり、キノリン可溶であるが、ベンゼンには不溶である。触媒を使用せずに、250°Cで空気を吹込むとベータ樹脂の含有量を30~50%の範囲に上昇することができ、この際の収量は95%以上であつたと報告している。

ピッチの乾留実験のため回分式レトルトを用い、700°Cで乾留しピッチコークスと油分の収量を調べた結果、コークスは51%、タールは31%で、残余は水とガスであつた。ピッチ乾留で得られるタール分は極めて粘稠で、360°C以下の留分は僅か19%しか含んでいない。

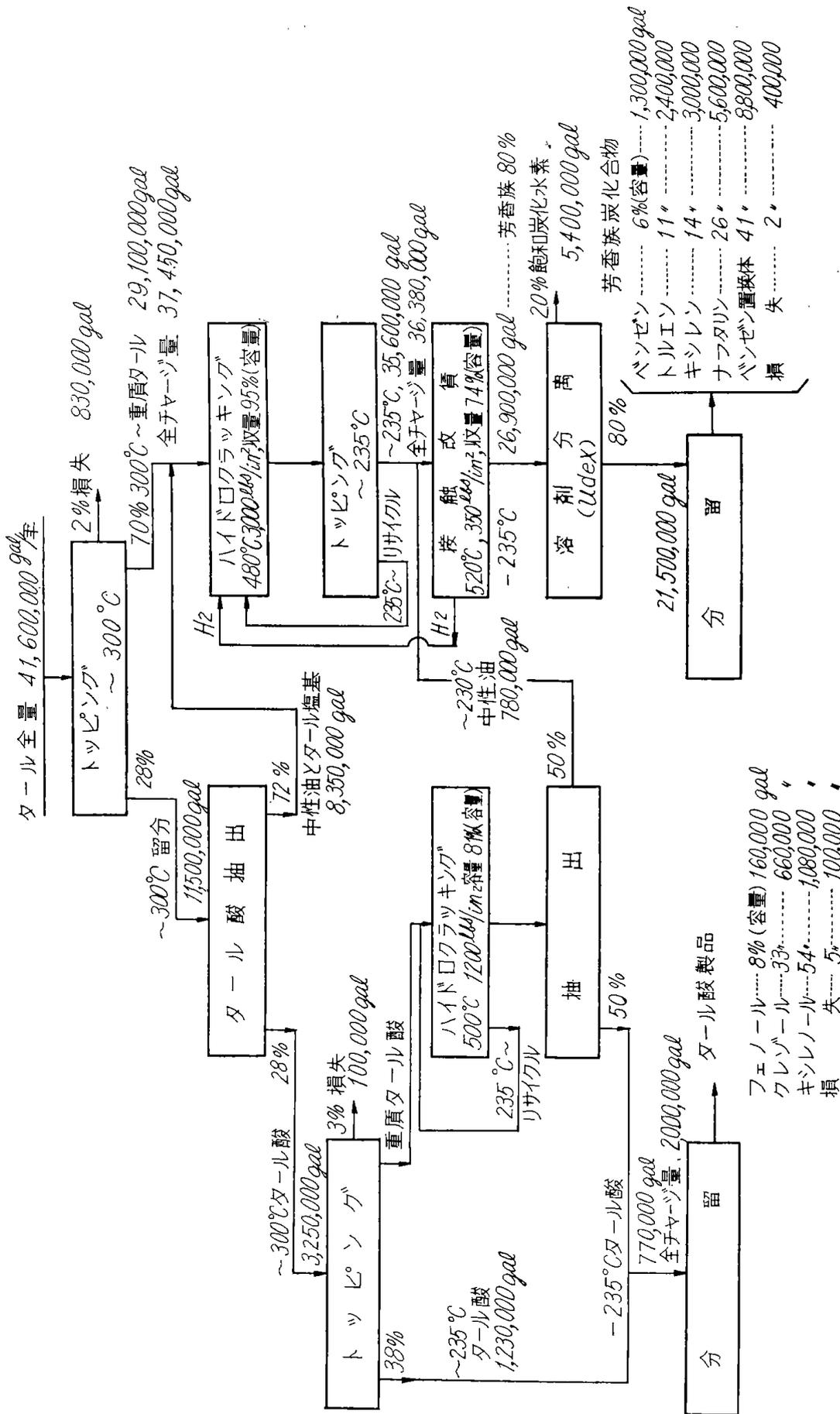
(ト) タールの水素化分解

235°C以下の留分をトツピングしたタールに水素化分解を行つたが、これはすでに述べたタール用途が開けない場合の予備的方法として研究したものであつた。低温タールは高温タールに比して反応性が高いので100%水添された実験例がある。

本計画では温度450~470°C、水素圧211kg/cm²、収量は90~98%(容量)、235°C以下留分の収量は20~30%であつた。低沸点留分の収量が少いので今後の研究にまたねばならない。

4-3-3 タール処理工程

次に述べる計画は、すでに研究された基礎数値をもとにして決定されたものである。流動乾留により、6,000 t/日のアメリカ炭を処理し、タール生産量約16万kℓ/年を計画の基礎



第11図 完全改質のための計画案 アメリカ炭処理量 6,000 t / 日

とした。タール価格を工場渡し約8.2円/ℓとした。この計画の計算は United Engineerings and Constructors の価格研究を参考としたものである。

すでに述べたように本企業計画は、第2案まで準備した。第1案はタール留分の一部をハイドロクラッキングするものである。

低沸点留分からタール酸と中性油を分離し、重質留分中のピッチと非芳香族化合物を道路舗装用バインダーとして販売する。重質油中の芳香族分はハイドロクラッキングして、低質留分とする。製品は低沸点芳香族化合物、クレゾール類、ガソリン混合油等である。

プラント建設費は23億円で、この内9.5億円がハイドロクラッキング装置建設費である。運転資金はこの他に4.7億円必要である。製造原価には芳香族化経費、直接及び間接生産費、原料費、販売及び管理費を含んでいる。第2案は第11図に示すように、完全に低沸点留分に変えるもので、ピッチや重質留分の市況が思わしくなく、燃料の価格程度にしか売れない場合を予想しての予備案である。

沸点範囲300°C以下のタール酸を除去し、その残部をハイドロクラッキングし沸点235°C以下の留分に変えるものである（詳細は第11図参照）。300°C以下の留分をトッピングし、溶剤抽出によつてタール酸と中性油分に分ける。中性油分は重質タール分と混合しハイドロクラッキングプラントに送る。

抽出したタール酸は235°C以下の留分を分けるため蒸留し、重質タール酸分はハイドロクラッキングし低質タール酸油と中性油を得る。タール酸類は分留してフェノール、クレゾール類、キシレノール類を分離し市販する。タール酸のハイドロクラッキングは500°C、圧力85kg/cm²、モリブデン-アルミナ触媒の存在の下に行う。

235°C以下の低沸点中性油留分は接触改質を行つて、芳香族含有量を80%まで上昇させる。接触改質後、溶剤抽出と分留によつて、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタリン、及芳香族溶剤を得る。接触改質したものの中で、芳香族以外の成分はガソリン混合油として市販する。最終製品の収量は69ℓ/100ℓ（原料タール）である。

プラントの予定建設費は約47億円（運転資金も含む）で、年間のタール生産経費は約11億円である。

4-3-4 将来の見通し

タール処理工業の資本回収率を他の化学工業に比較すると、一般の化学工業の場合は研究開発費が大きいので、タール工業の方が有利であるといわれている。今後の研究によつて、製品の収量を高め、工程を単純化できる。今後競合の相手である石油原油が値上りし、

又乾留技術の進歩も考えられるが、同社の企業化の見通しは5～10年後であると伝えられている。

5. ドイツの低温タール工業¹⁾

5-1 ドイツの低温タール工業の概要

液体燃料の急激な需要を満たすため、1933年～45年にわたって低温タール工業が急速に開発され、1943年における低温タールの生産量は高温タールをしのぐものがあつた。1933年から第2次大戦突入まで主に建設された乾留炉はLurgi式で、原料炭は主として褐炭であつた。粘結性の瀝青炭を乾留するKrupp-Lurgi式の2工場もこの期間中に建設され、この1工場の生産能力は戦時中に拡張された。Krupp-Lurgi式は戦時中粘結性瀝青炭を低温乾留した唯一の実際的方法であつた。終戦時に建設途上にあつた工場はすべて瀝青炭を乾留する目的のものであつた。移動壁を有する金属レトルトがBrennstoff-Technik社によつて開発され、2工場が建設中であつた。

Heinrich Koppers社とDidier社がそれぞれ連続式堅型の耐火煉瓦製炉の建設を行つていた。低温タール全量の76%は水素化分解によつて自動車燃料となり、約1%は直接燃料油に使用され、残りの23%が燃料油とパラフィンの原料となつた。パラフィン製造には旧式の蒸留装置と脱臘装置が使用されたが、戦時中Espenhainに新しい工場が建設され、Edeleanu社が開発した新しい蒸留方式と溶剤抽出法が採用された。低温乾留工場と水添工場の廃水処理は難しい問題であつたがJ. G. FarbenindustrieとLurgi社が開発したPhenosolvan法によつて廃水中のフェノールの回収が有効に行われた。

廃水から粗タール酸を回収する設備をI. G. FarbenindustrieがLeunaに建設してフェノール、クレゾール類、キシレノール類、ピロカテコールを生産した。フェノールの一部をシクロヘキサノール、シクロヘキサノン、カプロラクタム、アジピン酸等に変えた、ピロカテコールは半工業的規模で製造した。この計画は、大量生産を目途としたものであつたが、終戦によつて実現することができなかつた。高温タールならびに低温タールの生産と処理は第2次大戦直前と戦争間に、別個に分離した工業としてそれぞれ発達し、低温タール工業と高温タール工業とは連繫を保つていながつた。特に低温タールは原料の大部分を褐炭に依存したのに対し、高温タール工業は瀝青炭を原料とした。唯共通の点といえば、燃料油を製造することと直接水添液化工業の原料を供給することであつた。

5-2 終戦時に操業中の低温乾留工場

ドイツが終戦時に操作していた主なものはLurgi式、Krupp-Lurgi式、Kosag-Geissen式、

1) Bureau of Mines Information Circular 7490. (1949)

Borsig-Geissen式、Rolle式でその他の方法としてはWeber式、Pintsch-Weber式があげられる。第4表にドイツが終戦時に操業していた低温乾留工場のタール生産量をかかげた。

第4表 ドイツの低温乾留工場（1943～44年に操業のもの）

区分	石炭の種類、会社、方法	タール生産量 (t/年)
I	粘結性瀝青炭	
	Krupp-Lurgi式	
	Treibstoffwerke, Wanne-Einckel.....	20,000
	Saargruben Aktiengesellschaft, Velsen.....	8,000
II	粘結性及び非粘結性瀝青炭	28,900
	Lurgi式	
	I. G. Farbenindustrie, Oswiecim (Auschwitz).....	60,000
	O. H. W. Belchhammer.....	140,000
III	軟褐炭	205,000
	Lurgi式	
	Braunschweigische Kohlenwerke, Offelben.....	120,000
	Riebeckische Montanwerke, Nachterstedt.....	50,000
	Riebeckische Montanwerke, Deuben.....	80,000
	Deutsche Erdöl, Regis.....	130,000
	Braunkohlenwerke Salzdettfurth, Deutzen.....	90,000
	Akt. Sächsische Werke, Espenhain.....	350,000
	Akt. Sächsische Werke, Böhlen.....	280,000
	Akt. Sächsische Werke, Hirschfelde.....	70,000
	Anhaltische Kohlenwerke, Profen.....	40,000
		1,210,000
IV	Borsig-Geissen式	
	Lepziger Braunkohlenwerke, Kulkwitz.....	40,000
	Rolle式、旧式Kosag-Geissen式等(旧式のプラント).....	150,000
	硬褐炭	
Lurgi式		
Sudetenländische Treibstoffwerke, Most (Brüx).....	1,000,000	
	2,633,000	

5-3 1943年における低温タールの生産量と用途

1943年にドイツが生産した低温タールは2,633,000 tであつた。同じ時期の高温タール生産量は2,289,000 tであつて、低温タールの生産量が高温タールを上廻る事実は注目に価す

58

るものがある。1943年の低温タールの全量の91%が褐炭を原料とした。この内84%はLurgi式によるもので、残余の7%がKosag-Geissen式、Borsig-Geissen式及びRolle式によるものであつた。

約9%が瀝青炭を原料とし、この内8%は非粘結瀝青炭をLurgi式によつて乾留したもので、残余の1%がKrupp-Lurgi式により粘結瀝青炭を乾留したものである。戦争が終了した時、新しい低温乾留の4工場が建設中であつた。これ等の工場が完成すれば新たに250,000tのタールが生産されたであろう。1943年における各種原料炭を使用した際の乾留実績はすでに第4表に述べた通りであるが、次の第5表は各炭種別の生産量とタール用途をまとめたものである。

第5表 1943年における低温タール生産量とその用途

分類	原料炭の種類	生産量(t)	用途
I	粘結瀝青炭	28,000	海軍艦艇用燃料
II	非粘結瀝青炭	205,000	水素化分解用原料
III	軟褐炭	600,000	蒸留して燃料油、パラフィン蠟及び電極用炭素を製造
	同上	800,000	水素化分解して燃料油を製造
IV	硬褐炭	1,000,000	水素化分解して燃料油を製造

上記数値から2,005,000t、即ち、低温タール生産量の約76.1%は水素化分解して燃料油となつていた。600,000t即ち、22.8%は蒸留して燃料油、パラフィン蠟、及び電極用炭素が製造された。

約1.1%の28,000tは直接、海軍艦艇用燃料として使用された。これらの数値から見て、低温タールは燃料目的として大部分が消費されたことになり、その他の目的としては僅かにパラフィン蠟と電極用炭素が製造されたに過ぎない。

5-4 低温タールの処理法

第2次大戦間ドイツが低温タールの処理に応用した方法は次の3種である。即ち、(1)油との混合、(2)水素化分解、(3)蒸留及びクラッキングである。

5-4-1 油との混合

Wanne-Einckel (Ruhr)とVelsen (Saar)のKrupp-Lurgi工場は粘結性瀝青炭から製造したの油低温タールの大部分を、高温タール油又はフイツシャー合成工場の油及び水添工場できた芳香族系の油と混合した。

低温タールとパラフィン油を混ぜるため、Krupp A. G.のDemannの方法を採用した所もあつた。この方法はフェノール又はフェノールピドラジンを低温タールに添加することによつてスラツジの発生を防ぐのが本来の目的であつたが、タールにパラフィン油を添加する前に、この種化合物を添加すると、アスファルト様物質の発生を防止できるからである。

油とタールを混合するには先ず低温タールに対して約10倍のベンゼンを添加し、沈降するアスファルト質を傾瀉分離する、傾瀉液にアルカリ液を加えてフェノールを除去し、減圧蒸留によつてベンゼンを取り除く。この方法で精製すると低温タールの収量は80%となり、残余はアスファルトとフェノールとなる。アスファルトとタール酸を除いたタール油を、パラフィン系の油と混合する。

芳香族炭化水素とパラフィン系炭化水素との混和性を決定する方法にヘプラー粘度計(Höppler Viscosimeter)がある。各種の混合割合の試料を作つて、粒度の違う2種類のボールで粘度を測定する。スラツジを造る傾向のない混合物では、測定値は同じであるがスラツジを造る傾向のある場合には測定値が異つてくる。この方法によつて、芳香族とパラフィン系炭化水素の混和性を求めた。

5-4-2 水素化分解

すでに述べたように、低温タールの全生産量の76.1%即ち2,005,000 tが水素化分解に送られ、燃料油が造られた。従つて、水素化分解は低温タール処理の最も重要な方法であつたといふことができる。水素化分解によつて低温タール、又は低温タールと褐炭タールの混合物を、液体燃料に変える方法については種々の文献が出されているが完全な報告書としてはBureau of Mines Information Circular 7370, July 1946, "Report on the Investigation by Fuels and Lubricants Teams of the I. G. Farbenindustrie A. G., Leuna Works, Merseburg, Germany" by R. Holroyd 及び同一内容で C. I. O. S. File XXXII-107, Item 30 (PB 6, 650)、"Investigation by Fuels and Lubricants Team at the I. G. Farbenindustrie A. G. Works at Leuna", 1945, by R. Holroyd が出されている。

第12図は Leuna で行つた褐炭の水素添加工程である。

5-4-3 蒸留とクラツキング

1943年に、ドイツの工場で蒸留した低温タールの総量は600,000 tであつた。5工場の内4工場は蒸留とパラフィンワックスの回収を行うもので、年間400,000 tを処理した。この工場と所在地をあげると次の如くである。即ち、Riebeckische Montanwerke, Webau; Anhalt Kohlenwerke, Köpsen; Deutsche Erdöl A. G., Rositz 及びK. V. G., Gölzau であつた。

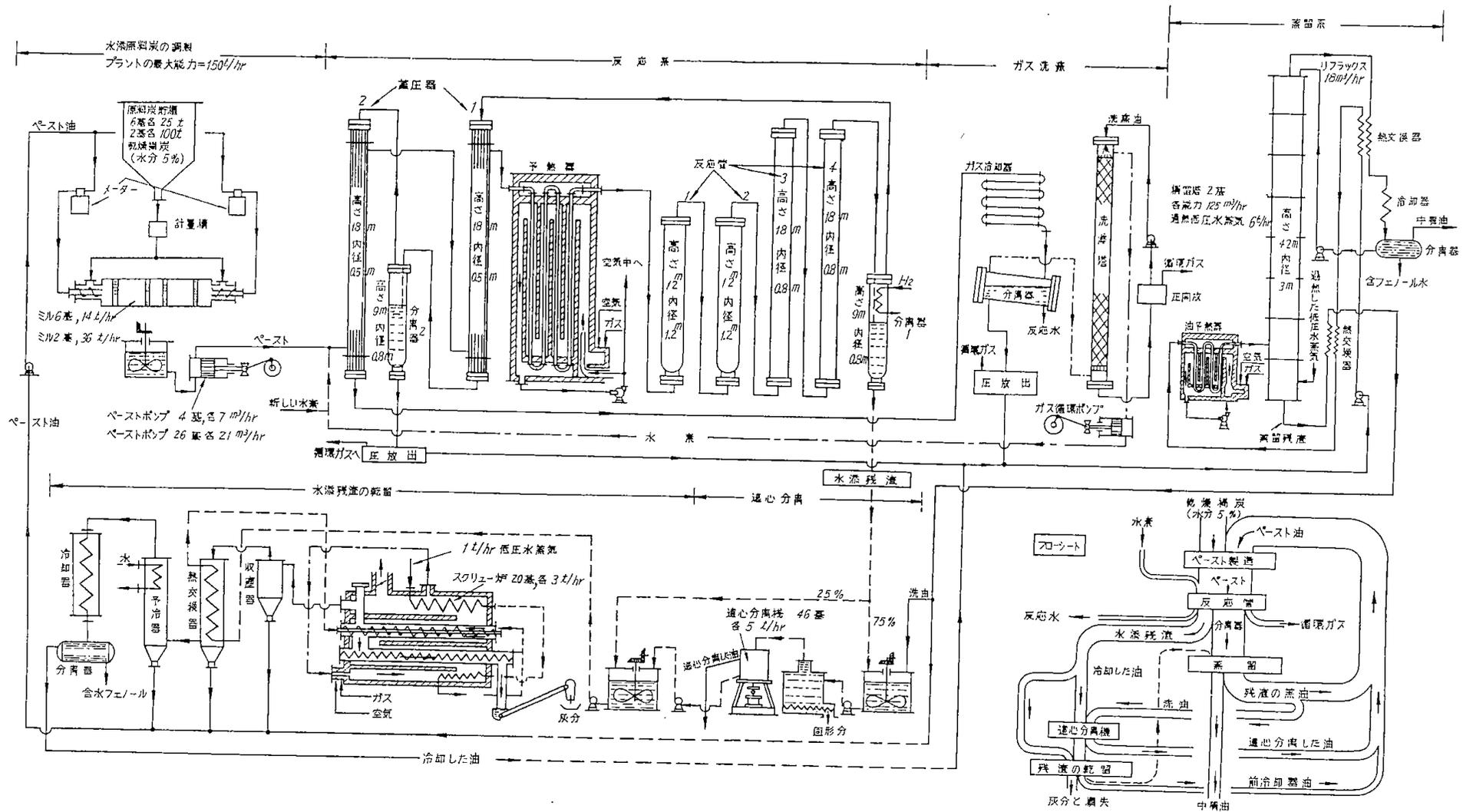
5番目の工場はAktiengesellschaft Sächsische Werkeで、Leipzigに近いEspenhainにあった。この工場は年間200,000 tのタールを処理した。この工場にはEdeleanu G. m. b. H., Berlinが開発した溶剤脱蠟装置、Carl Still Organisation(Recklinghausen)が戦時中建設したタール蒸留装置、油再蒸留装置及びピッチコークス炉があった。脱蠟装置はRositzのDeutsche Erdölが最初パイロットプラントで試験した。次に、Deutsche Erdöl A. G. と Akt. Sächsische Werkeが褐炭低温タールの処理に採用した方法を簡単に説明する。

(イ) Deutsche Erdöl A. G の Rositz 工場

Rositzには褐炭低温タールを処理する2工程があった。第1の工程はパラフィン蠟と燃料用加熱油を得る蒸留で、第2の工程はクラッキングで、ディーゼル油と加熱油を製造するのが目的であった。

蒸留工程 工程は次の10段階である。

- 1) 粗ガソリン、加熱油、粗パラフィン油及びアスファルトを得る目的の低温タールの粗蒸留。
- 2) 粗パラフィン油から更に加熱油とアスファルトを分離し、パラフィン油を結晶し易くするための再蒸留。
- 3) 再蒸留したパラフィン油を18°Cに冷却して硬パラフィンを汙過分離。
- 4) -2°Cまで冷却し、3)の液状部分から軟蠟を分離し加熱油を得る。軟蠟はパラフィン油Ⅱとなる。
- 5) 硬パラフィン蠟をソーダ液で洗ってフェノールを除去する。ソーダ液を炭酸ガスで処理してフェノールを分離し、残余を加熱油に混ぜる。
- 6) 洗滌した硬パラフィンを加熱して油と低級のパラフィンを分離する。残ったパラフィン油は油を含有しない高級パラフィンのみとなる。分離した油はパラフィン油Ⅱである。
- 7) 硬パラフィンを硫酸で精製する。精製パラフィンを遠心分離機にかけ、混入している固形分を取り除いてから塊状に固める。
- 8) パラフィンを含有する硫酸スラッジをベンゼンで抽出し、不溶分を汙別する。ベンゼン溶解分を蒸留してベンゼンを回収し、パラフィンを分け5)にもどす。
- 9) タールを粗蒸留して得られたアスファルトと、粗パラフィン油を再蒸留した際のアスファルトを又蒸留して電極用カーボンを製造する。この際パラフィン油Ⅱが得られる。



第12図 Leuna水添工場系統図

10) 4)と6)の軟パラフィンを含むパラフィン油Ⅱと、9)の留分を混ぜて再蒸留し、パラフィン油Ⅱ、加熱油及びアスファルトとする。再蒸留したパラフィン油Ⅱは3)から9)の方式で処理する。次の各種製品は1942年～43年に Rositz 工場で褐炭の低温タール150,000 t を処理した結果である。

	(t)	(%)
加熱油	97,500	65.0
パラフィン	19,500	13.0
電極用カーボン	12,750	8.5
燃料用コークス	3,750	2.5
ガス及び損失	16,500	11.0

褐炭タールのクラッキング

- 1) 低温タールを 300°C までトツピングし、粗製ガソリンと加熱油を除去し、クラッキング製品の質を高める。
- 2) 加圧下(40～60kg/cm²)に430°～450°Cで熱分解し粗製ガソリン、ガス油、アスファルト及び分解ガスとする。ガスは加熱用に使う。
- 3) 粗製ガソリンをソーダと硫酸で洗つてから精留して、ガソリンとガス油に分ける。次いで最終処理を行つて製品とする。
- 4) ガス油をソーダと硫酸で精製して再蒸留する。留出物をソーダとフラス土 (Fuller's earth) で処理し、ガス油又はディーゼル油製品とする。
- 5) 精製残渣及び蒸留残渣を蒸留してから、分解アスファルトと混ぜて固形にし、アスファルト含有量に従つて燃料コークス及び電極用カーボンに分ける。アスファルト分はパラフィンを回収するため他の工程に戻す。1942～43年に Rositz においてこの方法で処理したタールは 80,000 t で製品内訳は次の通りである。

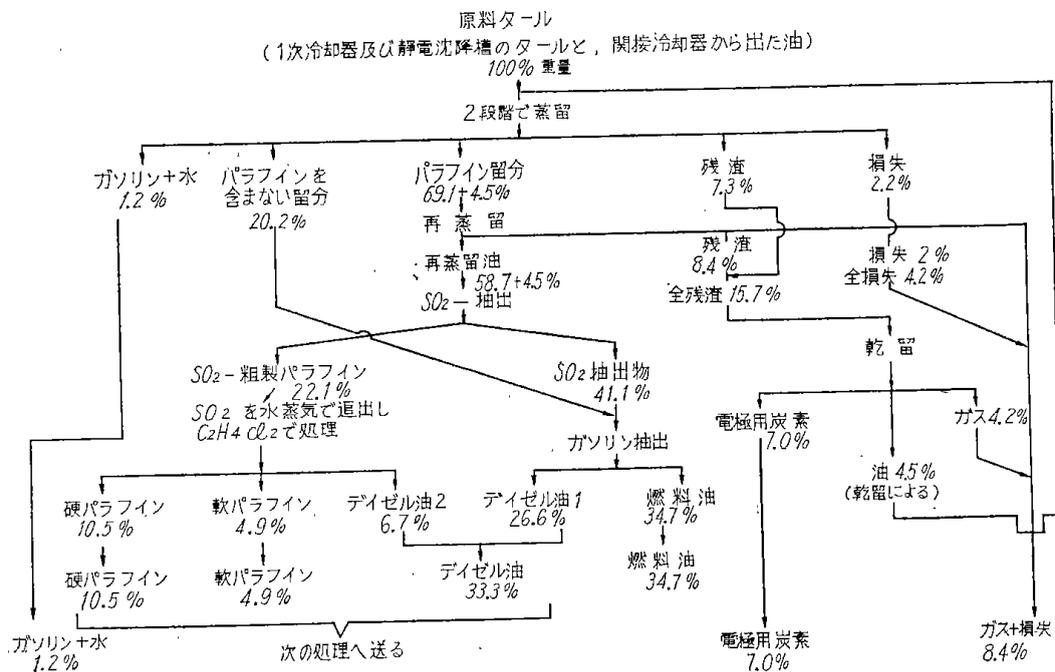
	(t)	(%)
加熱油	37,600	47.0
ガソリン、～ 150°C	2,400	3.0
ガソリン、150° ～ 185°C	800	1.0
ディーゼル油	16,000	20.0
電極用炭素	5,600	7.0
燃料用コークス	2,400	3.0
褐炭タールピツチ	4,800	6.0

ガス及び損失 10,400 13.0

(口) EspenhainのA. G. Sächsische werke の装置

第2次大戦の直前と初期にEspenhainにA. G. Sächsische WerkeがGerman Reichの支援の下に大規模の工場を建設した。この工場は次のように構成されていた。即ち、1)褐炭採掘鉱、2)発電所、3)発電用半成コークスを製造するLurgi式低温乾留炉、4)低温タール蒸留装置、5)軽油蒸留装置、6)油再蒸留装置、7)ピッチコークス工場、8)パラフィン蠟—加熱油—デイゼル油を回収するEdeleanu溶剤抽出装置等であつた。1)

第13図にEdeleanu法の概要を示した。



第13図 Edeleanu法—蒸留と溶剤による褐炭タールの精製法

次にタールの蒸留、ピッチ乾留及びEdeleanu法について述べる。

タール蒸留

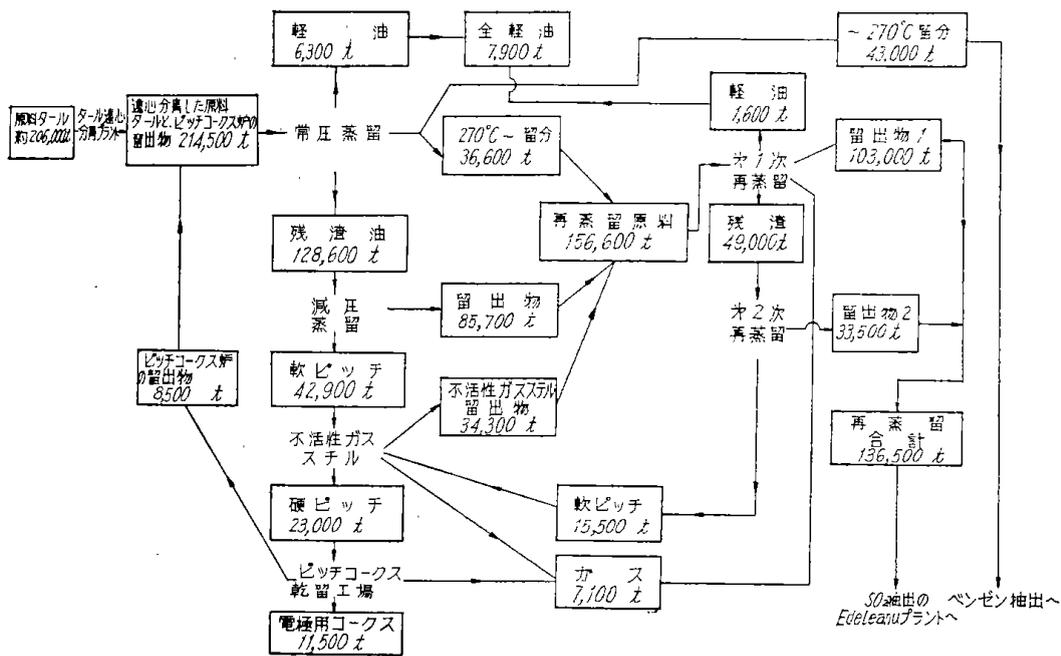
タール蒸留系統を第14図及び第15図に示した。

操作の概要は次の通りである。

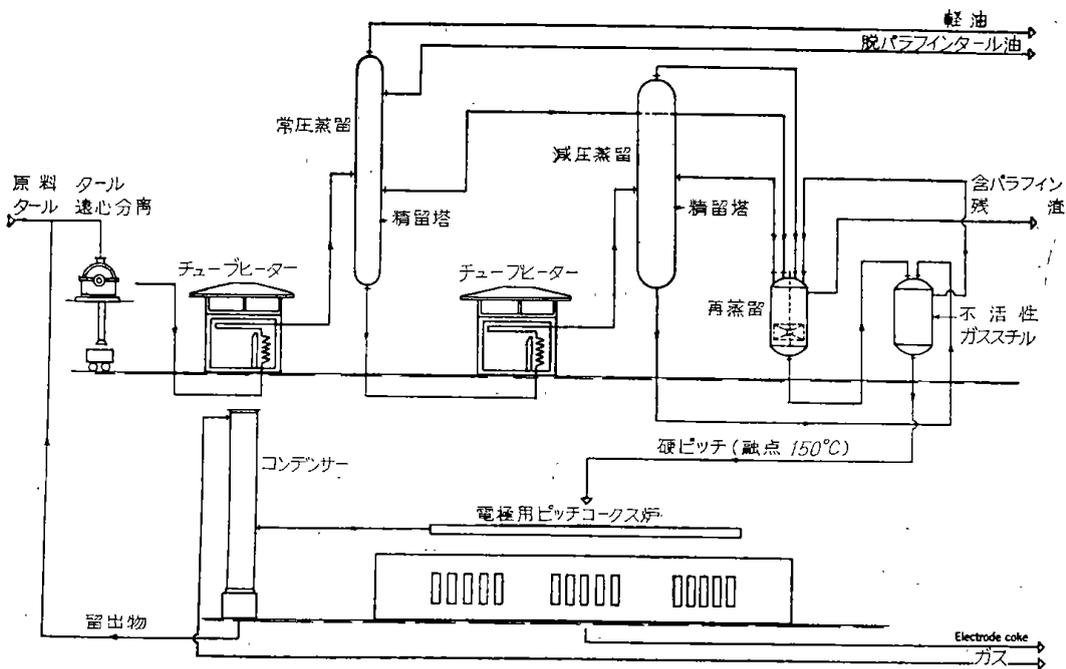
タールの遠心分離

褐炭タールを、ピッチコークス炉の蒸留油と混合し、遠心分離機にかけ固形分と水分を除去する(第16図)。タールをポンプで高い所に設けた原料貯槽に送り内部の蒸気

1) C. I. O. S. File XXVIII—23, Item 30(PB 1, 106), "A. G. Sächsische Werke Espenhain, Kreis Borna, Germany" 1945, by G. S. Bays, J. P. Jones, and B. L. Machusick.



第14図 タール蒸留系統図 (A. G. Sächsische Werke, Espenhain.)



第15図 タール蒸留工程図 (A. G. Sächsische Werke, Espenhain.)

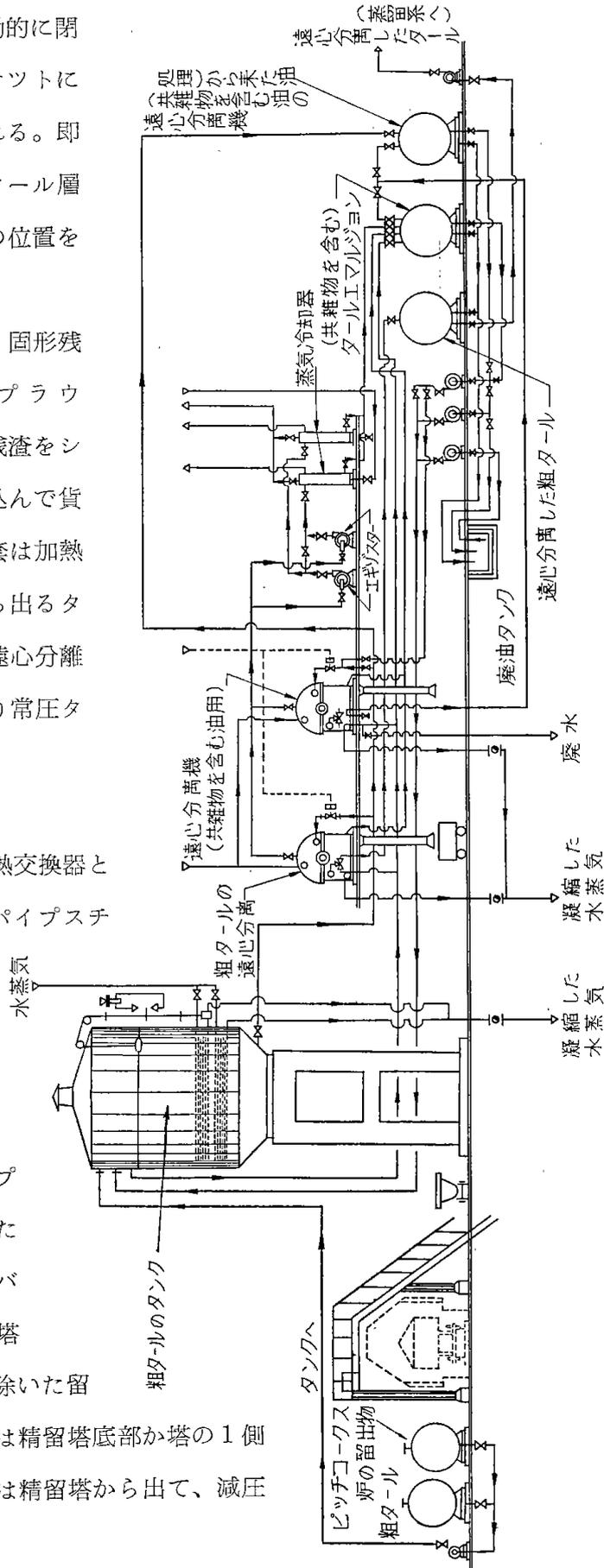
コイルで加熱する。原料貯槽のタールが自重で降下し遠心分離機に入る。遠心分離機に入らなかった余分のタールは、回収タンクに入つて、再び原料貯槽に戻る。タールが遠心分離機に入る際には、空気又は油圧作動の弁を通るが、遠心分離機のバスケット

が充満すると、この弁が自動的に閉るようになっている。バスケットに入ったタールは3層に分かれる。即ち固形残渣、水分の層及びタール層である。タールは手で管の位置を調節して取り出す。

中間層も同じ方法で行う。固形残渣は油圧又は空気圧作動のプラウ(Plow)で除去する。固形残渣をシュートからトラックに積み込んで貨車に運ぶ。遠心分離機の外套は加熱されている。遠心分離機から出るタール蒸気は冷却器に入る。遠心分離したタールは一度貯槽に入り常圧タール蒸留系に送られる。

常 圧 蒸 留

遠心分離した粗タールは熱交換器と凝縮器を経て、ガス加熱式パイプスチル(第17図)に入る。パイプスチルで加熱されたタールは、常圧で操作するフラツシュチャンバーと精留塔を組合せた塔に入る。パイプスチルの対流圏で過熱された水蒸気はフラツシュチャンバーの底に入る、軽油と水は塔頂から出る。パラフィンを除いた留分とパラフィンを含む留分は精留塔底部か塔の1側から出る。常圧蒸留の残渣は精留塔から出て、減圧蒸留スチルに送られる。



第16図 燭炭タール遠心分離工場 (A. G. Sächsische Werke, Espenhain.)

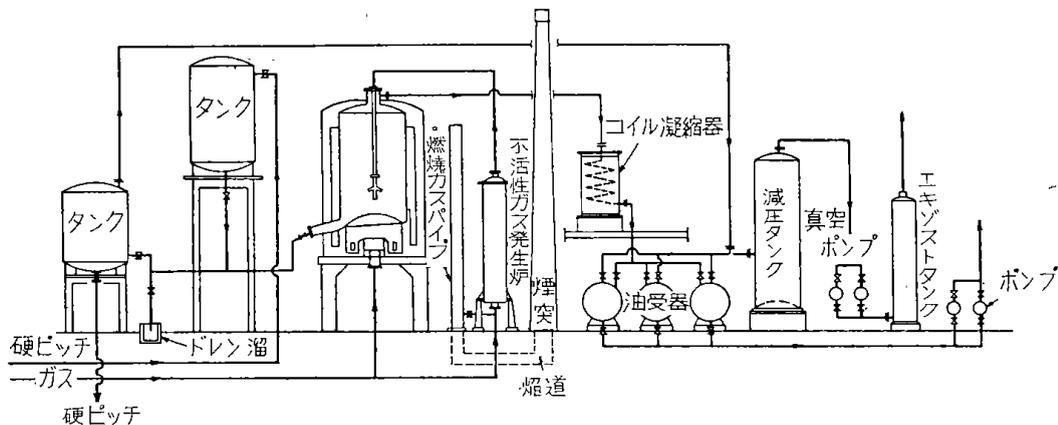
減 圧 蒸 留

常圧蒸留の残渣はポンプで2番目のパイプスチルに入ってから減圧精留塔(50mmHg)に送られる。過熱水蒸気はフラッシュ塔の底部から吹き込まれ、水とパラフィンを含む留分が塔の上部から出、パラフィンを含む2番目の留分は精留塔の1側から取り出される。この操作でできる残渣は軟ピッチである。

ピ ッ チ の 蒸 留

減圧スチルから出た軟ピッチを、減圧で操作する2基の断続式ガス加熱スチルの1つに送る。第18図にスチル1基と必要な付属設備の配列を示した。スチルから出るピッチ蒸気はコイル凝縮器に入り、自重によつて受器に流入する。軟ピッチの蒸留は不活性燃焼ガスをピッチ内に直接吹込む方式である。

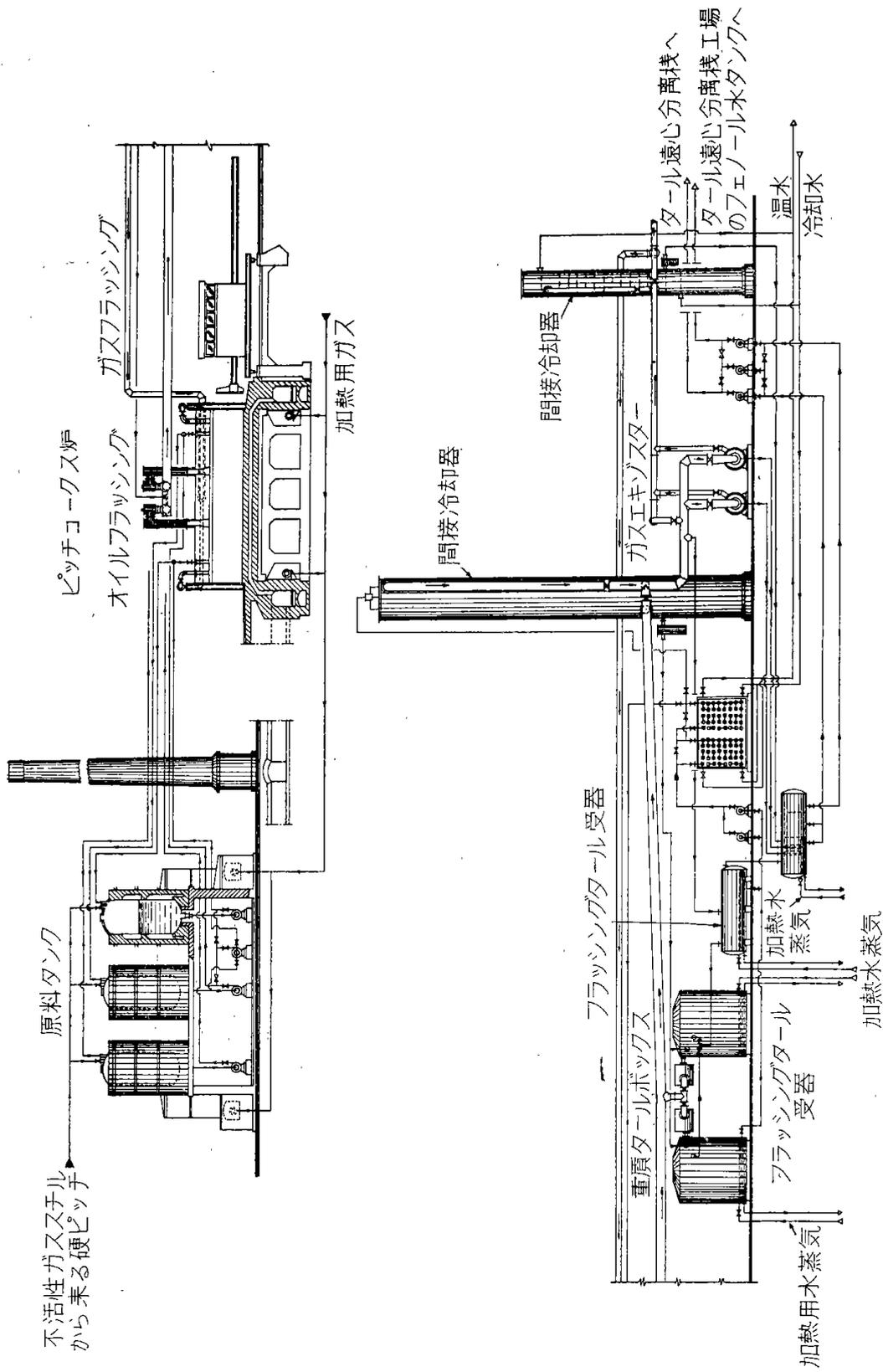
スチルの下部に設けたガスバーナーによつて、ある程度熱を供給してやる。加熱用ガスは次の方法で発生する。即ち、燃料ガスをパイプスチルから来た燃焼ガスで稀釈し小型堅型炉で燃やす。この炉で出来た酸素を含まないガス(温度約600°C)がスチルに入り、特殊な分配管によつてピッチの表面下に吹込まれる。蒸留が完了すると、硬ピッチを減圧で吸出し、加熱した受器に送る、受器に入ったピッチは液状のままピッチコークス炉に送られる。この装置の製造能力は2基で硬ピッチ約40 t/日である。



第18図 不活性ガス直接加熱式硬ピッチ製造装置 (Sächsische Werke, Espenhain.)

ピ ッ チ の 乾 留

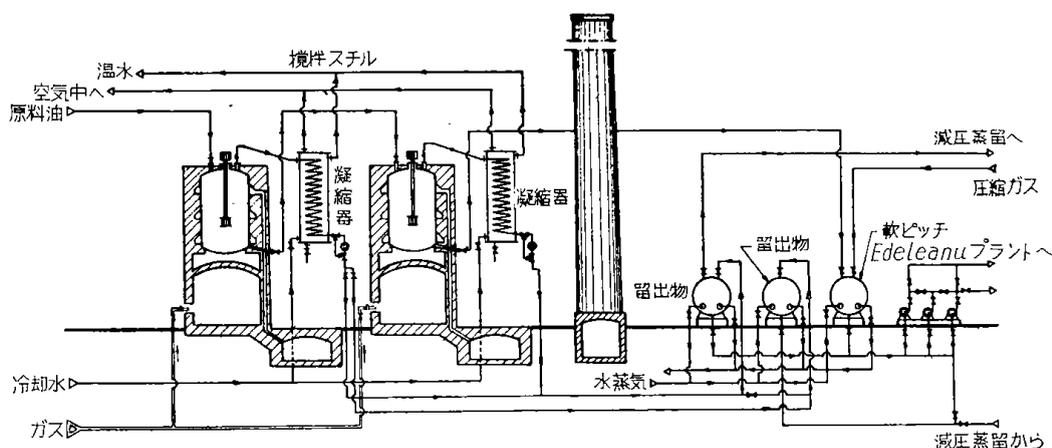
液状の高融点ピッチはガス加熱式原料タンクに送られ、ここからポンプで別に設けた乾留炉に入る。この炉は堅型焰道式である(第19図)。コークスを機械で押出し、水で消火してベルトコンベヤーで貨車に運ぶ。炉から出るピッチ蒸気を凝縮させ、褐炭タールに混ぜて遠心分離機とタール蒸留スチルに送る。



第19図 ピッチコークス炉 (A. G. Sächsische Werke, Espenhain.)

油の再蒸留

常圧蒸留、減圧蒸留及び硬ピツチスチルから出たパラフィン含有留分を混合し、攪拌機付のガス加熱式堅型スチルで断続的に再蒸留する（第20図）。



第20図 油の再蒸留 (A. G. Sächsische Werke, Espenhain.)

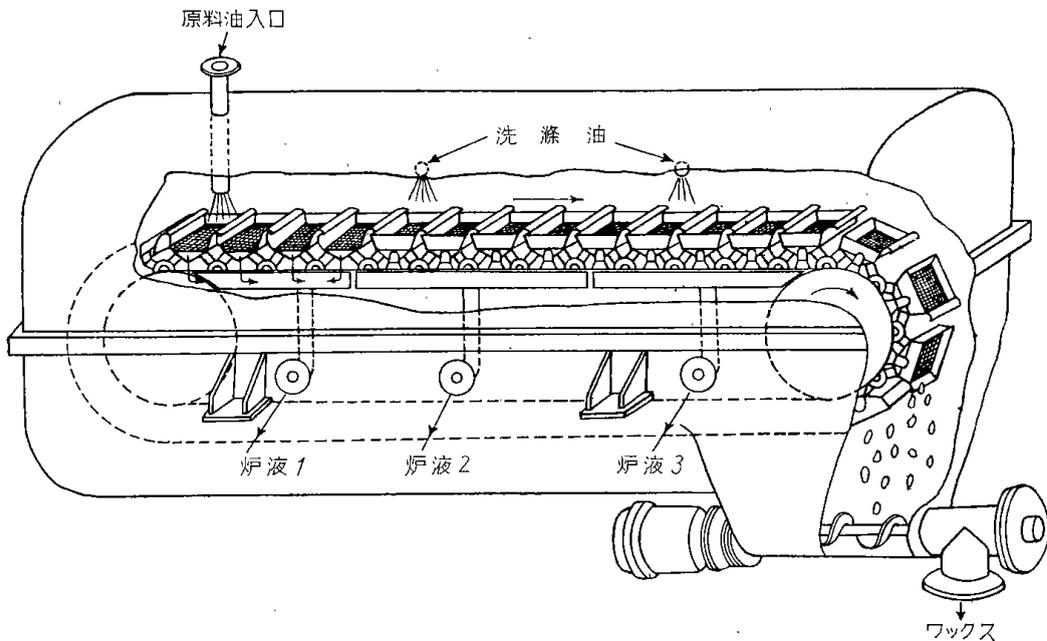
この堅型スチルは攪拌機を備付け、残渣の過熱を防止蒸留時間を短くするのが特徴で、このため数個のスチルが使用されている。再蒸留する油は残渣が少ないので、分解を防ぐため、各スチル毎に残渣を最少限に抑えるように蒸留する。スチルには一度蒸留にかけた油が残っているが、これに新しい油を追加する。先ず常圧で軽質油分を除き、次いで圧力を下げて他の留分を留出させる。常圧蒸留と減圧蒸留の留出物を混合して Edeleanu プラントに送り亜硫酸ガスで脱蠟する。減圧蒸留の残渣をスチルに戻し熱ガスで蒸留し軟ピツチに変える。

Edeleanu溶剤脱蠟法

Edelanu-Gesellschaft. Berlin が開発した方法で、褐炭タールから得たパラフィン含有分の脱蠟を行うものである。¹⁾ すでに第13図に示した工程を次に簡単に説明する。タールプラントから出たパラフィン蠟を含む再蒸留油を先ず SO_2 で抽出する。抽出物をタールプラントからくるパラフィンを含まない油と混ぜて、ガソリンで抽出し、デイズル油と燃料油とに分ける、パラフィン分を含む留分を SO_2 で抽出するとスラーリができるが、これを特殊な帯状濾過器で濾過し、蠟はジクロロエタンで洗滌し混合している油を除き、硬い蠟を製造する。酸及び白土処理をすると純粋な硬い蠟が得られる。

1) C. I. O. S. File XXVIII-23, Item 30 (PB 1,106), "A. G. Sächsische Werke-Espenhain, Kreis Borna, Germany", 1945, by G. S. Bays, J. P. Jones, and B. L. Mackusick.

濾過した部分を -20°C に冷却して再び濾過しジクロロエタンで洗滌する。本操作で得た粗製軟蠟を白土処理して最終製品とする。SO₂抽出物とパラフィンを含まない油を混ぜてガソリン抽出したデイズル油を濾過器にかけた留分に混ぜる。第21図は硬蠟を分離する目的の帯状濾過器である。



第21図 Wolf式連続バンド濾過器 (Espenhain, Edeleanu G. m. b. H., Altenburg.)

上に述べた方法で褐炭低温タールから製造される各種製品の収量を次に示す。

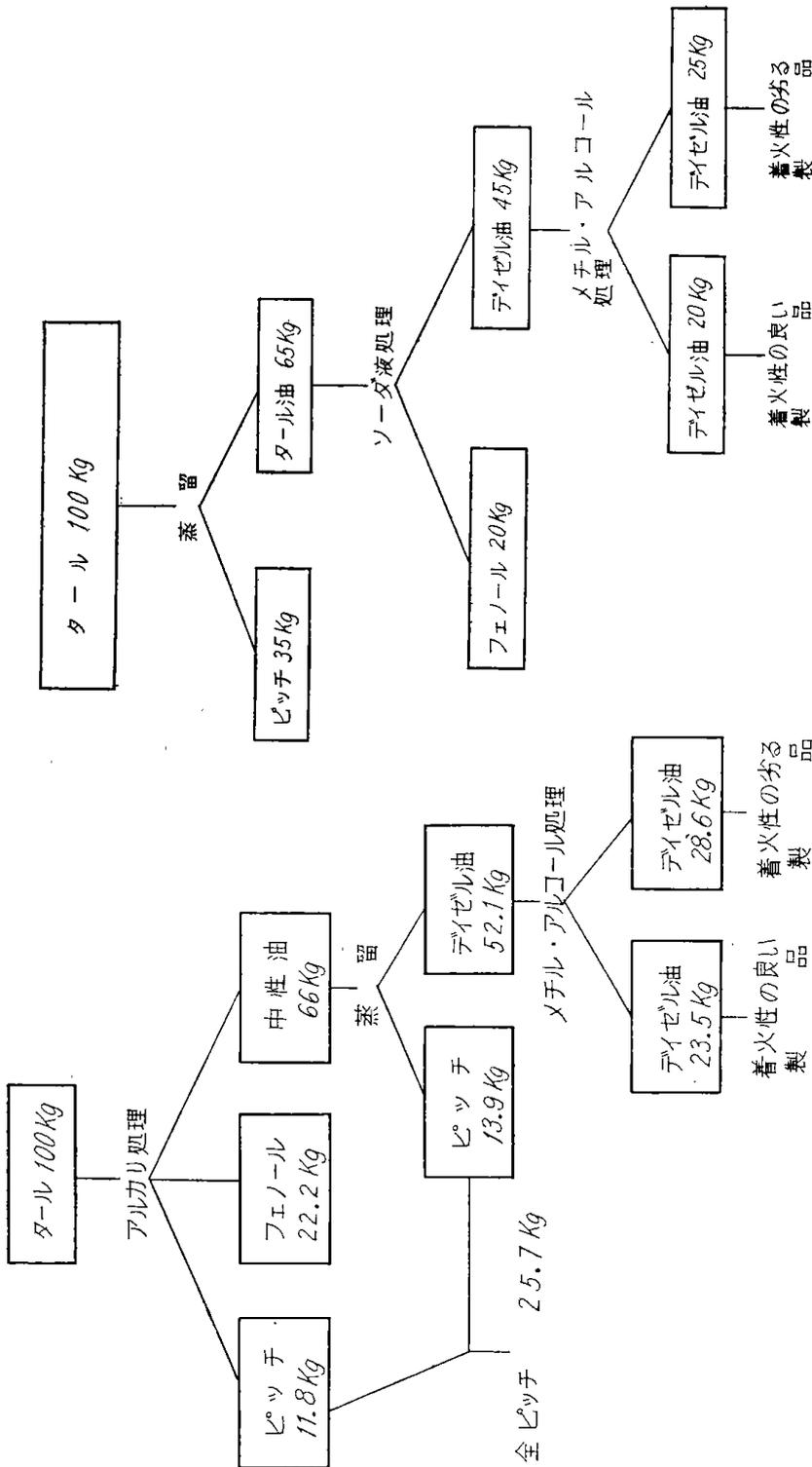
製 品	収量(%)	製 品	収量(%)
ガソリンと水	1.2	硬 蠟	10.5
軟 蠟	4.9	デ イ ゼ ル 油	33.3
加 熱 油	34.7	電 極 用 カ ー ボ ン	7.0
ガス及び損失	8.4		

A. G. Sächsische Werke, Espenhainが1944年に製造した量は次の通りである。

製 品	t	製 品	t
褐炭成型炭	2,690,000	低 温 タ ー ル	297,000
半成コークス	1,400,000	燃 料 油	42,778
デ イ ゼ ル 油	14,699	硬 蠟	6,541
軟 蠟	4,676	電 極 用 カ ー ボ ン	7,080
25%粗フェノール類	32,000	硫 黄	22,000
カ ル ボ ン 酸	9,600		

5-4-4 Byk-Guldenwerke, Chemische Fabrik A.G.によつて開発された蒸留法

Berlin-OranienburgのByk-Guldenwerke, Chemische Fabrik A. Gは、Brennstoff-Technik式で乾留した粘結性瀝青炭の低温タールを処理する方法を開発した。第22図と第23図に2つの方法を図示した。



第22図 Chemische Fabrik A. G.のByk-Gulden
工場の瀝青炭低温タール処理工程図

第23図 Chemische Fabrik A. G.のByk-Gulden
工場の瀝青炭低温タール処理工程図

第23図の方法では最初に低温タール 軽油をタールに混合し、ソーダ液で洗滌してフェノールを分離し、ピッチと中性油に分ける。中性油を蒸留してピッチを分け、更に中性油はメチルアルコールで処理して2種類のデイズル油とする。

これらの方法は1942~44年の間、Berlinに近いOranienburgに設けられた試験工場で実験が行われ、Saarと上部Silesiaに大規模の工場を建設する計画が立案された。然し、工場の建設が開始される前に戦争終結となり、試験工場も空襲のため破壊されてしまった。

5-4-5 Pintsch 式 ガス発生炉

Julius-Pintsch Kommanditgesellschaft, Berlin によつて 26プラントが建設され、褐炭のガス化を行つた。製造したガスはドイツ鉄道の客車の照明と、修理工場の加熱用に使用した。代表的なプラントはBerlinに近いRummelsburgに設けられた。発生炉は3基あり、それぞれ予熱器、2基の蓄熱室とタール捕集装置から構成されている。褐炭タールは先ず熱交換器で発生炉からきたガスにより加熱される。予熱されたタールの一部は発生炉の1つで燃焼し、ガス化温度まで炉の温度をあげる、残余のタールは他の発生炉でガス化される。一定時間々隔で運転を切りかえ、2基の発生炉を交互に操作する。発生炉の温度は800~850°Cで、圧力は水柱500mmである。1tのタールをガス化するには200kgの加熱用タールが必要である。発生ガス量は熱量9,000kcal/m³のものが250~500m³で、副生する軽質炭化水素油は30kgである。軽質炭化水素油は精製のため Rütgerswerke A. G. に送つた。ガスは15kg/cm²に圧縮してパイプラインによつて分配した。ドイツで Pintsch式によつて製造されたガス量は7~10百万m³であつた。又石油を原料とし1~2百万m³のガスも発生した。

5-5 低温タールを各種方法で処理した際の製品収量

Lurgi式乾留炉による褐炭タールを、(1)蒸留によるパラフィン回収法、(2)加圧蒸留、(3)熱分解、(4)水素添加法によつて処理した際の各種製品の収量を第6表にかゝげた。

第6表 Lurgi式低温乾留の褐炭タールを処理した際の各種製品収量

製 品	蒸留とパラフィン回収(%)		加圧蒸留(%)	熱分解(%)	水素添加(%)	
	A	B			A	B
自動車ガソリン	6	6	10	33 ~ 35	80	20
デイズル油	21	35	45 ~ 50	20 ~ 22	—	39
燃料油	43	29	10	—	—	—
潤滑油	—	—	—	—	—	17.5
パラフィン	9	9	—	—	—	13.5
ピッチ	2	2	15 ~ 20	30	—	—
電極用炭素	9	9	—	—	—	—
ガス及損失	10	10	15	15	20	10

5-6 ドイツの低温タールの特性

低温タールの特性に関する資料は数が少ない。Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,の O. Krubber が発表したものとして、“Beiträge zur Kenntnis des Steinkohlenschwelteeröls” in Öl und Kohle vereinigt mit Petroleum, volume 45, page 770¹⁾ があげられる。

第7表にドイツの各種低温タールの分析データをかゝげた。

第7表 各種低温タールの性質

製 造 方 法	比重及び測定温度(°C)	凝固点(°C)	エングラー粘度(°C)	引火点(°C)	硫黄(%)	灰分(%)	エングラー蒸留試験(容量%)				
							200~200°C	200~230°C	230~270°C	270~300°C	300~390°C
Borsig-Geissen式 (褐 炭)	0.905 ~ 0.960 60°C	37	1.3~ 1.6 100°C				2	6	12	10	25 (355°)
Lurgi式 (褐 炭)	0.9175 20°C	37		125	1.8		1	1.5	14.5	12.5	12.5 (320°)
Lurgi式 (高揮発分瀝青炭)	1.055 20°C	20.5	7.7 50°C			0.15	2	11	15	10	24
Krupp-Lurgi式 (Ruhr瀝青炭)	1.05~ 1.06	-15~ -20	2 50°C	60~70	0.7	0.15 以下	6.7	6.4	10.9	8.7	27
Brennstoff-Technik式 (瀝青炭、乾留温度520~560°C)	1.034 15°C					0.05	4.7	13.1	15.9	8.9	23.6

5-7 低温乾留廃水のフェノール回収

ドイツの低温乾留の見逃せない特徴として、廃水からフェノール類の回収があげられる。廃水からフェノールを回収することによつて、河川の汚染を防止する2次的な効果も収めることができた。低温乾留工場の廃水からフェノールを回収することは、高温乾留工場に比して非常に難しい問題であつた。高温乾留ではフェノール、クレゾール、キシレノールが主で

1) Documents from Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburgmeiderick.

1. Beiträge zur Kenntnis der Steinkohlenschwelteer-öle Von Dr. O. Krubber. Sonderdruck aus “Öl und Kohle vereinigt mit Petroleum”, Heft 45, Seite 770 (1939). Contribution to the Knowledge of tar oils produced by low-temperature carbonization of bituminous coal by Dr. O. Krubber, Special print from Öl und Kohle vereinigt mit Petroleum”, Vol. 45, P. 770 (1939).

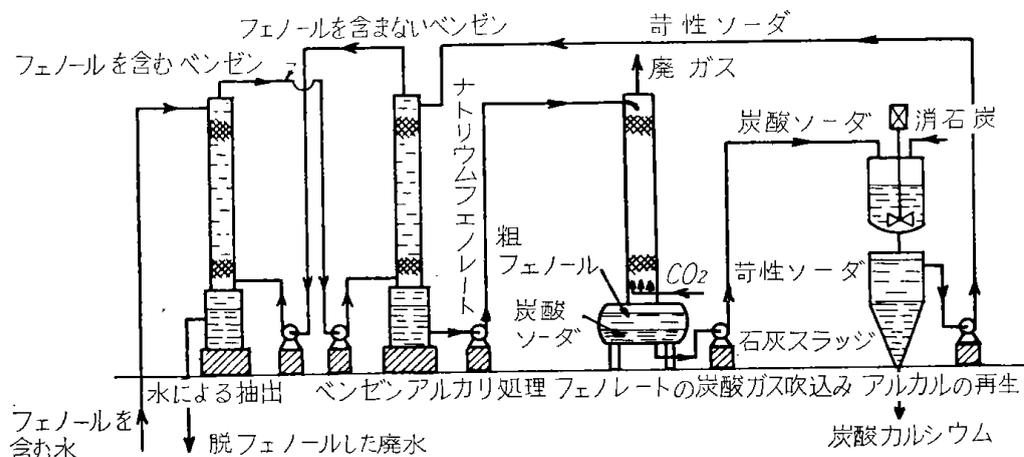
あるが、低温乾留では高沸点のアルキルフェノール、ジヒドロキシベンゼン、脂肪酸やフミン酸等を含有している。ドイツで行われた数種の脱フェノール法は低温乾留、高温乾留、水素添加分解法のすべてに適用できるものではなかった。次に低温乾留の廃水処理に関して述べる。

5-7-1 フェノールの分解による脱フェノール法

- 1) 廃水を蒸発させてから残渣を燃やす方法で、装置の腐蝕が大きな問題となった。もう一つの方法は廃水をガス加熱炉で直接燃やすもので、フェノールの大部分は高さ80mの煙突を出る前に完全に燃焼してしまう。
- 2) 廃水でコークスを消火する方法。この方法は大気を汚染する欠点があり、又コークスの品質を悪くするおそれがある。
- 3) Silesia地方では廃水を選炭工場で使い、フェノールの発泡性を活用した例がある。
- 4) 風化や細菌による酸化分解もあげられる。磷酸塩を添加して微生物を繁殖させて分解する方法を、Emschergenossenschaftやその他の会社が行った。勿論この方法だけでは完全ではないので、ある程度脱フェノールをした廃水に対して行った。

5-7-2 ベンゼンによる脱フェノール法

この方法は先ずベンゼンで洗滌してから、ベンゼンを蒸留して循環させるものである。この方法は極めて多量のベンゼンを必要とする。ベンゼンを回収する経費も又莫大である。この方法を最初に採用したEmschergenossenschaftは其の後改良を加え Pott-Hilgenstock 式に改良した(第24図)。この方法はベンゼン抽出物を連続的にソーダ液で処理するものである。



第24図 コークス炉廃水からフェノールの回収 (Pott-Hilgenstock法)

フェノールをフェノレートに変えて分離し、ベンゼンを再循環させる。この方法は Ruhr の乾留工場に採用され、フェノレートから 1 箇所では集中的にフェノールを回収した。この方法を低温乾留に応用するには限界があり、又ベンゼンを他から購入しなければならない。又ベンゼンの廃水に対する溶解度も高いので、損失を最少限にするため 厳重な注意が必要であった。このため処理した廃水からベンゼンを回収するため スチーム・ストリッピングを必要とした。この方法の改良型として脱フェノール中質油(低温タール)をベンゼンの代りに使う方法もある。

5-7-3 水蒸気ストリッピングによる脱フェノール法

この方法は1925~28年に Koppers 社が開発したもので 溶剤を必要としない(第25図)。

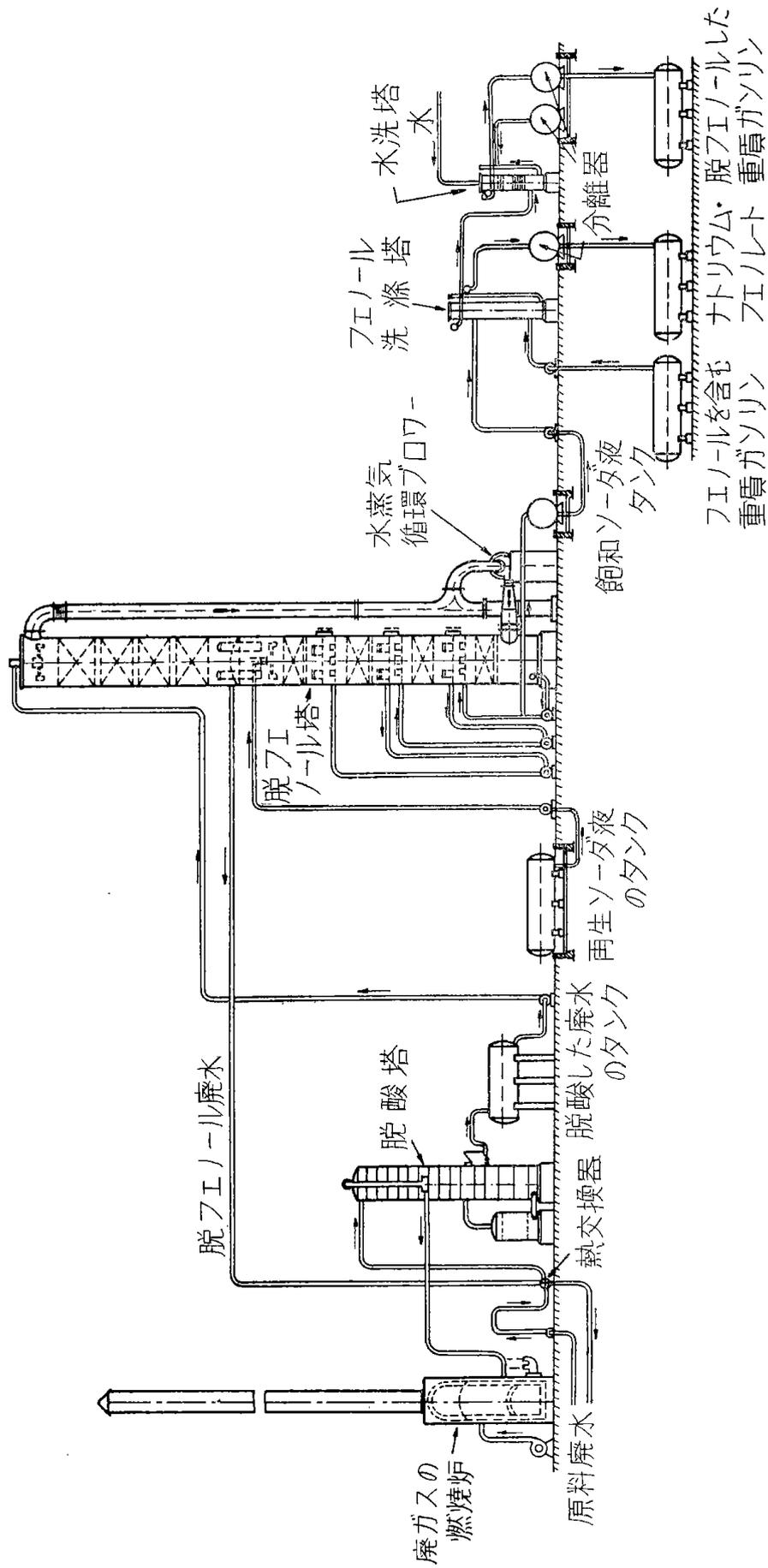
先ずCO₂、H₂S及びある程度NH₃を除去するために緩かに水蒸気を吹込む。それから廃水を水蒸気で向流式にストリッピングし、水蒸気中のフェノール類を熱ソーダ溶液で捕集する。ソーダ液がフェノールで半分程度飽和したら残りのアルカリ分を低温タール工場から来る含フェノール油で中和する。ベンゾール法と同じようにフェノレートにはCO₂を吹込む。

低温タールの廃水は水蒸気揮発性の脂肪酸を相当含有しているので、脂肪酸の揮発を抑制するにはスチーミングする間、アンモニアの逸失を防がねばならない。水蒸気ストリッピングでは高沸点のフェノール類、即ち、ピロカテコール等を除去することができないので低温乾留の廃水に適していなことが解つた。従つて廃水の毒性を完全に無くするには、更に他の処理法を考えねばならなかつた。

5-7-4 炭素質を吸収剤とする脱フェノール法

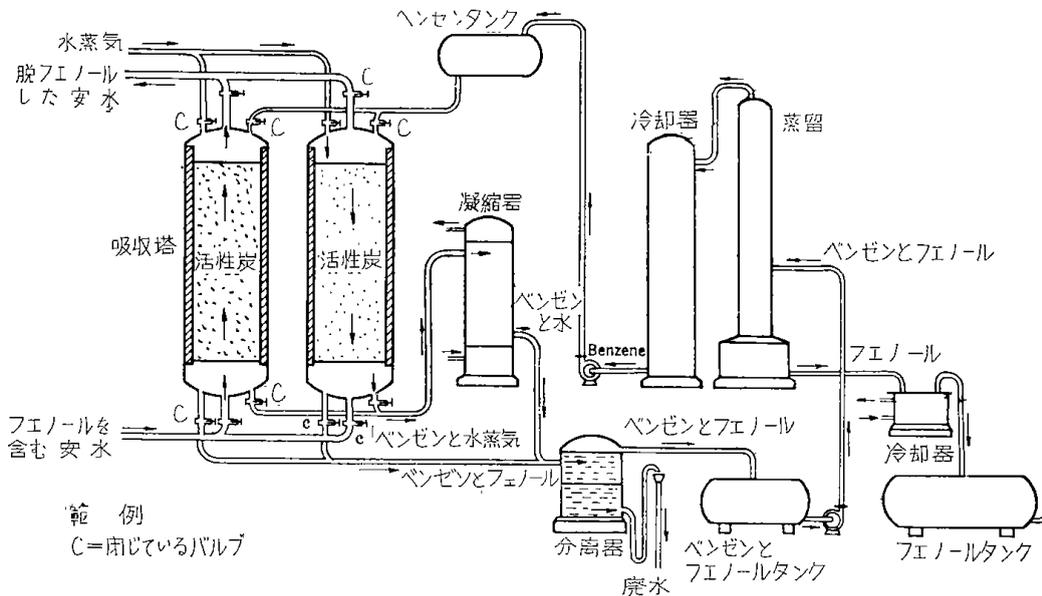
1930年に、Lurgi社のRuhr 高温乾留工場は、先ずコークスに廃水を通してから活性炭素床で廃水を吸着処理する方法を発表した(第26図)。フェノールの吸収が極めて良好で 0.05gr/l まで含有量を下げることができた。また高沸点のフェノール類や油類も吸着除去することができた。活性炭の重量増加が6~10%になるとベンゼンで洗滌し、ベンゼンは蒸留して回収した。この方法はベンゾール法や水蒸気ストリッピング法に比してフェノールの回収率が高く、またソーダ液を必要としないのが特徴である。使用した活性炭素に水蒸気を吹込んで、吸着しているベンゼンを回収すると同時に活性炭を再生する。高沸点のフェノール類も吸収除去できるのがこの方法の特徴の1つである。

この工場はフェノールの値段が下つたので運転を休止し、その後新しく建設しなかつた、その理由としてあげられるものは、(1)装置が連続式でないこと、(2)活性炭素に高



第25図 水蒸気ストリッピングによるKoppers式脱フェノール装置 (A. G. Sächsische Werke, Böhlen.)

沸点酸性油とタール様物質が沈着し活性炭の再生が困難となること、(3)Pott-Hilgenstock水蒸気ストリッピング法やその他の方法がすでに建設されていたこと等である。



第26図 活性炭吸着による脱フェノール装置 (Lurgi社のRuhr高温乾留工場)

5-7-5 トリクレジルホスフェイトによる脱フェノール法

I. G. Farbenindustrie A. G. は石炭水添液化工場や低温乾留工場の廃水からフェノールを回収する溶剤抽出法を開発した(第27図)。溶剤はトリクレジルホスフェイト (Triphos)である。この溶剤は沸点が高くフェノール類の吸収系数も大であつてフェノールを含む廃水を濃度15~20%の本溶剤で抽出すると0.1gr/lまで含有量を下げることができた。

減圧蒸留によつて抽出物からフェノールを回収し、蒸留残渣として残るトリクレジルホスフェイトを再循環させる。タール様物質や高沸点化合物ができたならトリクレジルホスフェイトを発煙硫酸と石灰で精製する必要がある。この方法を採用した工場が数個所に建設されたが種々欠点が現れて来た、中でも低温乾留の廃水処理の場合には高沸点のフェノール類を蒸留分離するのが困難であつた。

また高沸点フェノール類がトリクレジルホスフェイトを稀釈して脱フェノール効果を減殺する結果となつた。更に、高沸点のタール様物質やフェノール類がトリクレジルホスフェイトと混合し、その結果、厄介なエマルジョンを生成する。従つて、しばしば溶剤を硫酸で精製しなければならず、その経費も相当なものであつた。この方法は水添液化工場や高温乾留工場の廃水処理に適しているが、低温乾留の場合には不適当であつた。

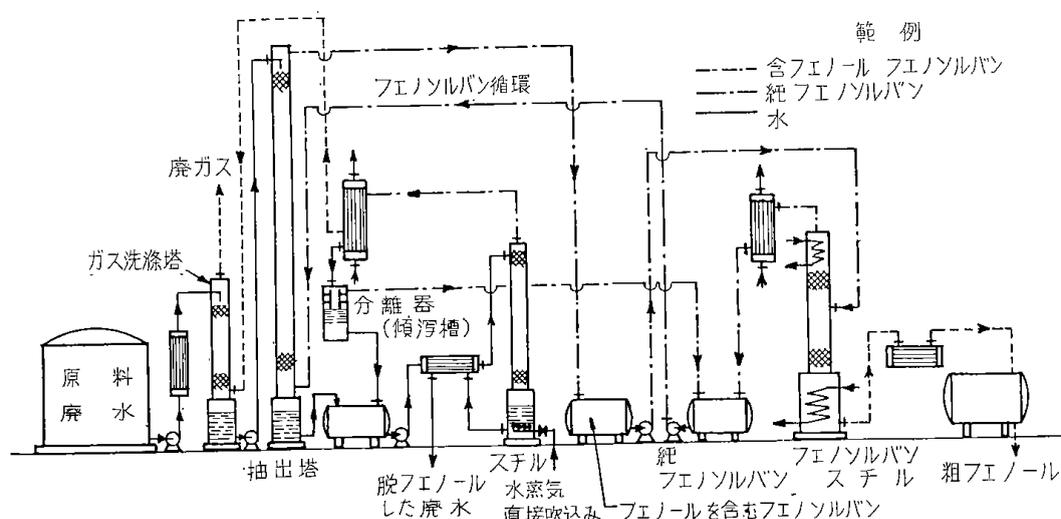
5-7-6 フェノソルバン (Phenosolvan) 法

その後、数多くの低温乾留工場が建設され、且つ、その規模も大きくなって来たので、脱フェノールの効果的方法を開発する必要が生じてきた。従つて、各種の溶剤に関する研究が進められた。水添液化工場の廃水を処理する方法がMetallgesellschaft A. G. によつて開発され、低温乾留工場の廃水にも応用できることが明かとなつた。

この方法は溶剤として“フェノソルバン(Phenosolvan)”を使用するものである。この溶剤を別の溶剤と混ぜて使う場合もあるが、その本質は醋酸ブチルである。フェノソルバンは毒性がなく、沸点は110~130°Cで、比重は0.8である。フェノソルバンを使えば、エマルジョンを造る厄介な問題もなく、溶剤損失も極めて少く0.1~0.2gr/lである。

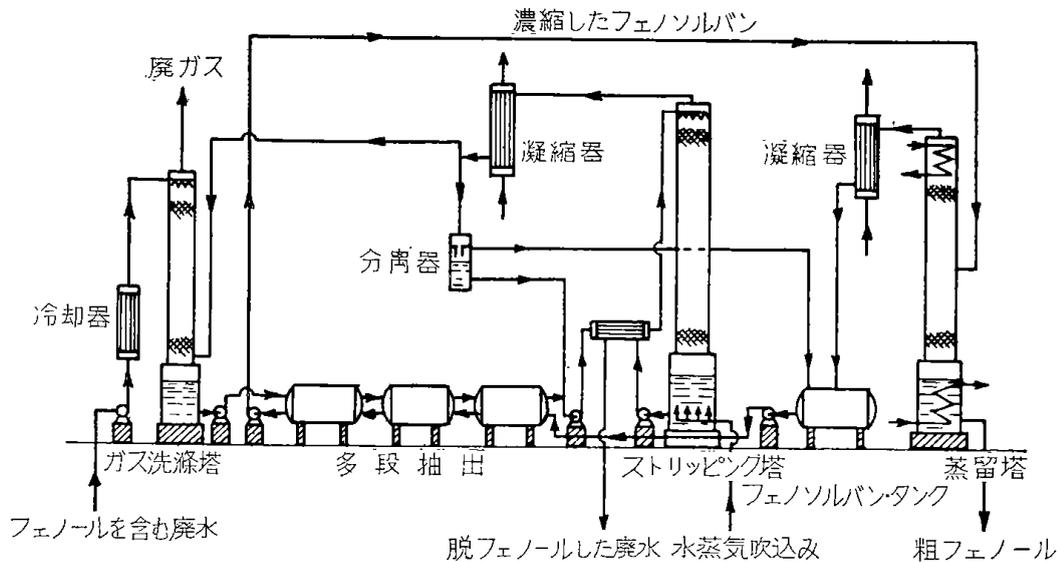
低温乾留工場にフェノソルバン法を採用するとフェノール濃度を7.0gr/lから0.1gr/lまで下げることができる、他の方法と濃度係数を比較するとベンゼン法では220、脱フェノールした低乾軽油による場合では250、トリクレジルホスフェイトでは17.5、フェノソルバンの場合は10である。

1940年、Lurgi社とI. G. Farbenindustrie A. G. が協同でこの方法を開発拡張した(第28, 29図)。



第28図 フェノソルバン法による廃水の脱フェノール (Lurgi法)

最初この方法を採用したのはStettinに近いPölitzの水添液化工場の廃水処理のためであつた。結果は良好で、間もなくBlechhammerとMost(Brux)にも建設され、低温乾留工場と水添液化工場の廃水処理に応用された。4番目に建設をはじめたSaarbrücken工場は完成を見ずに敗戦を迎えた。その他のフェノソルバン装置としては1947年にLurgi社がBöhlenのBrabag工場と、Leunaに建設したものがあげられる。両装置共水添液化工場の廃水処理が目的で



第29図 フェノールソルバン脱フェノール装置(I. G.-Lurgi法, Sudetenländische Treibstoffwerke, Most (Brüx).)

あつた。

低温乾留工場の廃水が含んでいるタール分や油類を当初機械的に除去し、次いで10%のフェノールソルバン液で3段の向流式抽出装置により廃水进行处理する。約0.7%のフェノールソルバンが処理した廃水中に溶け込む。これを水蒸気ストリッピングで回収して再び使用する。フェノールソルバン抽出物を連続的に蒸留してフェノールソルバンを再循環させる。各種フェノール類を蒸留残渣として回収し、これを処理してフェノール、クレゾール類、キシレノール類、ピロカテコール等を分離する。この方法をLeuna工場が採用した。

Blechhammer工場では、廃水の放出に厳重な制限があつたので、廃水中のタール酸含有量を200mg/l以下に下げる必要上、更に処理しなければならなかつた。廃水を稀釈してから25°Cに加熱して、細菌によつて分解し、発電所から出て来る石炭灰に混ぜた。タール酸の最終濃度は0.5mg/lであつた。

5-8 低温乾留ならびに高圧水添液化工場のタール酸精製と用途

褐炭乾留と水添液化工場から回収されるタール酸を処理するドイツ最大の工場はMerseburgに近いLeunaに建設された。この工場はI. G. Farbenindustrieのものであつた。第8表に同工場の1944年1月から5月までに処理した原料タール酸と精製タール酸の月間処理量をかゝげた。

第 8 表 I. G. FarbenindustrieのLeuna工場が1944年1月から5月までに処理したタール酸生産量*

	月間処理量 (t)
粗タール酸の供給源	
Leuna工場の褐炭水添油	870
水添液化工場及び低温乾留工場の廃水をフェノソルバンで抽出した原料タール酸	
Pölitiz	322
Blechhammer	163
Most (Brüx)	1,152
	2,507
精製タール酸の生産量	
フェノール (融点 38°C)	15
〃 (〃 40.2°C)	610
オルト留分	100
オルトクレゾール (50%)	90
クレゾール DAB4 (38%のメタクレゾールを含む)	360
〃 DAB6 (50%のメタクレゾールを含む)	40
キシレノール	230
キシレノール N	70
粗製ピロカテコール I	25
〃 〃 II	130
〃 〃 III	2
〃 〃 IV	70
残 渣	710
	2,452

* A. S. W., (Brabag) から送られる粗タール酸とその他の工場で製造された粗製タール酸も Leuna 工場 で処理した。

Leuna の南部フェノール処理工場が原料として受け入れた粗製フェノールと、ある程度精製した原料フェノールは、Leuna 低温乾留工場の廃水、水添液化工場の液相水添中油を処理したもの及びその他の工場から送られるものであつた。廃水タール酸はフェノソルバン法、トリクレジルホスフェイト法、及びKoppers式水蒸気ストリッピング脱フェノール法 (Leuna 工場、Most (Brüx) 工場、Pölitiz 工場、Blechhammer 工場、A. S. W., Brabag の各工場) によつて処理したものが Leuna の南部フェノール工場に集められて、前処理してから最終工程に送つた。

処理工程と製品は次の通りである。(1) Leuna 水添液化工場における タール酸 の抽出と処理、(2)粗タール酸の前処理、(3)精製タール酸の分別蒸留、(4)粗製クレゾールの硫酸精製、(5)ピロカテコールの製造、(6)水素添加による フェノールからシクロヘキサノールの製造、(7)シクロヘキサノンの製造、(8)シクロヘキサノンオキシムとカプロラクタムの製造、(9)アジピン酸の製造、(10)Igamidsの製造

5-8-1 Leuna水添工場におけるタール酸の抽出と処理

この工場で行われたタール酸処理法は、(1) タール酸の抽出とフェノレートの精製、(2) タール酸の炭酸ガス処理、(3) 最終的な炭酸ガス処理とタール酸の1次蒸留等である。蒸留したタール酸はLeunaの南部フェノール工場に送って精製した。

(イ) タール酸の抽出とフェノレートの精製

水添液化工場の中質油は約15%の タール酸を含んでいる。これを連続式6段タール酸抽出系統に送る。第30図は機器装置類の配置図である。

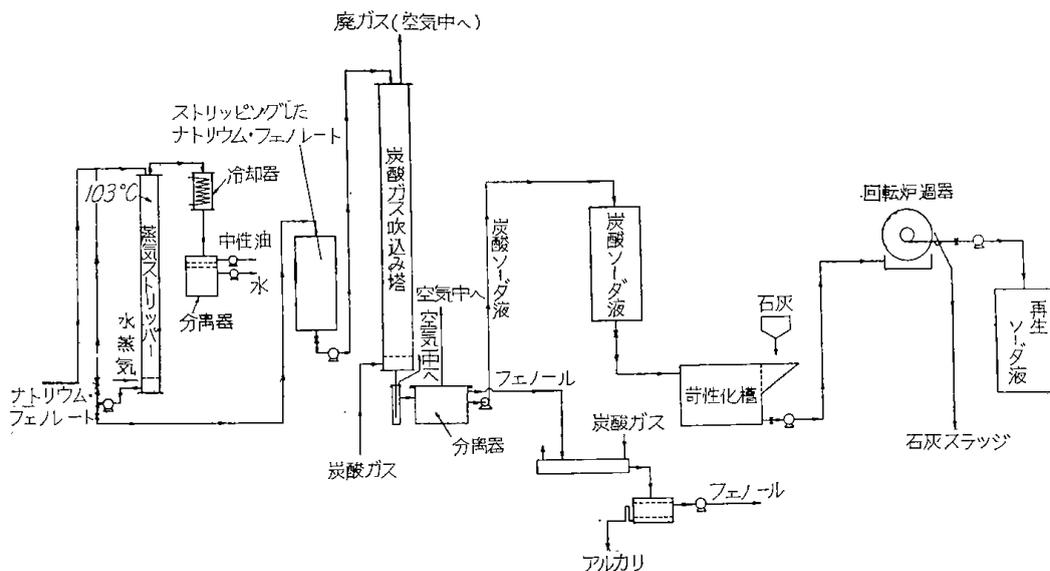
タール酸油をオリフィスと邪魔板を設けたミキサーで混合する。第1段の分離器は50m³で、40m³と10m³に仕切られている。油は1つの分離器の中で大型の槽から小型の槽に溢流し、次の段階に移る。洗滌液は大型槽の底部から抜ける。

第1段階では第5段から来る弱アルカリ性の洗滌水によりタール酸油を40°Cで処理する。次いで、洗滌した油は第3段階から来るフェノレートと混合して第2段階に入る。第3段階では同じように処理するが、第4段階では10%の苛性ソーダを使用する。油の最終精製は第5段階及び第6段階で行うが、この場合には、フェノール廃水を使用する。

第2段階から来る飽和したフェノレートを100°Cに予熱し、次いで油分を水蒸気でストリップングする。この塔は高さ43ft、直径6.5ftでラシヒリングを充填している。粗製フェノレートが塔頂より入り水蒸気は塔底から吹込まれる。油を含まないフェノレートがストリップング塔の底部から抜き出されるが、これは17~20%タール酸類を含んでいる。塔頂から出る油と水蒸気は凝縮し、傾瀉分離した油は脱フェノール油貯槽に入り、水はフェノール廃水貯槽に送られる。

(ロ) 炭酸ガス処理と苛性化

精製したフェノレートは炭酸ガス吹込み装置、苛性化槽にポンプで送られる。炭酸ガスによつてタール酸類を分離しソーダを回収する。第31図にフローシートを示した。この装置は水添液化工場と組合わせたものではない。



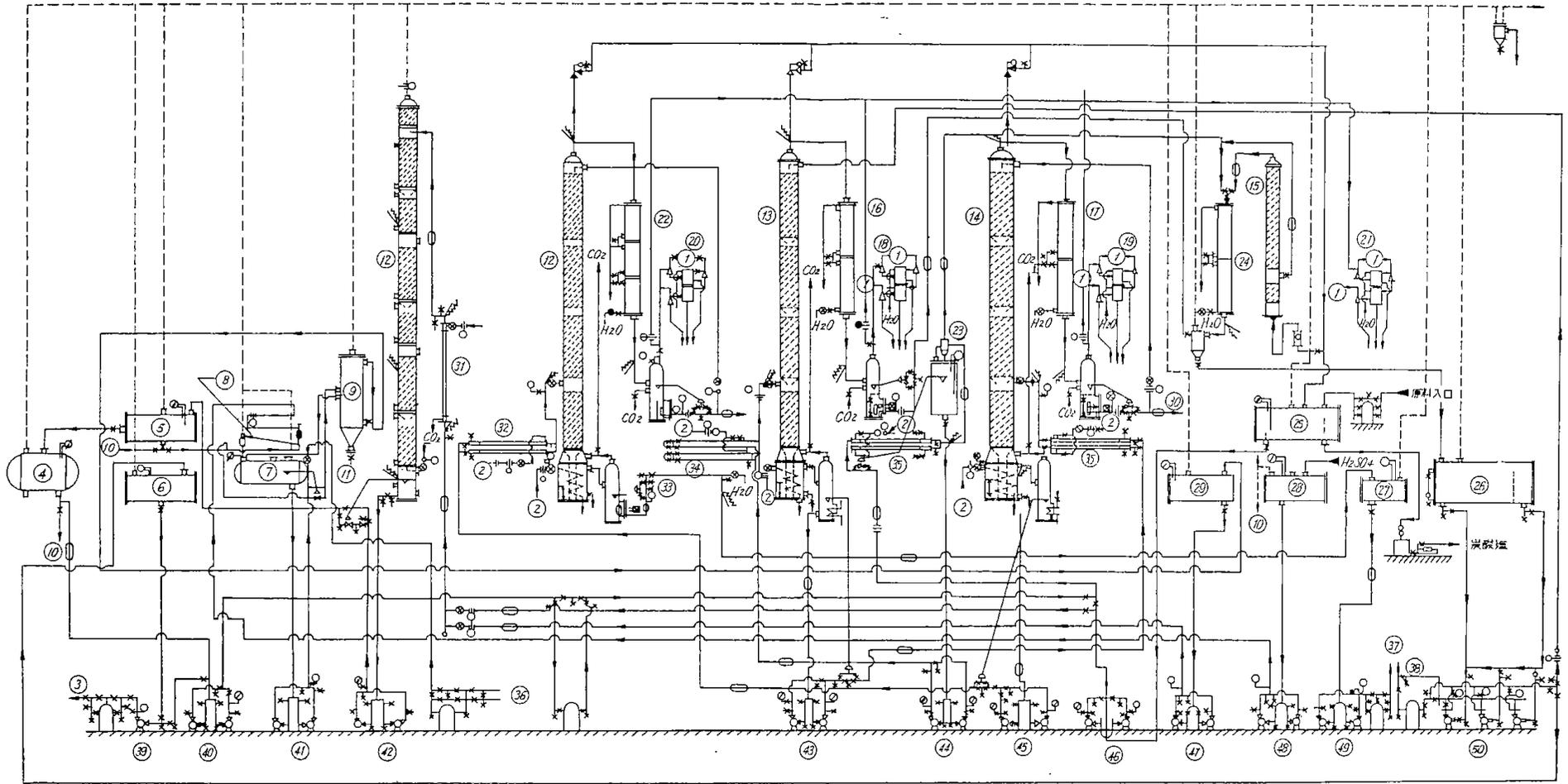
第31図 炭酸ガス処理装置 (Leuna, I. G. Farbenindustrie, Merseburg,)

(ハ) 炭酸ガス最終処理とタール酸の1次蒸留

先に述べた炭酸ガス処理工程で回収した粗タール酸は水添液化工場のフェノール装置に送り返すが、このタール酸は10—12gr/lのソーダを含んでいる。蒸留する場合ソーダ濃度が高いと予熱器を閉鎖したり、蒸留残渣を重合させたりして都合が悪い。このため最終的な炭酸ガス吸込みとソーダ除去が必要となる。50°Cで送られて来た熱粗タール酸が34m³貯槽に貯えられる。この場合炭酸塩が沈積することがあるので取除かねばならない。この段階から蒸留までの操作は連続的に行われる。第32図は装置のフロシートである。

タール酸をラシヒリングを充填した内部が区割されている塔頂へポンプで送る。塔に送る前に同量の15%硫酸ソーダ溶液と混合する。これは固形の重炭酸ソーダが塔を閉鎖する危険をさけるためである。混合物を75°Cに予熱して塔頂から装入し塔底から送られる炭酸ガスと接触させる。炭酸ガスを吹込んだ混合物は塔底に近い一定レベルの箇所からポンプへ出て行く。混合物は仕切りを設けた容量25m³の分離槽に入り、精製タール酸は50m³の受器に溢流する。分離槽から出る重炭酸ソーダと硫酸ソーダの混合液を68%硫酸で処理し、全部を硫酸ソーダに変える。重炭酸ソーダ塩に酸を加える場合には脂肪酸を遊離させないような注意が必要である。遊離脂肪酸は装置を腐蝕させるからである。

約15%の水を含む精製タール酸を120~125°Cに予熱し吸引タンクに送り水を分離し



---- 連結管 ⊙ 圧力計 ⊠ チェッキバルブ □ 記録計器
 ⊕ 盲フランジ ⊗ 差圧計 ⊖ ダイアフラムバルブ ⊕ 保温パイプ
 ⊕ 安全弁 ⊕ サイトガラス ⊗ 調節バルブ
 ⊕ オリフス ⊕ 抵抗温度計 ⊙ 指示計器

- | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------------|
| ① 水蒸気 | ⑪ スラッジ | ⑳ Wiegand エジエクター 4 | ⑳ 予熱器 (表面積 15m ²) | ㉑ ガス炭タンクと静置槽用ポンプ |
| ② 高圧水蒸気 | ⑫ 炭酸ガス吹込塔 (内径 7m) | ㉒ 凝縮器 3号表面積 (34m ²) | ㉒ 加熱器 2基 (表面積各 15m ²) | ㉒ 炭酸ガス吹込み用輸送ポンプ |
| ③ タンク車へ | ⑬ 3号精留塔 (内径 8m) | ㉓ 吸取タンク (約 3m ³) | ㉓ 残渣冷却器 (表面積 375m ²) | ㉓ 精留塔 2のポンプ |
| ④ フェノール (約 50m ³) | ⑭ 2号精留塔 (内径 8m) | ㉔ ガス冷却器表面積 (34m ²) | ㉔ 加熱器 4基 (表面積各 375m ²) | ㉔ 精留塔 1のポンプ |
| ⑤ 分離器 (約 25m ³) | ⑮ B精留塔 | ㉕ 未処理フェノール (約 34m ³) | ㉕ 予熱器 2基 (表面積各 15m ²) | ㉕ 精留塔 1のポンプ |
| ⑥ 製品タンク (約 25m ³) | ⑯ 凝縮器 1号表面積 (25m ²) | ㉖ 分留器 (約 25m ³) | ㉖ 新しいアルカリの高圧水蒸気 | ㉖ 未処理のフェノールを炭酸ガス吹込み塔へおくるポンプ |
| ⑦ ガス炭タンク (約 18m ³) | ㉑ 凝縮器 2号表面積 (34m ²) | ㉗ 残渣 (約 8m ³) | ㉗ 洗槽 | ㉗ 未処理のフェノールを炭酸ガス吹込み塔へ送るポンプ |
| ⑧ 混合パイプ (長さ約 5m) | ㉒ Wiegand エジエクター 1 | ㉘ H ₂ SO ₄ タンク (約 22m ³) | ㉘ 廃水 | ㉘ H ₂ SO ₄ 用ポンプ |
| ⑨ 静置槽 (約 22m ³) | ㉓ Wiegand エジエクター 2 | ㉙ 硫酸ソーダ貯槽 (約 22m ³) | ㉙ 製品ポンプ | ㉙ 洗液ポンプ |
| ⑩ 下水へ | ㉔ Wiegand エジエクター 3 | ㉚ フェノールの多い留分 | ㉚ 処理したフェノールを吸取タンクへ送るポンプ | ㉚ フェノール水又は製品ポンプ |

第 32 図 Leuna工場のタール酸前蒸留系統図 (I. G. Farbenindustrie, Merseburg.)

含水量を約3%に下げる。かくして、脱水されたタール酸類が蒸留系統へ入つて行く。蒸留系統には精留塔が3基あり、それぞれの塔は内部が4区画されラシヒリングが充填されていて、底部には高圧水蒸気コイルが取付けられ、操作圧は40—60mmHgである。吸引タンクのタール酸はポンプで予熱器に送られ、約120°Cに加熱されて1番目の精留塔の最下段区画の上から精留塔内に入る。

水とフェノールは精留塔の頂部から出、底部から115°~125°Cの残渣が予熱器に送られて160°Cに加熱され、2番目の精留塔に入る。2番目の精留塔では、オーバーヘッドとして純度の低い高沸点フェノール留分が出、160°Cの残渣は3番目の精留塔に入りタール酸留分を分離する。3番目の精留塔は160°~170°Cに保たれる。この残渣は水添液化工場の原料として送られることもあるし、又他の原料としても使用される。本工程で得られた留分は更に処理しLeunaの南部フェノール工場の製品と混合する。本工程の平均生産能力は粗製含水タール酸2.5~2.7t/hrである。

第9表 1943年10月~12月における蒸留タール酸類の組成

	原料油 (%)			第2番目の精留塔留出物 (%)			第3番目の精留塔留出物 (%)		
	10月	11月	12月	10月	11月	12月	10月	11月	12月
フェノール	36.5	36.8	26.2	48.3	46.2	35.0	23.2	19.1	11.1
クレゾール類	36.8	39.2	38.3	38.5	42.0	44.0	48.5	49.0	39.2
キシレノール類	6.7	9.8	15.8	4.0	4.2	12.5	15.6	23.5	26.0
高沸点留分	20.0	14.2	19.7	9.2	7.6	8.5	12.7	8.4	23.7

5-9 粗タール酸の前処理

5-9-1 フェノソルバン抽出物

Most (Brüx), PölitzとBlechhammer工場のフェノソルバン抽出物の組成は次の通りである。

第10表 フェノソルバン抽出物の組成

組 成	含 有 量 (%)		
	Most(Brüx)工場	Pölitz工場	Blechhammer工場
水	0.5	0.5	0.5
フェノール	18	40	20
クレゾール類	13	20	20
キシレノール類	5	5	5
ピロカテコール及び同属体	40	—	—
高沸点留分及び残渣	23.5	34.5	54.5

フェノール抽出物は高沸点化合物の含有量が高いため、タール酸工場で直接精留することができない、即ち、スチル内に重質残渣が付着して、蒸留速度を落すばかりでなく蒸留の中止を余儀なくすることさえある。フェノール、クレゾール類及びキシレノール類を分離するためには、還流比を1:1以下にして前蒸留する必要があつた。先づ精製タール酸を回収してから更に精留して最終製品とする。

Most (Brüx) 工場でキシレノール留分よりも低沸点の留分を分離するため、還流比を小さくして前蒸留を行つた。キシレノール類を除去してからは還流させずに粗製ピロカテコールを蒸留分離し、その後分別処理を行つた。

5-9-2 A.S.W.工場とBrabag工場の粗タール酸

この工場の粗タール酸類は Koppers 式水蒸気ストリッピング脱フェノール装置のフェノレート類を炭酸ガス処理したものである。粗タール酸は水分と2~5%のソーダを含有している。スチルや加熱器で重合やコーキングを起さないようにソーダを除去する必要があるので、粗タール酸は蒸留前に硫酸処理した。この目的のため精製スチル(粗製タール酸類の精留の項で説明)を使用した。

精製スチルの1基に含水粗タール酸40 tと水3.8m³を装入し、75~96%の循環硫酸と混合する。硫酸添加の終点をコンゴレッド色になつた所で決める。しかる後、循環ポンプを止め静置して、約10m³の硫酸ソーダ液を抜きとる。スチル内に残留する硫酸処理したタール酸類を再循環させ、当量の苛性ソーダを添加して遊離脂肪酸を中和する。蒸留中に遊離脂肪酸が存在すると腐蝕の原因となる。硫酸処理したタール酸の収量は33m³(約0.5%の灰分を含有)である。処理時間は約12hrsで、スチル1基で処理する含水粗タール酸の月間量は約2,000 tであつた。粗タール酸前処理の最終段階として硫酸処理した後、泡鐘型精留塔で蒸留した。50 tの原料タール酸から蒸留タール酸33~40 t、水8~9.8 t、残渣4~10 tが得られた。蒸留間水分が除かれるまでは少量還流させた。蒸留の終点は残渣の粘度を50°Cで測定してこれを決定した。

5-9-3 その他の粗タール酸前蒸留

Leuna の石炭水添液化工場から送られる粗タール酸は、灰分や高沸点留分が少ないので、精留塔を使わずに前蒸留した。第33図はスチルの配置と系統を示したものである。

原料の平均組成は次の通りである。

組 成	含有量(%)
炭 素	0.5

水	15
フェノール	25
クレゾール類	35
キシレノール類	10
高沸点留分及び残渣	14.5

蒸留した各留合の分布は次の通りである。

留 分	(%概数)
水	15
蒸留タール酸類	67
残渣(アルキルフェノール、及び3%の炭素残渣を含有)	18

スチルの容量は約35m³で、精留塔がなく、耐酸性材料で内張りしてある。スチルの頂部にラシヒリングを充填してあるが、これは凝縮器に蒸留飛沫が入るのを防ぐためである。5段の水蒸気エゼクターによつて5 mmHgまで減圧にした。竪型長管式蒸発缶(長さ10m)がスチルの底部に取付けられてあり、これに高圧蒸気を吹込んで加熱した。Eckardtメータでスチルに装入したタール酸を測つたが、蒸留後の残渣を測るには適しなかつた。水とタール酸を分けるため還流装置も取付けたがあまり効果的でなかつた。

貯槽からスチルに20m³の粗タール酸を張込み減圧してから蒸発缶に水蒸気を送つた。蒸発缶の最高温度は160°Cである。凝縮した水と留出物は通視ガラスを経て20~30°Cで傾瀉槽へ入る。通視ガラスをのぞいて留出物の乳白色が透明に變つたら、蒸留タール酸貯槽に切り換える。蒸留終了後窒素を送つて常圧に戻し残渣を貯槽又はタンク車に送り、次の蒸留を再開する。スチルの残渣は主としてアルキルフェノールで、木材防腐剤として有名な“Basileum”の製造原料となつた。

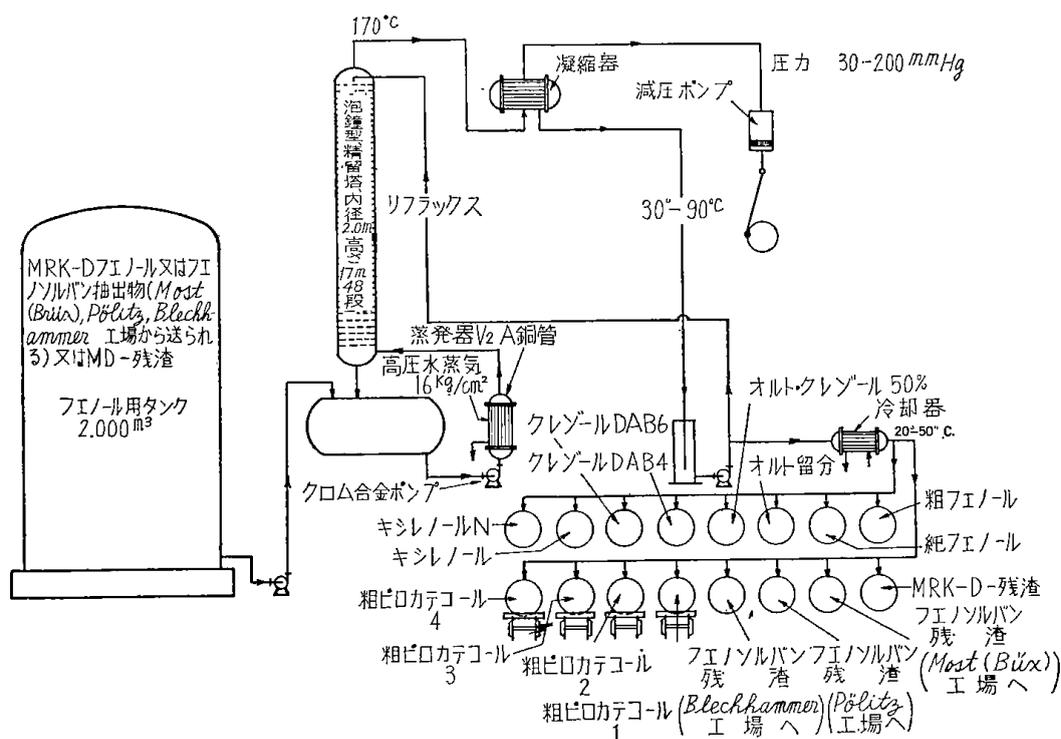
フェノールが凝縮器や冷却器で固化し、圧力閉鎖を起すことがあるので、サーモスタットで自動的に安全レベルに調節するのと平行して、キシレノールを充填した安全トラップをスチルに直結させた。蒸留能力は20t/12hrsであるから月間1,200 tとなる。

5-10 精製タール酸の精留

すでに述べたタール酸処理と蒸留工程を経た精製タール酸類を48段の泡鐘型精留塔で分留した。次に述べるのが最終製品又は半製品である。(a)粗製フェノール(融点38°C)、(b)純フェノール(融点40.2°C)、(c)フェノール中間体、(d)オルト留分(オルトクレゾール40~50%とフェノール25%の混合物)、(e)クレゾールDAB4(メタクレゾールを38%含有)、(f)

キシレノール留分(キシレノール同属体の混合物)、(g)蒸留残渣である。各種留分を別々に集め必要な規格に応じて再び精留する。例えば融点 38°C のフェノールから融点 40.2°C のフェノールを得る場合などである。4組の蒸留単位があり、5組目は建設中であつた。

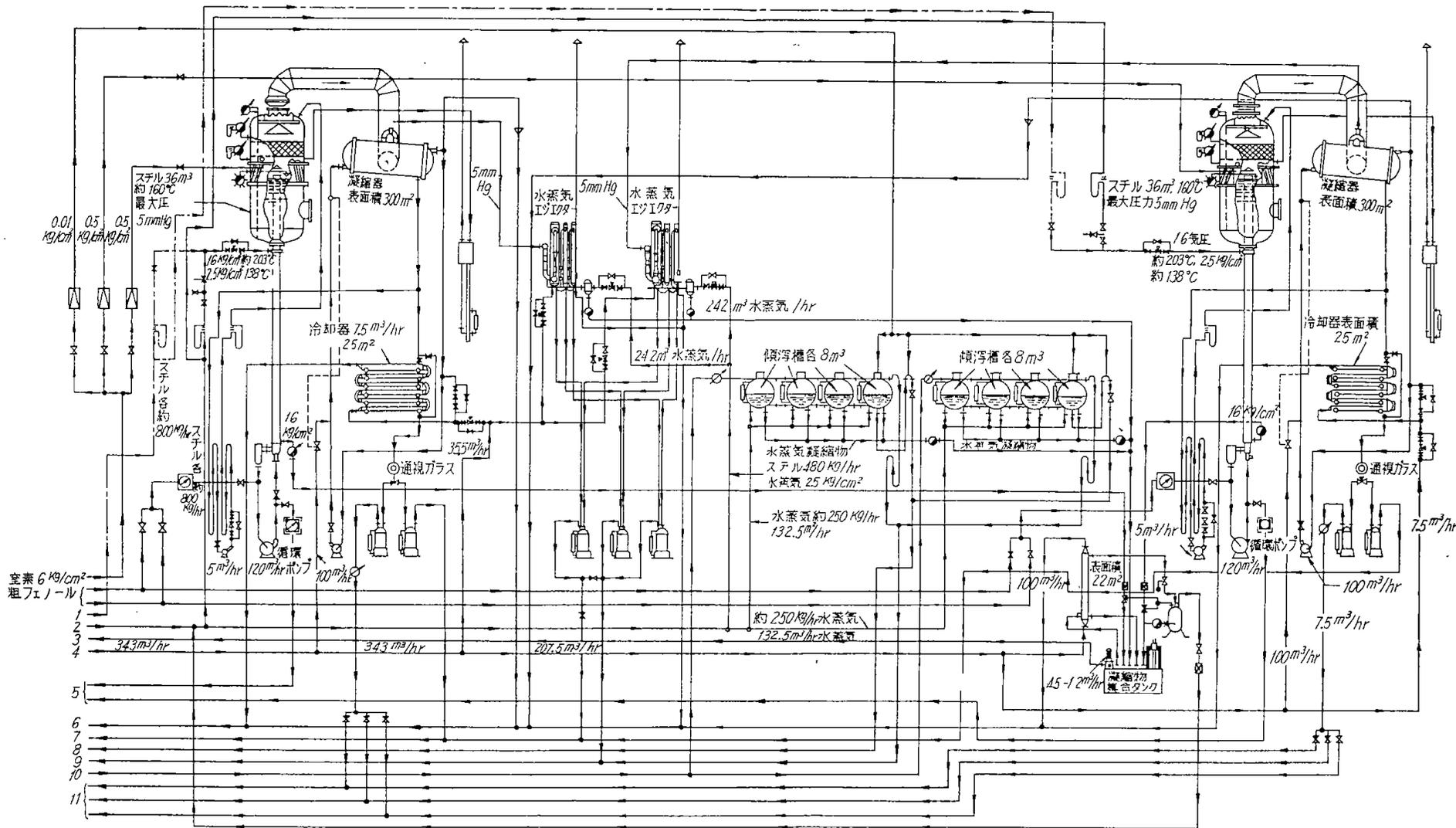
第34図に蒸留系統を示した。



第 34 図 精製タール酸の分別蒸留系統図 (I. G. Farbenindustrie, Merseburg.)

スチル(各精留塔毎1基)の容量は 50m^3 で、鑄鉄製であるが耐酸性の内張りが施されている。クロム鋼のパイプがスチルの底からクロム製循環ポンプに繋つて居り、このポンプでタール酸を堅型蒸発缶に送るがこの間の配管もクロム鋼である。蒸発缶のパイプの材質はV2A鋼(Fe72.0%、Cr20.3%、Ni7.12%、Mn0.23%、Cu0.05%、Co25%、Si0.23%、S0.02%、P0.01%)である。蒸気(16~235lbs/in²)で熱を供給する。精留塔底部の1側から加熱された液と蒸気が入り、凝縮物と非揮発性留分は精留塔底部からスチルに入り再び加熱器に循環する。能力 $600\text{m}^3/\text{hr}$ のピストン真空ポンプで減圧にする。操作圧は200~300mmHgである。精留塔は泡鐘型で高さ56ft、内径は6.5ftで、段数は48段で鑄鉄製であつた。

2000m^3 の貯槽からスチルに44.7tの原料精製タール酸を張込む。タール酸を装入してから減圧にし、循環ポンプを運転して、蒸発缶の温度を上げる。蒸留間スチル温度は $30^{\circ}\sim 190^{\circ}\text{C}$ である。精留塔頭部から出る蒸気の平均温度は約 120°C である。蒸気を $30^{\circ}\sim 90^{\circ}\text{C}$ に冷却して



- 1. 高圧水蒸気 16 kg/cm²
- 2. 低圧水蒸気 2.5 kg/cm²
- 3. 水蒸気凝縮物 (ボイラ室へ)
- 4. 冷却水 5 kg/cm²
- 5. 残 液
- 6. 冷 却 水
- 7. フェノールと水 (貯槽へ)
- 8. 粗フェノール (貯槽へ)
- 9. 傾泻槽からの水
- 10. 貯槽から来るフェノールと水
- 11. 精製した製品 (貯槽へ)

第33図 タール酸の前蒸留系統図 (Leuna, I. G. Farbenindustrie, Merseburg.)

凝縮させ、還流比を2:1～9:1に保ち、ポンプにより精留塔頭部に送り返す。

比較的揮発性の高いフェノール類の損失を防ぐため、凝縮器を出た蒸気と水蒸気をスクラツバに送り、揮発性の低いキシレノールで洗滌する。サーモスタット自動調節の水冷却器によつて、20～50°Cに保たれた製品受器又は貯槽に蒸留製品を送る。フェノールの凝固によつて急激な圧力閉鎖を起したり、貯槽内の温度を高くしたりしないよう 慎重な注意が必要であつた。正常な運転条件では精留塔の圧力降下は240mmHg程度であつた。

1回の蒸留に要する時間は約40hrsであつた。この速度を基準にすると精留塔1基の処理量は約500t/月である。他のタール蒸留工程と同様に窒素ガスを吹込んで減圧を常圧にもどした。

5-11 粗クレゾール酸の硫酸精製

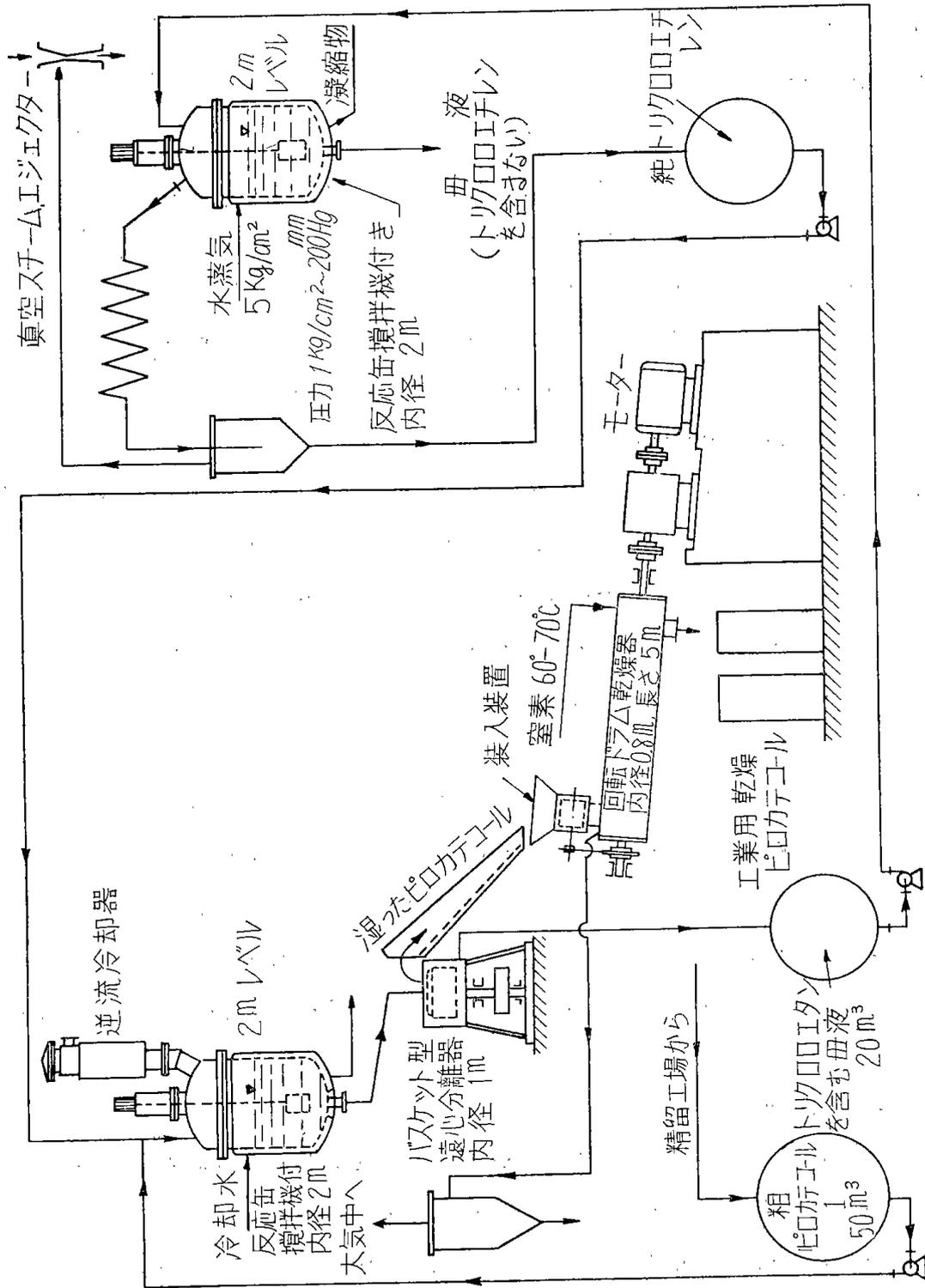
タール酸を精留分離した粗クレゾールDAB4を精製クレゾールDAB4にするため硫酸で精製し再蒸留した。精製クレゾールはドイツ 医薬品規格によつて最少限38%のメタクレゾールを含有しなければならない。硫酸処理後の蒸留はすでに述べた泡鐘型精留塔で行つた。容量で2%の濃硫酸を循環ポンプによつて貯槽から装入する。クレゾールと硫酸を均密に混合し、圧力5 mmHgの精留塔で蒸留する。蒸留の終点における残渣の温度は最高110°～115°Cに達する。

硫酸処理により塩基分が失われ、粗クレゾール類の中性不飽和分が樹脂化する。温度が上昇するとタール塩基硫酸塩が分解するので、蒸留中スチル温度の上昇を来たさないように高度の減圧を維持しなければならない。残渣は原料の約10%である。かくしてドイツ医薬品規格に適合する無水留分DAB4が得られるが、すでに述べたように最少限38%のメタクレゾールを含有しなくてはならない。更に精留しメタクレゾール分50%以上含有するDAB6を製造する。

5-12 ピロカテコールの製造

ピロカテコールはパイロットプラントを改造した工場で製造した。第35図にプラントのフローシートをかゝげた。すでに述べたように Most (Brüx) 工場のフェノールソルバン抽出で得られる残渣を更に蒸留して粗製ピロカテコール 留分を分離する。この留分はピロカテコール50%とピロカテコール同属体30%を含有する。50m³貯槽の粗製ピロカテコールの凝固点は50°～55°Cである。

熔融した粗ピロカテコール(温度60～70°C)をポンプでトリクロロエタン1 m³を装入した反応缶に送る。攪拌機、水冷外套及び逆流冷却器が反応缶に取付けられている。溶解した後、混合物を冷却し温度が20°～30°Cに落ちる迄攪拌し結晶化を完了する。



第35図 ピロカテコールの製造装置 (Leuna, I. G. Farbenindustrie, Merseburg)

結晶ペーストを遠心分離し、トリクロロエタンで洗滌し、窒素を吹き込みながら60°~70°Cで回転ドラム乾燥機で乾燥する。窒素ガスと共に逃げるトリクロロエタンは回収しなかつた。放出窒素ガスは収塵濾過器を通して固形分を捕集した。乾燥後ピロカテコールを紙袋につめた。製品は工業用ピロカテコールで、ピロカテコール95%及びピロカテコール同属体5%を

含有し融点は102°Cである。

遠心分離した母液は別の反応缶にポンプで送り、トリクロロエタンを蒸留によつて回収する。蒸留終点に近づくにつれて、圧力を200mmHgにし、溶剤を最後まで回収する。粗ピロカテコール 1 m³から工業用ピロカテコール 990lbs、残渣 1, 200lbs が得られた。残渣はなおピロカテコール 20% (ピロカテコール同属体50%) を含んでいるのでこれを燃焼廃棄した。1 m³の処理時間は約12hrsであるから、処理量は工業用ピロカテコールとして20t/月となる。

ピロカテコールの回収、精製、用途に関してはF. A. Croyの報告¹⁾が有名である。ピロカテコールからムコン酸誘導体を得る研究結果についてG. Spenglerの報告²⁾がある。ピロカテコールの生産がドイツで重要視されたのは、特にチェコスロバキヤの皮革なめし工業に使用するためであつた。

水素添加によるフェノールからシクロヘキサノールの製造

水素添加によつてシクロヘキサノールを製造する場合の原料フェノールの融点は40.2°Cで、タール酸精製スチルで製造したものである。硫黄含有量は0.1~0.2%である。シクロヘキサノールへの転化率はフェノールに対して約99%であつた。

工場には13単位の水素添加装置が建設され、その内7単位が運転できる状態になつていた。能力は機器装置の修理や触媒交換の休止期間を含めて約90 t/単位であつた。従つて、7基の生産量は約500 t/月と見積るのが至当であろう。

水素添加工程(第36図)はフェノールと水素の混合物を、約150°Cに加熱したニッケル・アルミナ触媒によつて、約15~20kg/cm²で反応させるものである。発熱反応であるから、冷却外套によつて冷却しなければならない。

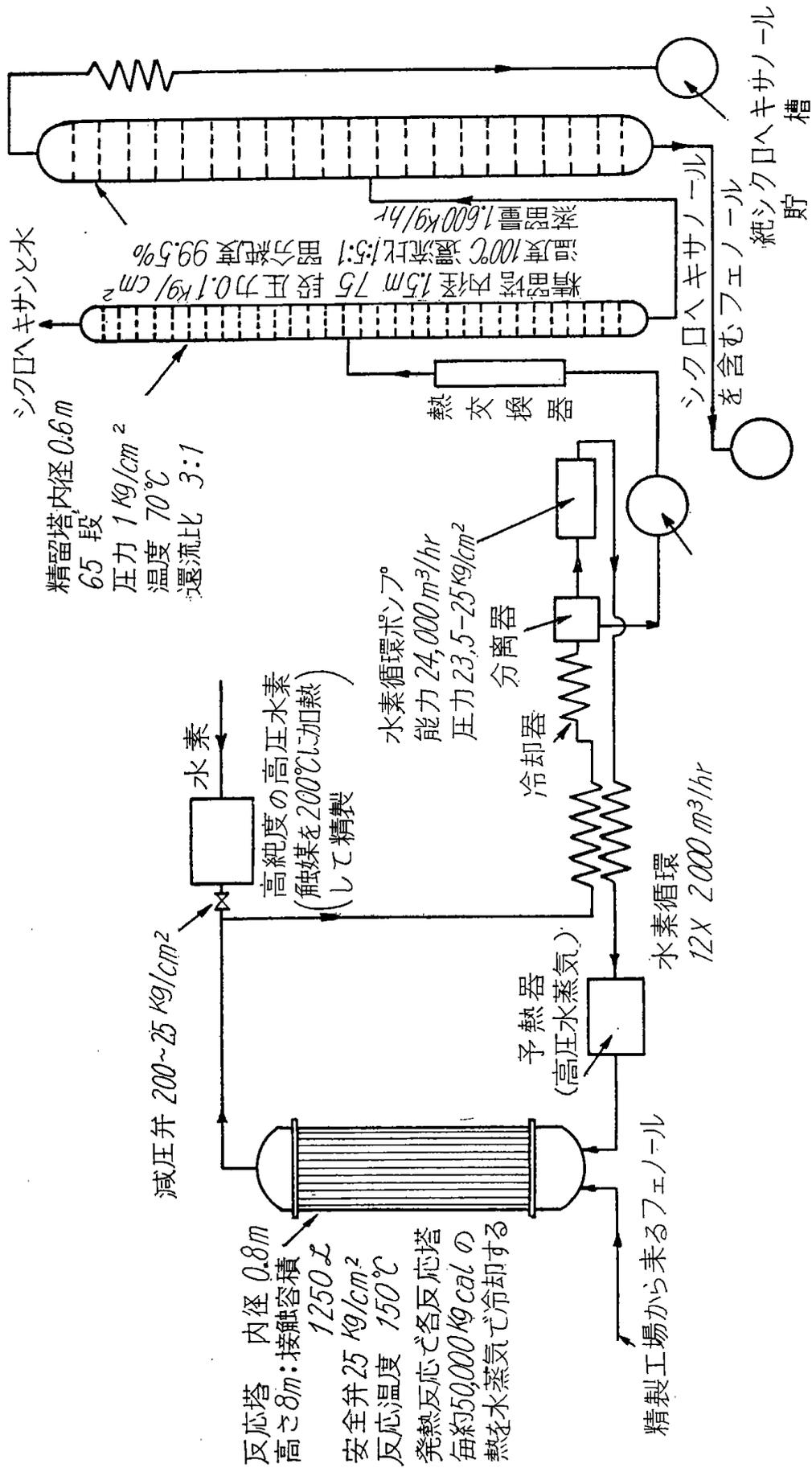
反応生物を冷却し、蒸留によつて未反応のフェノールとシクロヘキサノールを分離する、この際副産物として少量のシクロヘキサノンと水が生成する、未反応のフェノールは反応

1) Copy of a Dissertation by Ing. F. A. Croy entitled "Über ein Verfahren zur Gewinnung von Brenzcatechin aus Braunkohlenteeren, die Verwertung desselben im Grossbetriebe und die Reinigung des technischen Produktes."

"Concerning a process for the recovery of pyrocatechol from brown coal tar, the use of the same on a large scale and the purification of the technical product."

Frame Nos. 1308-1369. Filmed by JIOA. Documents collected by E. O. Rhodes, Micellaneous Chemicals Sub-Committee, JIOA, between September 15, 1945, and January 15, 1946.

2) Über die oxydative Ringöffnung von o-Dioxybenzolen zu Mukonsäurederivaten. Dr. Günther Spengler, Munich. The oxidative ring fission of the o-di-oxybenzene to muconic acid derivatives.



第36図 フェノールの水素添加工程図 (Leuna, I. G. Farbenindustrie, Merseburg.)

系に送り返す。

触媒室は内部に211本の反応管(直径1.3 in)が取り付けられてあり、長さ26ftで直径は2.6 ftである、触媒は粒状のものが使用された。

触媒(No. Le 6523)はLeuna工場で調製したもので、硝酸ニッケルの水溶液にアルミン酸ソーダを添加したものである。沈澱した水酸化アルミニウムと水酸化ニッケルの混合物を洗滌、滷過、乾燥して粒状に成型し水素還元した。還元前の触媒組成は水酸化ニッケル1モルと水酸化アルミニウム1モルである。還元触媒の金属ニッケル含有量は30~40%である。

水素添加反応塔の底から、高純度の水素を一定レベルの原料フェノール(温度130~145°C)に吹込むとフェノールが水素で飽和され、蒸気混合物がラツヒシリングの層を通る間に水素添加が行われる。

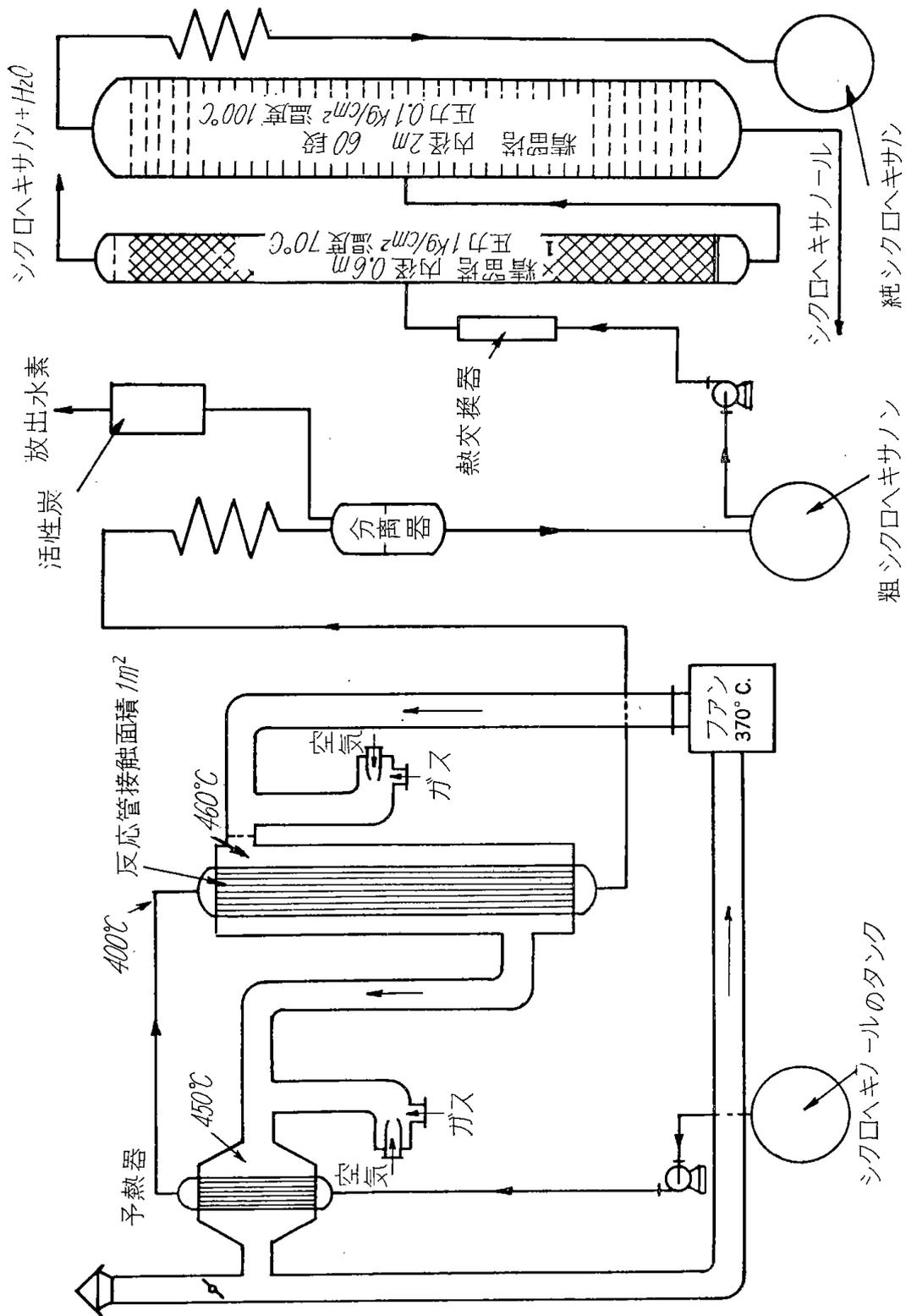
工程はすべて完全自動制御で連続操作である。フェノールの硫黄含有量が極めて低いような好条件の場合は触媒の寿命は約3ヶ月であつた。この間、タール様物質や硫黄含有物質が水添反応塔の底部に設けられた蒸発缶に蓄積してくるが、この量は約25galである。

オルト及びメタパラクレゾールも同じ装置で水添することができるが、この場合触媒の活性が違ってくる。

5-13 シクロヘキサノンの製造

フェノールの水素添加によつてできたシクロヘキサノールを、接触的に脱水素してシクロヘキサノン製造することができる。装置の能力はシクロヘキサノール 80~100 gal/hr 即ち 60,000~70,000gal/月である。シクロヘキサノンへの転化率は約98%である。第37図にプラントのプロトシーをかゝげた。

脱水素は、シクロヘキサノールを約400°Cに予熱し、触媒室の頭部から装入して行う。反応筒は亜鉛-鉄触媒を充填し、直径2 inの反応管を37本設けた堅型の塔である。触媒はBitterfieldで調製したもので、熔融した亜鉛に8~12%の鉄粉を添加し、鑄造してから粒状に成型したものである。反応室は425°~450°Cに加熱する。原料のシクロヘキサノールを加熱した触媒上を通過させると、脱水素反応が行われてシクロヘキサノンが生成する。反応生成物は反応塔底部から取り出され、凝縮して水素と分離し、粗製シクロヘキサノンを充填塔で蒸留して、シクロヘキサノンと水を分離する。精留塔を出たシクロヘキサノールとシクロヘキサノン混合物は、ポンプにより他の精留塔に送られ、シクロヘキサノンは塔頂より逃がれ、未反応のシクロヘキサノールは残渣としてスチルに残る。



第37図 シクロヘキサノールの製造工程図 (Leuna, I. G. Farbenindustrie, Mersburg.)

精製を含む全工程は連続式で自動制御が行われている。充填した900lbsの触媒は5~7ヶ月使用でき、再生まで1,500tのシクロヘキサノールを脱水素する能力を有している。

オルトメチルシクロヘキサノールも同一条件で脱水素してシクロヘキサノールにするこ

ともできる。メタパラメチルシクロヘキサノールの脱水素は余り効果的でなく、且つ触媒寿命も短かゝつた。

5-14 シクロヘキサノンオキシムとカプロラクタムの製造

シクロヘキサノンオキシムは硫酸ヒドロキシルアミンとシクロヘキサノンとを反応させて製造する。第38図は工程のフローシートである。

Leuna工場では、次亜硫酸アンモン及び亜硝酸アンモンを亜硫酸ガスと反応させて、硫酸ヒドロキシルアミン溶液を製造した。この溶液に亜硝酸カルシウムを添加して、副生する硫酸アンモンを硫酸カルシウムとして沈澱汙別した。硫酸ヒドロキシルアミン溶液を20°Cに冷却し、当量より僅かにすくないシクロヘキサノンとを添加混合し、90°Cに加熱して反応を開始し、爾後僅かに低い温度を維持しつつ激しく攪拌して反応を終了させて冷却する。反応は激しい発熱を伴う。反応生成物を中和するため、アンモニアを添加し傾瀉分離して硫酸アンモン溶液を底部より抜き取る。油状のオキシムが上層にでき、水分4約%を含んでいる。

オキシムを発煙硫酸と作用させてカプロラクタム又は“Luran”を製造する。SO₃含有量25%の発煙硫酸とオキシムを重量で1:1の割合で反応缶に装入し冷却しつつ激しく攪拌する。激しい発熱反応であるから、予め反応生成物のカプロラクタムを稀釈剤として装入しておく。硫酸含有量55%の反応生成物を連続的に中和槽に送り、40°Cを越えないよう慎重に14%のアンモニア水を添加しながら中和する。静置してから水分含有量約30%の油状カプロラクタムを傾瀉させ、減圧脱水し、120°C及び10mmHgで蒸留する。中和によつてできた過飽和の硫酸アンモン液を中和槽の底から抜き取る。

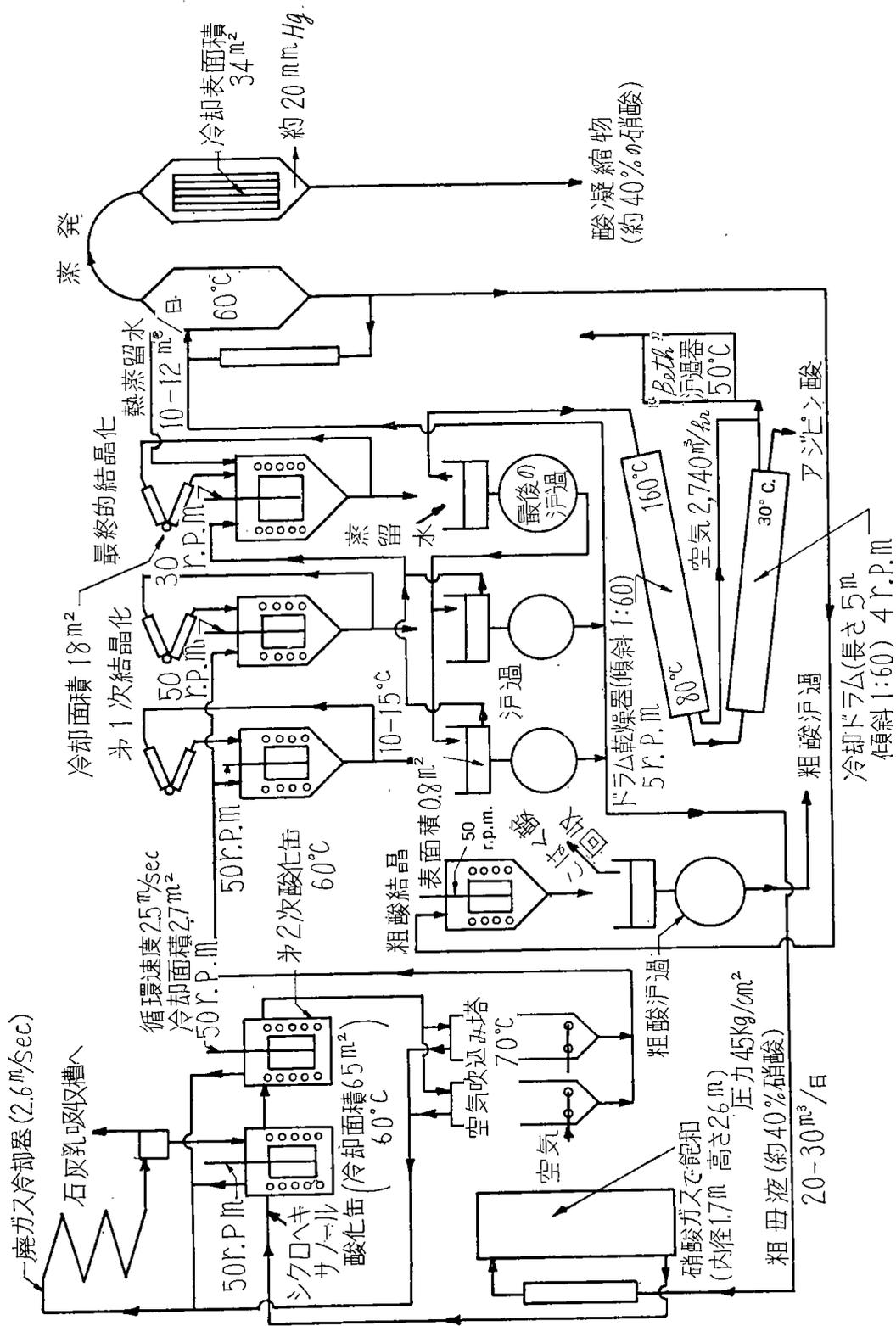
このカプロラクタムはI. G. 染料会社 (I. G. Farbenindustrie) の Igamid Bの製造原料として送られた。

5-15 アジピン酸の製造

V2鋼容器中でシクロヘキサノールを硝酸で酸化するとアジピン酸が得られる。工程を第39図に示す。

シクロヘキサノールと62%硝酸を同時に反応缶に入れ、冷却しつつ攪拌する。反応温度を65°C以下に保たなくてはならない。発生する亜酸化窒素と炭酸ガスを石灰乳に吸収させる。空気吹込み塔の中で、酸化生成物に空気を通してから、10~15°Cで結晶化する。遠心分離又は磁製汙過器によつてアジピン酸を汙別し、再結晶の際の母液を用いて洗滌する。洗滌したアジピン酸を回転ドラム乾燥機中で熱空気で乾燥し紙袋につめる。

100kgの精製アジピン酸を得るにはシクロヘキサノール80kg、硝酸132kg、生石灰15kgが必



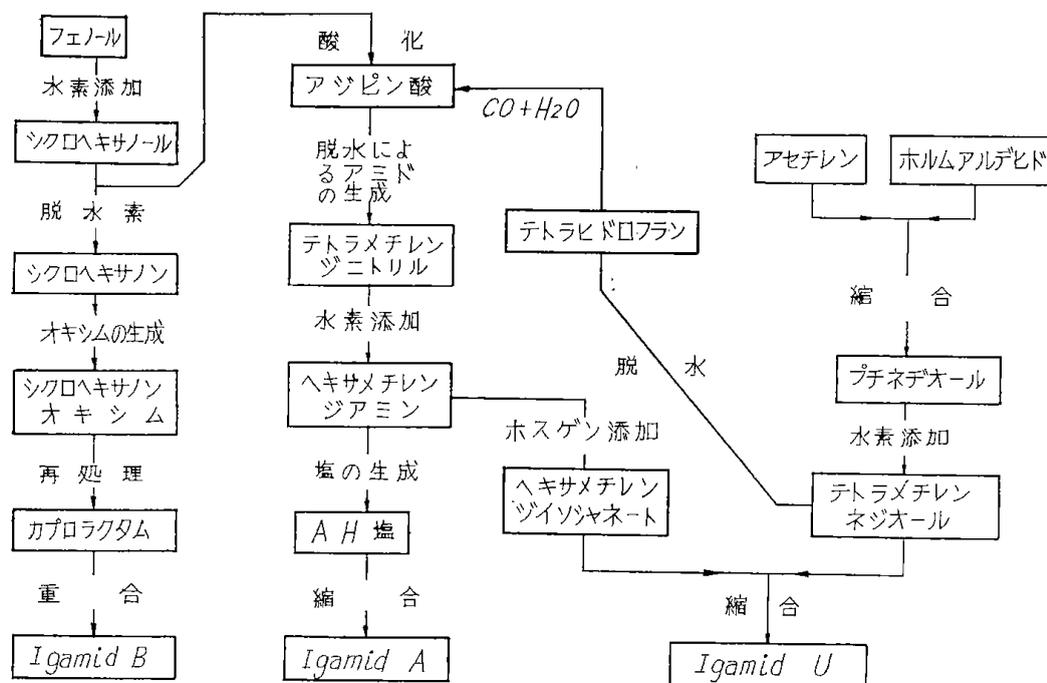
第 39 図 アジピン酸の製造 (Leuna, I. G. Farbenindustrie, Merseburg, 1944年)

要であつた。ドイツが戦災を受けるまで、アジピン酸工場の月間生産能力は 120 t であつた。

粗製アジピン酸の結晶化の際の母液を濃縮し 62%硝酸を再び使用する。母液から副産物として蔞酸、グルタル酸、こはく酸を回収することもある。

5-16 Igamids の 製 造

フェノールの水添やアジピン酸の製造を、重合アミドであるIgamidsの製造に応用することができる。Igamid A, Igamid B, Igamid Dの製造方法を第40図に示した。



第40図 Igamid(重合アミド)A, B合成のプロシード (Leuna, I. G. Farbenindustrie, Merseburg.)

Leuna工場では原料フェノールからカプロラクタムを製造し、Wolfen, Aceta, LichtenbergとLansbergで重合させてIgamidBを製造した。¹⁾

Leunaのアジピン酸工場は月産120tであつたが空襲によつて破壊された。1946年1月に能力40~50t/月の工場が建設を進めていた。この他月産550tの工場も計画されていた。テトラメチレンジニトリルとヘキサメチレンジアミンは戦争中Leunaのパイロットプラントで製造した。テトラメチレンジニトリルの生産能力は約30t/月であつた。これらの工場は戦争中破壊されてしまつた。1946年1月に10t/月のパイロットプラントが建設途上にあつた。AH一塩の製造装置はLeunaには無かつたが、10~20t/月のプラントが計画されていた、1:6ヘキサメチレン・ジイソシアネートとテトラメチレンネジオールからIgamidUを製造する方法はC. I. O. S FileXXII-16, Item(PB 185)、“I. G. Farbenindustrie A. G. Elberfeld & Leverkusen,” 1945, by Francis J. Curtisに詳細に述べられている。ヘキサメチレンジアミンにホスゲンを付

1) C. I. O. S File XXVI-52 Item 22 (PB 530), “Manufacture of caprolactam, I. G. Farbenindustrie Leuna Werke, Merseburg”, 1945, by R. H. Boundy and R. L. Hasche.

加してヘキサメチレン・ジイソシヤネートを合成する方法(第40図)も上述したJ. Curtisの報文に述べられている。1946年1月に20~30t/月のIgamid Uの工場がLeverkusenに建設される計画であつた。上に述べたC・I・O・S報告にJ. CurtisがIgamid Uの製造に関して記した所を引用すると次の如くである。

“Igamid Uは普通の可塑剤に使用できないが、注入及び圧搾成型用に使用することができる。融点は184°Cで、比較的短時間に液化し粘度も低い。製品の機械的強度と電氣的性質も良好で、且つ溶剤や油類にも強い。せん維はIgamidを熱融解して造る。Perlon U(剛毛)の製造に使用する場合はナイロンに比して融点が低いので成型しやすく、酸類に対する抵抗性が大で、電氣的性質も良好であり、吸水性は最高2%でナイロンの8%に比して可成り低い数値を示している。Igamid Uの分子量は10,000である。”

第40図に示したテトラメチレンネジオールやテトラヒドロフランの如き各種製品の原料であるアセチレン、ホルムアルデヒド、ブチネジオール等はすべてSchkapauで製造したものである。テトラヒドロフランからアジピン酸を製造する計画がSchkapauでもたてられていた。

第40図に示した製造工程の主目的はIgamid A、B及びUの製造であつた。ドイツがIgamid類を応用したのは皮革代用品、膠、注入及び圧搾成型製品、せん維製品、剛毛、フィルム等であつた。

5-17 ドイツの低温タール工業に関する文献目録

本章の文献は第2次大戦後、米国工業技術調査団がドイツの低温タール工業を査察した際入手した関係書類、設計図、写真等をマイクロフィルムに収めたものである。分類はFIAT Microfilm Reel C-98 TOM Microfilm Reel 152, PBL 13, 093)でA) B) C) D)及びE)に分れて居り、Miscellaneous Chemicals Sub-Committee, JIOAが整理したものである。我が国ではPBレポートとして入手できる。項目をA)からE)に5大別した。

- A) 低温タール製品の製法、用途
- B) 廃水のフェノール回収法と装置
- C) Büttner式乾燥機
- D) Pintsch-Hillebrand式水性ガス発生炉及び亜炭を原料とする合成ガスの製造
- E) 褐炭タールを原料とするピロカテコールの製造精製法及び用途

5-17-1 低温タール製品の製法、用途

I. Books and documents dealing with low-temperature carbonization of coal.

Received from Dr. Adolf Thau, Didier Werke, Berlin.

1. The state of low-temperature carbonization in Germany before the conclusion of the war. By Adolf Thau. 1~30*
 2. Documents to accompany article by Adolf Thau titled "The State of Low-Temperature Carbonization in Germany before the conclusion of the War." Diagrams and table relating to low-temperature carbonization of coal. Yearly reprint of the "Brennkrafttechnische Gesellschaft E. V." 1940-41. 31~201
 3. Kohlschwelung zugleich Ergänzung zu "Die Schwelung von Braun- und Steinkohle" von Adolf Thau. The low-temperature Carbonization of coal. Supplement to "The Low-Temperature Carbonization of Brown and Bituminous Coal." 202~418
 4. 70 Jahre Didier-Ofenbau Mitteltemperatur-Verkokung. 70 Years of Didier Oven Construction, Middle-Temperature Coking. 419~424
 5. Amt für Technik der N. S. D. A. P. Bericht über die Tagung "Heimische Treibstoffe" Nürnberg, October 1936. Report on the meeting "Domestic Motor Fuels," Nürnberg, October 1936. 425~482
- II. Documents from Brennstoff Technik, Essen.
1. Letter to E. O. Rhodes, description, diagrams, and photographs relating to "Brennstoff Technik" process for carbonizing coal at low temperatures. 483~506
- III. Documents concerning low-temperature carbonization, low-temperature tar, and pressure gasification of solid fuels with oxygen. From Lurgi, Frankfurt a. M.
1. "Recent Developments of Low-Temperature Carbonization of Solid Fuels in Germany" by Dr. F. A. Oetken. Abstract by A. Thau in Engineering Progress, vol. 17, October 1936, pp. 229~235. 507~513
 2. Krupp-Lurgi Kammer-Schwelanlagen für Steinkohle. Krupp-Lurgi chamber for low-temperature carbonization of bituminous coal. 514~524
 3. Lurgi Carbonizers. 524~540

* 各文献の右に付記してある数字は Frame No. である。

4. Die Druckvergasung fester Brennstoffe mit Sauerstoff. Von Dr. Ing. Friedrich Danulat, Frankfurt a. M.
The pressure gasification of solid fuels with oxygen. 541~550
 5. Statistics for 1943. Production and treatment of low-temperature tar. 551~552
- IV. Reports and diagrams received from H. Koppers, Essen.
1. Die Schwelung der Steinkohle nach Koppers, The low-temperature carbonization of bituminous coal by the Koppers method. 553~564
- V. Documents obtained from Messrs. Friedrich Krupp A. G., Essen Ruhr, Germany.
1. Lay-out drawings and flow diagrams of low-temperature carbonization and Fischer-Tropsch plants of Fried. Krupp A. G.
 - a) Flow sheet for Krupp Lurgi low-temperature carbonization plant, Wanne-Eickel. 565
 - b) Flow sheet for Krupp Fischer-Tropsch plant, Wanne Eickel. 566
 - c) Krupp-Treibstoff Werk. G. m. b. H., Lageplan. Krupp motor-fuel plant lay-out. 567
 2. Reprints of articles concerning low-temperature carbonization and low temperature carbonization and low-temperature tar, received from Fried. Krupp A. G. Essen-Ruhr.
 - a) "Steinkohlenschwelteer" from "Kohlenschwelung" by Adolf Thau. 568~574
 - b) Über Betriebserfahrungen mit der Steinkohlen-Schwelanlage Bauart "Krupp-Lurgi" auf Schachtanlage Amalie der Fried. Krupp A. G., Bergwerke Essen. Von K. Brüggemann. Concerning operating experience with the Krupp-Lurgi plant for the low-temperature carbonization of bituminous coals, by Dipl. Ing. Wilke, Oberhausen-Holten 584~489
 - c) Wassergaserzeugung aus Steinkohlen-Schwelkoks. Von Dipl. Ing. Wilke, Oberhausen-Holten.
Water-gas production from coke produced by low-temperature carbonization of bituminous coals, by Dipl. Ing. Wilke, Oberhausen-Holten 584~489
 - d) Die Physikalische Prüfung von Schwel- und Hochtemperaturkoks in einer 5-kg-Trommel. Von E. Comblés und W. Surmund.

- The physical testing of coke produced by low-temperature carbonization and high temperature carbonization. by E. Comblés and W. Surmund. 590~593
- e) Die Bestimmung der Pumpfähigkeit von Heizölen Von H. R. Asbach und J. Tegethoff. The determination of the pumpability of heating oils. By H. R. Asbach and Tegethoff. 594~598
- f) Mischbarkeit von Heizölen von Dr. W. Demann, Essen.
Miscibility of heating oils by Dr W. Demann, Essen. 599~606
- g) Laboratoriumsapparatur für Steinkohlenschwelung nach dem Heizflächenverfahren von K. Scheeben, Essen.
Laboratory apparatus for low-temperature carbonization according to the "Heating Surface" process by K. Scheeben, Essen. 607~612
- h) Die bisherigen Arbeiten der Vereinigung für Steinkohlenschwelung (V. f. S.) von Dr. H. Weittenhiller, Dortmund.
The previous work of the "Vereinigung für Steinkohlenschwelung" (V. f. S.) by Dr. H. Weittenhiller, Dortmund. 613~662
- i) Über die Schwelung der Stein kohle in Verbindung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie Synthese von F. Müller.
Concerning the low-temperature carbonization of bituminous coal in connection with the Fischer-Tropsch-Ruhrchemie synthesis by F. Müller. 623~655
- j) Viskosimetrische Verfahren zur Bestimmung der Mischbarkeit von Kohlen wasserstoff gemischen, insbesondere von Heizölen, von Dr. Demann und H. R. Asbach.
Viscosimetric methods for determination of the miscibility of mixtures of hydrocarbons especially of heating oils 626~635
- VI. Documents obtained from Messrs. Carl Still, Recklinghausen, Germany, concerning a tar plant for Messrs. Aktiengesellschaft Sächsische Werke in Espenhain and a plant for processing hydrogenationresidue from the Pölitz Hydrogenation Works.
1. Letter from Messrs. Carl Still, Recklinghausen, to E. O. Rhodes, referring to the processing of tar.
- (For items through 11 (except No. 7), referred to in the letter, see FIAT

Microfilm Reel C-96 or TOM Microfilm Reel 152 (PB L 13,093) frames 989
~991 and 657~658, respectively.)

2. Documents concerning a tar plant built by Messrs. Carl Still of Recklinghausen,
Germany, for Messrs.

Aktiengesellschaft Sächsische Werke, Espenhain.

- a) Beschreibung einer Teerverarbeitungsanlage für die Aktiengesellschaft Säch-
sische Werke in Espenhain.

Description of a tar-processing plant for the A. G. Sächsische Werke in
Espenhain. 638~641

- b) Espenhain low-temperature tar plant built by Carl Still for Aktien-
gesellschaft Sächsische Werke, Dresden. 642

- c) Beschreibung einer Rohteer-Schleudieranlage.

Description of a crude-tar centrifugal plant 643~645

- d) Beschreibung einer Teerdestillation.

Description of a tar-distillation plant. 646~649

- e) Beschreibung einer Blasendestillation für paraffinhaltige Oele.

Description of a redistillation still for oils containing paraffin. 650~651

- f) Description of a still for production of hard pitch with inert gas. (See FIAT
Microfilm Reel C-96 or TOM Microfilm Reel 150 (PB L 13,096) frames
456~458, for description and drawings)

- g) Beschreibung einer Pechkokerei.

Description of a pitch-coke plant 652~656

3. Beschreibung einer Anlage zur von 8t/h eines Hydrierabschlammes für die
Hydrierwerke Pölitz.

Description of a plant for processing 8 tons per hour of a hydrogenation
residue for the Pölitz Hydrogenation Works. 657~658

- VII. 1. Document received from Dr. Lameck, Eseen, Germany, concerning:

The treatment of tars made by Byk-Gulden-Werke Chemische Fabrik A. G.,
Berlin-Oranienburg. 658~662

- VIII. Documents from Gesellschaft für Teerverwertung,

Duisburg-Meiderich.

1. Beiträge zur Kenntnis der Steinkohlenschwelteeröle. Von Dr. O Kruber.
Sonderdruck aus "Oel und Kohle vereinigt mit Petroleum," Heft 45, Seite
770 (1939). Contribution to the knowledge of tar oils produced by low-
temperature carbonization of bituminous coal by Dr. O. Kruber, Special
print from "Oel und Kohle vereinigt mit Petroleum," vol. 45, P. 770 (1939).
663~667
2. Versuchsbericht über eine diskontinuierliche Destillation von Schwelteer
aus Waldschacht-Kohle in der Versuchsanlage der Gesellschaft für Teerver-
wertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.
Test report of a discontinuous distillation of low-temperature carbonization
tar from Waldschacht coal in the test plant of the Gesellschaft für Teer-
verwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich. 668~672
- IX. Documents and drawings from I. G. Farbenindustrie Leuna Plant, Merseburg.
 1. Beschreibung und Plan der Kohlehydrierung.
Description and diagram of the coal hydrogenation. 672A~673
 2. Sumpffphase-Destillation Me 888. Allgemeine Beschreibung der Anlage.
Liquid phase distillation Me 888. General description of the plan with
apparatus flow diagram (drawing No. M 6060-1) and drawing No. 1104b (4),
showing location of thermocouples on pipe heater. 674~677
 3. Description of the phenol installation with drawings: M 5762-4
Phenol extraction, building Me 953-M 6138-1 Phenol oil distillation, building
Me 950-Ena 3146-2. Flow diagram of springing and carbonizing equipment.
678~684
 4. Description of phenol plant "South" with drawings: M-10231 "d"-2 phenol
refining, building Me 992 SK-101145-4 Phenol fractionation, building Me
983 Production scheme Jan./May, 1944 M-6948-16 phenol fractionation,
building Me 983 Flow diagram M-3924 "d"-1 phenol fractionation, build-
ing Me 983 equipment arrangement M-6947-16 Pyrocatecol plant, building
Me 994 685~697

5. Description of the manufacture and distillation of Cyclohexanol, with drawing M 6881-16, building Me 978 and Me 975. 698~706
6. Description of the manufacture of Cyclohexanone with flow diagram M 6882-16 building Me 975 707~710
7. Description of the manufacture of Oxime and Luran (Caprolactum) with flow diagram M 5626a-8. 711~713
8. Description of the adipic acid manufacture with flow diagram SK 31745, building Me 205, 714~716
9. The synthese stages of Igamides A, B and U. 717
- X. Über die oxydative Ringöffnung von o-Dioxybenzolen zu Mukonsäurederivaten. Dr. Günther Spengler, Munich. The oxidative ring fission of the o-di-oxy benzene to muconic acid derivatives. 718~738
- XI. Die Zerlegung von Schwelteeren aus Braunkohle und Ölschiefer mit Selektiven Lösungsmitteln von Prof. Dr. Ing Ernst Teeres.
The extraction of low-temperature tar from brown coal and oil Shales with selective solvents by Prof. Dr. Ing Ernst Teeres.
Reprint received from Edeleanu-Gesellschaft, Berlin. 739~754
- XII. Documents obtained from Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft, Berlin.
 1. Verarbeitung in der Raffinerie Rositz in den Jahren 1942/43.
Production at the Refinery in 1942/43. 755
 2. Verarbeitung von Schwelteer auf Paraffin.
Production of paraffin from low-temperature tar with drawing SK 327 and description thereof. 756~759
 3. Verarbeitungschema von Schwelteer auf Treibstoffe (durch Spaltung).
Procedure for making motor fuel from low-temperature tar (by cracking). 760~762
 4. Verarbeitung des Waschteers.
The processing of the wash-oil residue ("wash tar"). 763~764
- XIII. Document and drawing from Schwelwerk Offleben (distillation plant Offleben) of Braunschweigische Kohlen Bergwerke, Helmstedt. 765~773

- XIV. Documents concerning Schwelerei Most (Brüx), obtained from Hermann Göring Werke, Schwarzenfeld near Nürnberg.
1. Aufbau und Arbeitsweise der Lurgi-Spülgas-Schwelanlage für Rohbraunkohle in Brüx.
Construction and production of the Lurgi-flushing-gas plant for lowtemperature carbonization of crude-brown coal. 774~785
 2. Elektrische Standmessung-Ausführung D.
Electrical level indicator-Model D. 786~794
 3. Druckverlust in Rohrleitungen.
Pressure drop in pipe systems. 795~805
 4. Lurgi-Spülgas-Schwelanlagen.
Bulletin of the "Lurgi-Spülgas" low-temperature carbonization plant. 806~821
 5. Flow diagram for the low-temperature carbonization plant. 822
 6. CO₂-Waschanlage.
CO₂-scrubbing plant. 823~864
 7. Klardampf-Karbonisier Anlage Entwässerungs-und-Blasendestillation-Bau
342~344
Steam-stripping, springing, dehydration and distillation plant (for phenols)
865~880
 8. CO-Reinigung, Brüx.
CO removal (from crude hydrogen). 881~887
 9. Winkler-Anlage, Brüx. Bau 55 (Generatoren), Bau 68 (Desintegratoren) u. Bau 66 (Gebläse).
Winkler plant-Brüx. Building 55 (generators), Building 58 (centrifugal dust removers), and Building 66 (blowers). 888~900
 10. Waschöl-und Mittelöldestillation, Brüx.
Wash oil and middle oil distillation. 901~920
 11. Steam-flow diagram. 921
 12. Condenser-Water Flow Diagram. 922
 13. Druckkonvertierung.

- Pressure converters. 923~936
14. Plant-flow-diagram. 937
15. Turbinentrockner-"Büttner."
Turbine drier "Büttner." 938~957
16. Der Turbinentrockner in der Braunkohlen-Aufbereitung von Dr. Ing. K. Fritzsche, Mücheln.
The turbine drier in brown-coal production. 958~961
17. Büttner Turbinen Trockner-seine Entwicklung.
Büttner turbine drier its development. 962~969
18. Die Schwelung von festen Brennstoffen und ihre Bedeutung für die Beschaffung von flüssigen Treib-und Brennstoffen. The low-temperature carbonization of solid fuels and their importance for the obtaining of liquid fuels. 970~979

5 - 17 - 2 廃水フェノール回収法と装置

- I. Documents and drawings pertaining to the removal of phenols from waste waters by various systems used at coke plants, hydrogenation plants, and brown-coal, low-temperature carbonization plants.
1. Statement and three drawings concerning dephenolizing of waste waters received from H. Koppers, Essen. Entphenolung-27. 11. 1945-Dephenolizing. Drawings Nos. K 157, 104, b 121, 748 IIPh, and B 130, 888 Ph V. 629. 980~984
2. Beschreibung zum Schema einer Entphenolungsanlage nach Blatt V 54/34 mit stehendem Rührwerk Wascher (System Still).
Description of the plant for dephenolizing plant with vertical agitator washer, according to drawing V54/34 ("Still" system). 985~988
3. Beschreibung einer Entphenolungsanlage mit Umpump-system Still-Zeichnung: Lab. S 833. Description of a dephenolizing plant with the "Still" recycling system.
4. Entphenolungs-Anlage. Dephenolizing plant. I. G. Farbenindustrie A. G. Merseburg-Leuna. Tricresylphosphate system. 992

5. Gegenwärtiger Stand der Entphenolung von Abwässern aus Kohleveredlungsanlagen von Dr. Ing. W. Herbert, Frankfurt a/M. Sonderdruck aus "Oel und Kohle" 38, Jahrgang 1942. Heft 19, Seite 525/31.
Present position of the dephenolizing of waste waters from coal-processing plants. Reprint from "Oil and Coal" 38, 1942, vol. 1. 19, pages 525/31.
993~1000
6. Die Entphenolung von Industrieabwässern Ölen und nach dem Phenosolvan-Verfahren von Dr. Alfred Dierichs, Leverkusen. Sonderabdruck aus der "Chemiker Zeitung," 1942 Jahrgang, 66, No. 22/28 S 288.
The dephenolizing of industrial waste waters and oil by the Phenosolvan process by Dr. Alfred Dierichs, Leverkusen. Reprint received from Dr. Dierichs at I. G. Farbenindustrie Plant Schkopau. 1001~1004
7. Entphenolung von Schwelwässern und Phenolgewinnung bei der Aktiengesellschaft Sächsische Werke von Dr. Ing. H. Just, Dresden, Sonderdruck aus "Braunkohle" 1941, Heft 19, S. 245-249 und Heft 20, S. 245-249 und Heft 20, S. 259-263
Dephenolizing of low-temperature coke plant waters and recovery of phenol at the Akt. Sächsische Werke by Dr. Ing. H. Just, Dresden.
Reprint from "Braunkohle" 1941 Vol. 19, pp. 245-249 and vol. 20, pp. 259-263
1005~1013
8. Phenosolvan process. Document from Dr. Lameck. 1014
- II. Documents from Emschergenossenschaft, Essen.
1. Zehn Jahre Phenolgewinnung aus dem Gaswasser der Kokereien im Rheinisch-Westfälischen im Rheinisch-Westfälischen Industriegebiet-Essen 1939 von Regierungsbaumeister a. D. H. Wiegemann, Essen.
Ten years of phenol recovery from the coke-plant gas liquors in the Rhine-Westphalia industrial area. Reprint received from Dr. Wiegman, Emschergen-esoenschaft, Essen. 1015~1022
2. The Emschergenossenschaft. 1023~1035
3. Emschergenossenschaft and Lippeverband in den Jahren 1925 bis 1930.

“Emschergenossenschaft” and “Lippeverband” in the years 1925 until 1930.

1036~1158

5-17-3 Büttner 乾 燥 機

Catalogs and drawings for Büttner Drier, Büttner Werke, A. G. Uerdingen, collected by Solid Fuels Team.

1. Kohle-Trocknung und-Kühlung. Coal drying and cooling (booklet).
1159~1199
2. Der Turbinen Trockner-“Büttner.” The turbine drier (Pamphlet).
1200~1219
3. Farben-Pasten-Schlamm jeder Konsistenz.
Colors-Pastens-Sludges of every consistency. 1220~1227
4. Büttner-Werke-Drawing 81868-Anordnung der U. B. Anlage der Grube Elisabeth.
Layout of the U. B. Plant of mine “Elisabeth”. 1228
5. Aufstellungsplan des Büttner-Vert. Turb. Trockners für Feinkohle-Drawing OTu 85518. Cross-sectional view of Büttner, vertical, turbine driers for fine coal. 1229
6. Aufstellung einer Lignit-Trock. Anlage mit Büttner-vertical-Turbinentrocknern-Drawing OTu 88860. Cross-sectional view of a lignitedrying installation with Büttner, vertical, turbine, driers. 1230

5-17-4 Pintsch-Hillebrand式水性ガス発生炉及び垂炭を原料とする合成ガスの製造

I. Documents from Messr. Julius Pintsch, Berlin,

- a) The “Pintsch-Hillebrand process”
 - b) Synthetic gas from peat.
- a) 1. Letter to FIAT, Berlin, November 14, 1945. 1231~1232
 2. Die kontinuierliche Wassergaserzeugung nach dem Umwälzverfahren mit besonderer Berücksichtigung des Pintsch-Hillebrand Generators von Friedrich Domann, Berlin. The continuous water-gas production according to the Pintsch-Hillebrand generators by Friedrich Domann, Berlin. 1233~1278
 3. Drawings for “Pintsch-Hillebrand” plant: BGH 0250 Schnitt durch die PH

Wg-Anlage. Cross section of the PH-WG plant.	1279
BGH 0358 P. H. Wassergas-Anlage. P. H. Water-gas plant.	1280
BGH 0533 (Title undiscernable)	1281
BGH 0205 Elektromotoren in Bau 1 und Ban 7. Electro-motors in building 1 and building 7.	1282
BGH 0385 Generator und Regenerator (Längeschnitt). Generator and regenerator (elevation view).	1283
BGH 0590 Synthesegaserzeugung aus Torf. Giebelansicht der Anlage. Synthesis gas production from peat. View of plant.	1284
BGH 0386 Generator und Regenerator (Grudriss) Generator and regenerator (Plan view).	1285
BGH 0589 Synthesegaserzeugung aus Torf. Lageplan: Synthesis gas production from peat. Lay-out.	1286
BGH 0418 Schema der Pintch-Hillebrand Wassergasanlage. Diagram of the Pintch-Hillebrand water-gas plant.	1287
BGH 0630 Torfschwelanlage mit Cowperbeheizung. Plant for the low-temperature carbonization of peat with Cowper heating system.	1288

b) 1. Synthesegas aus Torf von Prof. Dr. Gustav Keppeler, Hannover.

Synthetic gas from peat by Prof. Dr. Keppeler, Hannover. 1289~1307

5-17-5 褐炭タールを原料とするピロカテコールの製造、精製法及び用途

Copy of a Dissertation by Ing. F. A. Croy entitled "Über ein Verfahren zur Gewinnung von Brenzcatechin aus Braunkohlenteeren, die Verwertung desselben im Grossbetriebe und Reinigung des technischen Produktes." "Concerning a process for the recovery of pyrocatechol from brown coal tar, the use of the same on a large scale and the purification of the technical Product."

1308~1369

6. 我が国における低温タール利用の動向

6-1 宇部興産の低温タールの処理¹⁾

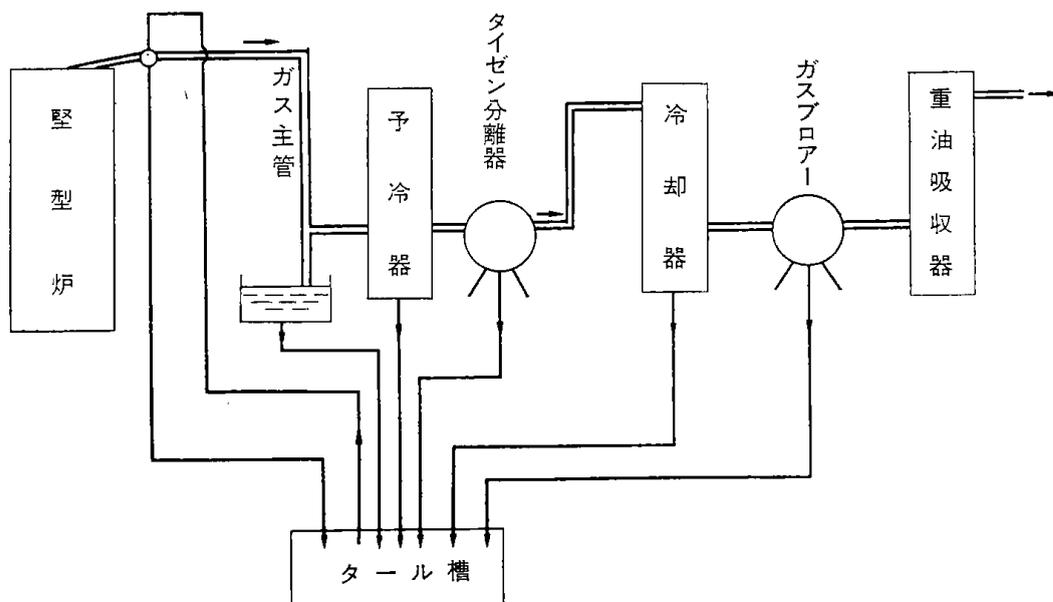
宇部興産は Koppers 型炉の改良型を建設し、昭和9年以來アンモニアガス製造用半成コークスの生産を行つて来た。伴義定等が行つた本邦炭についての低温乾留試験結果より低温タールに関する宇部炭の特性をあげると次の通りである。

6-1-1 宇部炭の特性と低温タールの捕集

宇部炭の特性

1. 灰分の多い割合にタール収量が大である。
2. 低温タール中の有機酸及びフェノール類が比較的多い。
3. 低温タール170~230°C留分のアルカリ可溶分が多い。
4. 大派炭の場合、塩基性物質が特に多い。

低温タールの捕集系統を示すと次の通りである。即ち乾留ガスは、(1)乾留室出口のサクシヨンパイプにおけるタール・スプレーによる洗滌冷却、(2)ガス主管による空気冷却、(3)タイゼン式タール分離器によるガスの高速度回転とタールスプレーによる洗滌、(4)多管式水冷却器による冷却、(5)ガス送出用ブロワーによるガスの高速度回転、(6)多管式水冷却器による冷却、(7)重油吸収塔における軽油分の捕集（重油に吸収された軽油はイービング式軽



第41図 低温タール捕集系統

1) 大山剛吉、宇部炭の性状・ガス化と燃焼 (1952) コロナ社

油回収装置の蒸留塔で水蒸気駆出を行い、重油は洗滌塔へ循環させる)(第41図参照)ガス中の塩基性油は次の工程であるサイロツクス脱硫操作の障害となるので稀硫酸循環洗滌塔で洗いガス中の塩基性物質を除いている。第41図に低温タール捕集系統を示した。

各捕集箇所における凝縮物分布量を第11表に示した。

第11表 凝縮物捕集箇所と分布量

捕集箇所	豎型炉上タールボツクス	タイゼン前シールポット	予冷器	タイゼン分離器	冷却器	ブローア	総量16.9.1日間生成量
凝縮物総量 (m ³)	38.400	34.848	33.898	4.536	98.000	8.560	219.242m ³
全上%	17.6	15.9	15.4	2.1	44.6	3.9	100.0%
ガス液 (m ³)	26.880	9.178	25.245	0.907	92.120	6.334	162.204m ³
全上%	16.6	6.0	15.6	0.5	56.2	3.9	100.0%
タール及軽油 (m ³)	(タール) 11.520	(タール) 25.130	(タール) 8.653	(タール) 3.629	(軽油) 5.880	(軽油) 2.226	57.083m ³
全上%	20.2	44.2	15.1	6.4	10.2	3.9	100.0%

6-1-2 低温タール留分の取量と性状

宇部炭(灰分15%)1tから乾留ガス550~600Nm³、低温タール8.5~9.0%を生成する。宇部炭は灰分が多いが、固定炭素に比べて揮発分が多いので、低温タールの生成量が比較的多い。

粗タールの性状

豎型炉低温タールの性状は正確には常に一定でないが、試験結果の一例を次に示した。

比重 (15°C)	1.040
遊離炭素	2.0%
比粘度(エグラー)(50°C).....	3.12
引火点	110°C
発熱量	9500cal/kg
パラフィン	12.8%
酸性油	30.0%
硫黄分	0.56%

蒸 留 試 験

温 度 (°C)	(%)
～ 170	1
170 ～ 230	11
230 ～ 270	20
270 ～ 360	46
ピ ッ チ 及 び 損 失	22

粗ガス軽油の性状の 1 例

比 重 (d 20/4) 0.825

屈 折 率 n_{20/D} 1.461

蒸 留 試 験

初 留 69°C

乾 点 253°C

温 度 (°C)	留 出 量 (%)
114	15
137	35
156	55
181	75
245	95

組 成

中 性 油 93.5%

酸 性 油 4.5%

塩 基 性 油 0.6%

損 失 1.4%

ガス液の性状の 1 例

一般に石炭乾留によつて生成するガス液は原料炭水分に起因するものであるが、竪型炉では原料炭に対し50%内外の水蒸気を送入するので多量のガス液を凝縮するのが特徴であり、原料炭に対して約30%に達することもある。高温の水蒸気に抽出されて石炭中のある物質がガス液に混入するという考え方もある。ガス液の組成は主としてアンモニア、フェノール類、シアン化合物である。ガス液中の全アンモニアに対する遊離アンモニアの量はかなり多い。

各留分の性状

留分	水分	～170°C留分 (軽油分)	170～230°C留分 (中油分)	230～270°C留分 (重油分)	270～350°C留分 (含蠟油分)	全留出
1. タールに対する 留出 (%)	1.9	0.79	9.58	19.3	45.4	77
2. 各留分の組成 比 重	—	—	0.972 (23°C)	0.981 (23°C)	パラフィン抜き 重油について	
酸性油 (%)		38.6	33.2	32.8	24.0	
塩基性油 (%)		2.6	3.2	1.8	0.5	
中性油 (%)		58.8	60.2	62.8	72	
硫黄分 (%)			0.532	0.493		

酸性油の性状

前記のように、低温タール各留分は酸性油を20～35%含んでいる。タール蒸留工場で得られる酸性油を分離精製し精留試験を行つた結果、酸性油中には200～220°C留分が最も多い。分離したクレゾール酸はフェノール、オルトメタパラクレゾール、キシレノール類を含み、高沸点タール酸には一価フェノールの他にブレンツカテキンと共に多価フェノール類、ナフテン酸類、テルペン類、塩基性物質を含むと推定されている。酸性油170～290°C留分を組成別に示すと次の通りである。

留分	(%)
～191°C留分 (フェノール)	1～2
191～203°C留分 (クレゾール類)	20～23
203～227°C留分 (キシレノール類)	24～36
227°C～ (高沸点タール酸類)	44～41

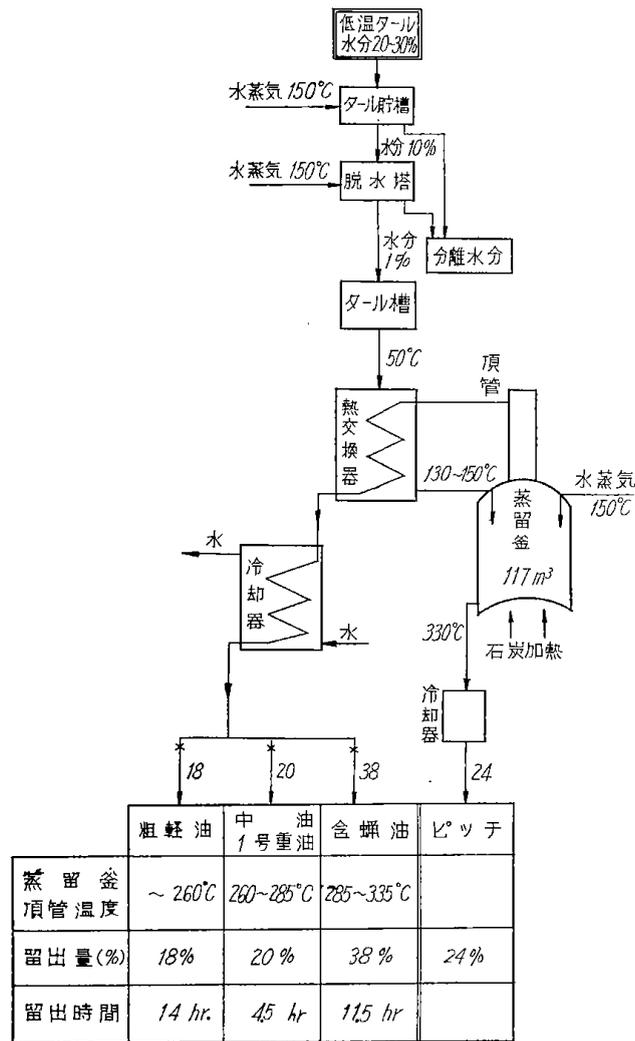
6-1-3 低温タールの処理工程

宇部興産は堅堅炉から産出する低温タール(40～50 t/日)を次の工程で処理した。

1) 低温タールの蒸留

第42図に示すように低温タールを脱水塔において水蒸気で加温して水分を分離し、蒸留釜で石炭燃焼により蒸留し、頂管温度により留出物を粗軽油、中油、含蠟油に分け、釜残ピッチを排出する。

最終製品の市況に応じて留出区劃温度を変える、ポットスチルであるから精留はできないが、腐蝕による補修は比較的簡単であつた。



第42図 低温タール蒸留系統図

すでに述べた通り 縦型炉低温タールの性状は 正確には常に一定でなく、処理工程は 製品需要、制定規格等に応じて変更があるので同一ではない。従つて処理生成物の性状も時期によつて若干の差異がある。次にその1例を示した。

1. 低温タールの蒸留生成物

生成物の性状	粗 軽 油 (中 間 品)	中 (1 号 重 油) (製 品)	含 蠟 油 (中 間 品)	ピ ッ チ (製 品)
蒸留釜の頂管温度	~260°C	260~285	285~335°C	釜 残 物
留 出 量	18%	20%	38%	24%
比 重 (15°C)	0.87~0.89	0.97~0.98	0.98~0.99	1.11~1.12
中 性 油 (%)	54	58	70	—
酸 性 油 (%)	44	40	28	—
塩 基 性 油 (%)	2	2	2	—

2. 中油(1号重油、クレオソート油1号)

試料(昭12)	試料(昭13.8.) (脱酸したもの)	試料(昭14.7.脱酸したもの)	低乾クレオソート油1号 (昭23年制定規格)
蒸留試験	比重(15°C) 0.915	比重(15°C) 0.902	比重 1.00以下
	蒸留試験	蒸留試験	蒸留試験
初留 180°C	初留 150°C	初留 171°C	235°C迄に25%以下
10% 215	~180°C 3.0%	15% 212	235~315°C間に40%以上
50% 250	~200 11.0	35% 240	315°C迄に55%以上
85% 300	~240 45.0	55% 261	
90% 320	~280 75.5	75% 283	エンゲラー比粘度 40/20
引火点 61°C	~330 92.0	95% 357	2.0以下
粘度 35Sec	引火点 83°C	360°C迄留出 96%	ベンゾール不溶分
凝固点 -15°C	粘度(50°C) 30Sec	97%	0.6以下
硫黄 0.8%	凝固点 -23°C		凝固点 15°C以下
	硫黄 0.86		
	酸性油 1.5%		
	組成		
	不飽和炭化水素...24.4%		
	芳香族炭化水素...46.5%		
	パラフィン及ナフテン系炭化水素...28.9%		

3. 粗 軽 油

試料(昭17.3)	試料(昭22.11)
比重 0.964	比重 0.936
蒸留試験	蒸留試験
初留 160°C	初留 173°C
10% 198	10% 194
20 210	20 201
30 219	30 203
40 226	40 212
50 234	50 219
60 242	60 229
70 251	70 238
80 268	80 255
90 294	90 287
酸性油 46%	95 312
塩基性油 2.5%	酸性油 44%
	塩基性油 2%

4. 含 蠟 油

試 料 (昭16)	試 料 (昭19.1)
蒸留試験	
初 留 236°C	比 重 0.982
10% 279	
20% 298	10% 298°C
30% 314	20% 314
40% 336	30% 327
50% 350	40% 338
55% 360	50% 349
パラフィン含量 (0°C) 25~30%	55% 356
硫 黄 分 1.0%	

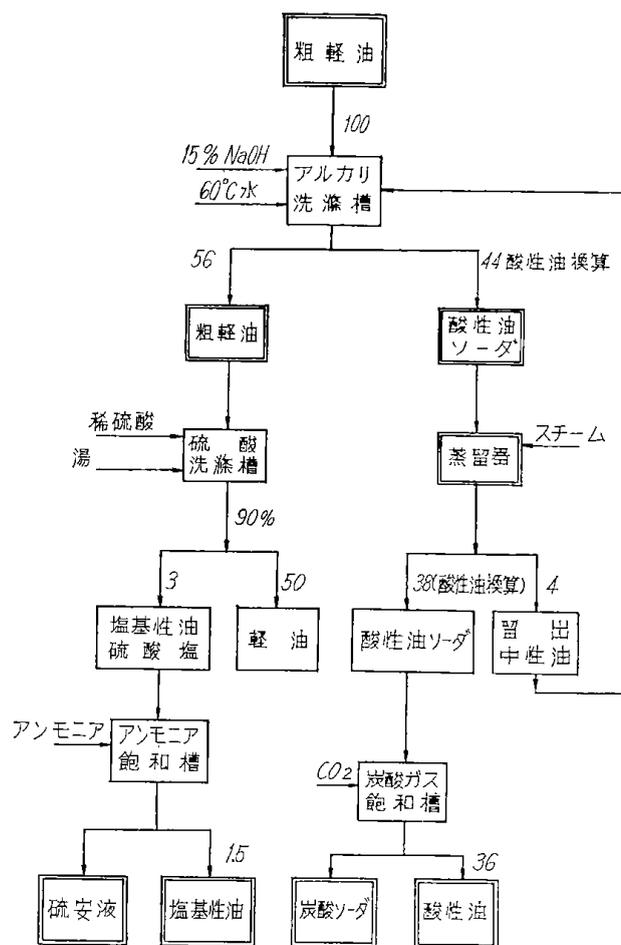
5. ピ ッ チ

試 料 (昭12)	試 料 (昭21.9)
比 重 1.11	1.11
融 点 (球環法) 80°C	86
揮 発 分 80%	78.31
灰 分 0.1%	0.56
固 定 炭 素 19%	20.25
遊 離 炭 素 12.5%	22.20
(二硫化炭素不溶分)	
硫 黄 0.45%	
発 熱 量 9540Cal	

2) 粗軽油の処理

粗軽油に苛性ソーダ液を加えて酸性油ソーダと粗軽油に分離する。酸性油ソーダに蒸気を吹込み、混在する中性油を留出させた後、アンモニア合成ガスを高圧水洗して分離した炭酸ガスを吹込み、酸性油と炭酸ソーダ液を分離する。この場合少量の酸性油は炭酸ソーダに溶解して損失となる(第43図)。

酸性油ソーダを分離した粗軽油に稀硫酸を加えて塩基性油を分離した後、湯洗して製品軽油とする。塩基性硫酸塩にアンモニアガスを吹込んで塩基性油と硫酸液を分離する。中性留分はそのまゝ製品(例えば1号重油、クレオソート油1号)とする。粗軽油処理による軽油、酸性油、塩基性油の性状を次の表に示す。



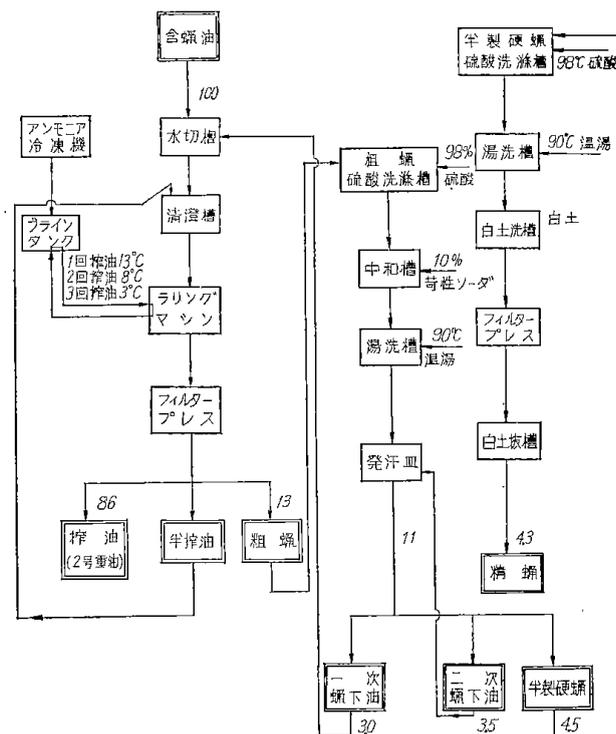
第43図 粗軽油処理系統図

粗軽油処理による軽油、酸性油、塩基性油

試料 (昭 16. 11)		試料 (昭 21. 11)			
軽油 (製品)	酸性油	塩基性油	軽油	酸性油	塩基性油
比重 0.88	比重 1.060	比重 0.98	比重 0.87	比重 1.082	比重 0.970
初留 150°C	180°C 1%	100°C 2.0%	初留 180	210°C 13%	100°C 5.9%
10% 190	195°C 5%	110°C 2.5	210°C 7%	230°C 46	110°C 6.7
50% 240	205°C 39%	120°C 4.5	220°C 15	250°C 62	120°C 6.9
85%	270°C 73%	140°C 5.5	230°C 26	280°C 78	160°C 7.7
		160°C 8.8	240°C 37		170°C 11.5
引火点 56°C		200°C 47.5	250°C 49		180°C 23
凝固点 -45°C		250°C 77.0	260°C 60		190°C 40
硫黄分 0.5%			270°C 70		200°C 55
発熱量 10.500Cal			280°C 79		220°C 76
			290°C 84		240°C 87
			300°C 90		250°C 92

3) 含蠟油の処理

含蠟油をチリングマシンで冷やしフィルタープレスで搾油と粗蠟に分け、搾油は製品（例えば2号重油、クレオソート油2号）とする。粗油は硫酸処理後、苛性ソーダで中和、湯洗して発汗皿で蠟下油と半製硬蠟に分け、蠟下油は再びチリングマシンに戻す。半製硬蠟は濃硫酸処理後、湯洗い、白土処理を行って精蠟とする（第44図参照）。



第44図 含蠟油処理工程図

含蠟油処理による2号重油（又は低乾クレオソート油2号）

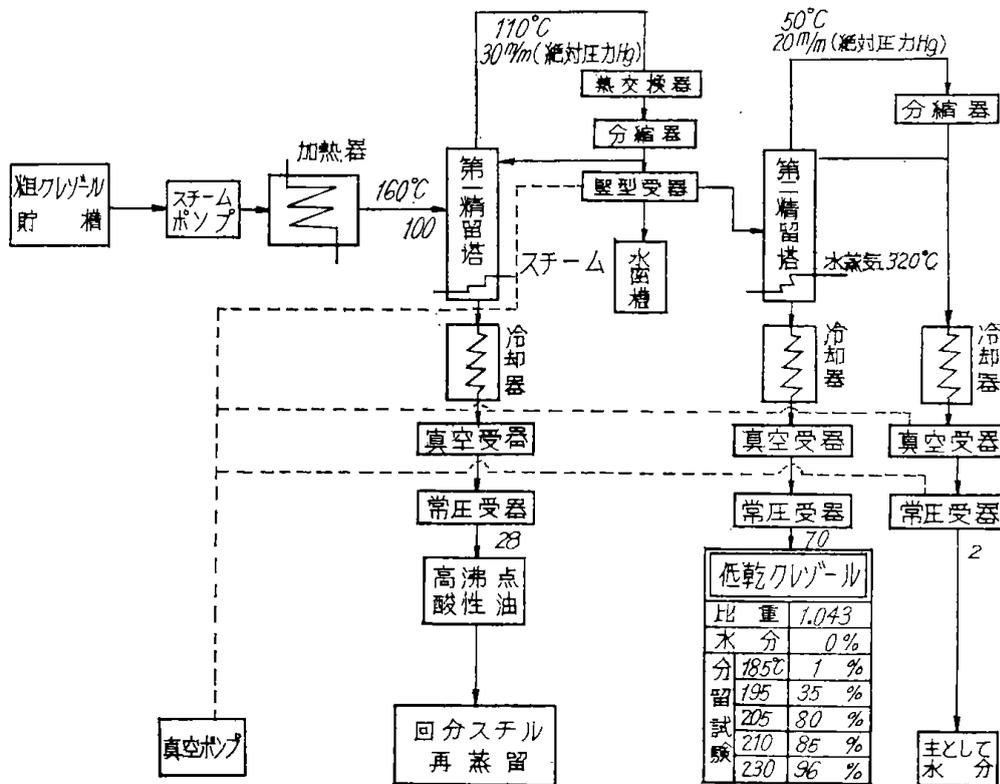
昭 1 3. 8	昭 1 4	昭 1 6	低乾クレオソート油2号 (昭23年制定規格)
重油 (15°C) 0.990	比重(15°C) 0.991 0.998	比重 0.990	比重 1.01以下
初留 170°C	初留 150°C 134°C	初留 162°C	蒸留試験
~240°C 3.5%	15% 274 282	15% 277	250°C迄に10%以下
~260°C 7.7	35% 302 31.0	55% 231	350°C迄に50%以上
~280°C 15.0	55% 330 337	75% 359	
~300°C 25.0	360°C迄		
~320°C 35.5	留出量 75% 72%	引火点 96°C	
~340°C 50.0		粘度 (50°C) 60秒	
~360°C 60.0		凝固点 13°C	
		硫黄 0.78%	
粘度 (50°C) 64Sec		酸性油 33%	
凝固点 11°C		発熱量 9800Cal	
硫黄 0.6			
酸性油 26%			
塩基性油 2%			
パラフィン含量 16%			
発熱量 9620Cal			

パラフィンの性状

融 点 54~55°C

4) 酸性油の処理

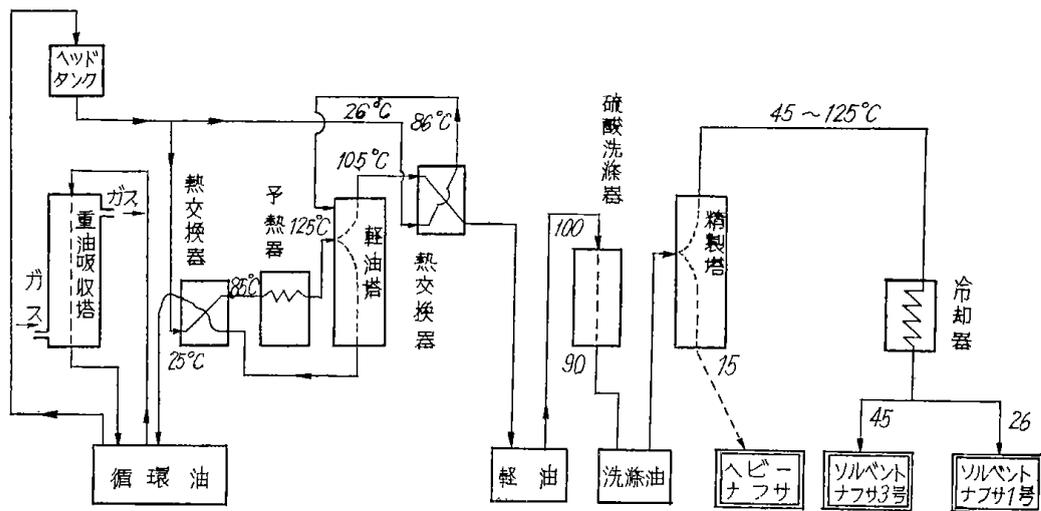
酸性油を回分スチルで蒸留し、水分約13%、粗クレゾール酸 (230°Cまで留出70%) 約40%、高沸点酸性油 (280°Cまで留出90%) 約18%と釜残の酸性油ピッチ約29%に分別する。粗クレゾールを第1精留塔及び第2精留塔で減圧蒸留し、高沸点酸性油及び低乾クレゾールに分留する。この高沸点酸性油は上記回分スチルで再蒸留する (第45図)。



第45図 クレゾール酸減圧蒸留工程図

5) 重油吸収による乾留ガス中の軽質油の処理

重油吸収塔でガス中の軽質油を吸収してから重油を水蒸気加熱の軽油塔に送って軽油を留出させ、塔底重油を再び吹込用として循環させる (第46図)。軽油は硫酸洗滌後、精留して第1留出油 (ソルベントナフサ1号) 第2留出油 (ソルベントナフサ2号) 及び塔底油ヘビーナフサに分別する。



第46図 重油吸収によるガス中の軽質油の処理工程図

次の表に重油吸収による各種製品の性状を示した。

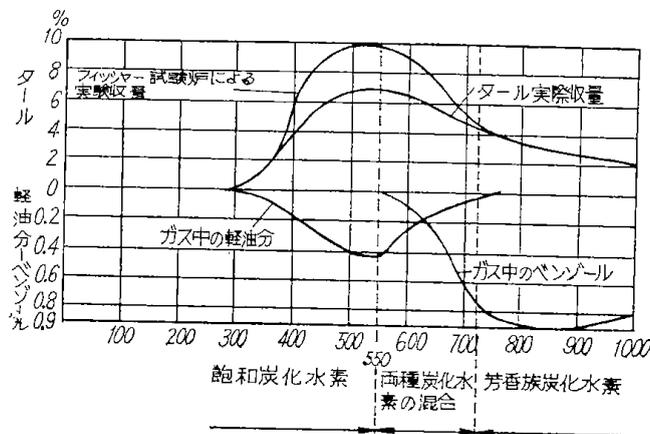
	(第1 留出油) 又はソルベ ントナフサ 1号		(第2 留出油) ソルベントナ フサ3号		(塔底油) ベビーナフ サ	低乾ソルベントナフサ (昭23 制定規格)	
						1 号	3 号
比重 (15°C)	0.732	0.74	0.825		0.923	比重 0.70~0.82	比重 0.80~0.90
蒸留試験					初留 199°C	蒸留試験	
初 留	51°C	45°C	初留 134°C	10%	229°C	100°C迄に30%以上	140°C迄に5%以下
~ 80°	40.5%	50%	~145°C 10%	30%	240	140°C迄に90%以上	200°C迄に90%以上
~100°	73.5	85	~170 50	50%	251	乾点180°C以下	乾点 250°C以下
~120°	88.5	—	~200 90	70%	267		
乾 点	138°C	129°C	乾点 231°C	90%	310		
	硫黄 0.6%			95%	327		
組 成							
不飽和炭化水素	24.2%	15%	16.4%				
芳香族 "	25.3%	28%	37.5%				
ナフテン	10.2%	13%	11.4%				
パラフィン	40.3%	44%	34.7%				
	(昭13)	(昭12)					

6-1-4 低温タール及び生成物の炭化水素組成と研究上の問題点

すでに述べたように、堅型炉低温タール及びその生成物の炭化水素組成は不飽和炭化水素が多く、パラフィン及びナフテン系炭化水素の他に芳香族炭化水素が混在している。

飽和炭化水素（パラフィン系とナフテン系炭化水素）に対する芳香族炭化水素の割合は

乾留温度が高い程芳香族が増える。第47図は揮発分27%の試料炭について Koppers 社が行った試験結果である。



第47図 乾留温度と低温タール収量及び組成との関係

図によつて明らかな如く乾留温度500~720°Cでは飽和炭化水素と芳香族炭化水素が特に混在している。竪型炉の低温タールは不飽和炭化水素が多いのでその処理には特に注意が必要であるといわれている。以上述べた低温タルの処理法はまだ完全でなくこれを改良するため研究上の問題点が残されている。これをあげると次の通りである。

- 1) 低温タルの蒸留を精留方式にすること。
- 2) 低温タル中には不飽和炭化水素が多いこと。
- 3) 含蠟油のパラフィン結晶をろ過しやすくすること。
- 4) パラフィンの脱色。
- 5) 硫黄分、塩基性油による悪臭の除去。
- 6) ピッチの再処理。
- 7) 酸性油の処理。

6-1-5 総括

竪型炉から副生する低温タール1日40~50tの工業的処理を昭和10年以来実施して来た。低温タールを蒸留釜で蒸留し、粗軽油、中油、含蠟油、ピッチに分け、中油はそのまゝ又は酸性油の一部を分離して製品(1号重油又はクレオソート油1号)とし、粗軽油と軽油を分離し、更に軽油中の塩基性油を分離する。

酸性油は蒸留釜で粗クレゾール酸類、高沸点酸性油、ピッチに分け、粗クレゾールは更に減圧蒸留して低乾クレゾールと高沸点酸性油に分ける。

重油吸収によるガス中の軽質油は、軽油塔で軽油を駆出し、軽油は硫酸処理後精留塔で留出油（ソルベントナフサ）及びベビーナフサに分別する。

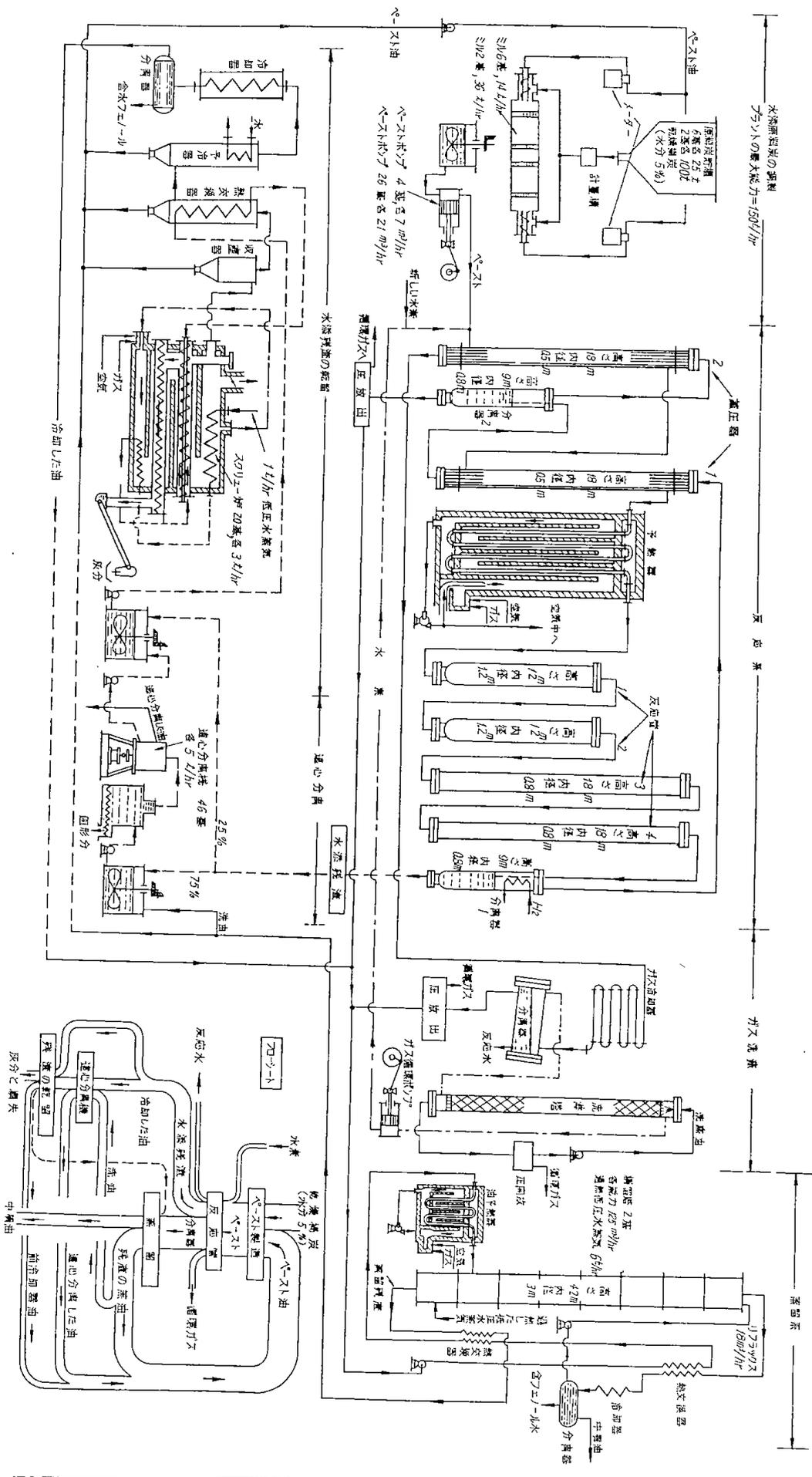
以上の処理工程は諸外国の例に比して明かなように極めて不完全なもので、工業的実施上研究課題が多く残されている。

工業技術院 北海道工業開発試験所

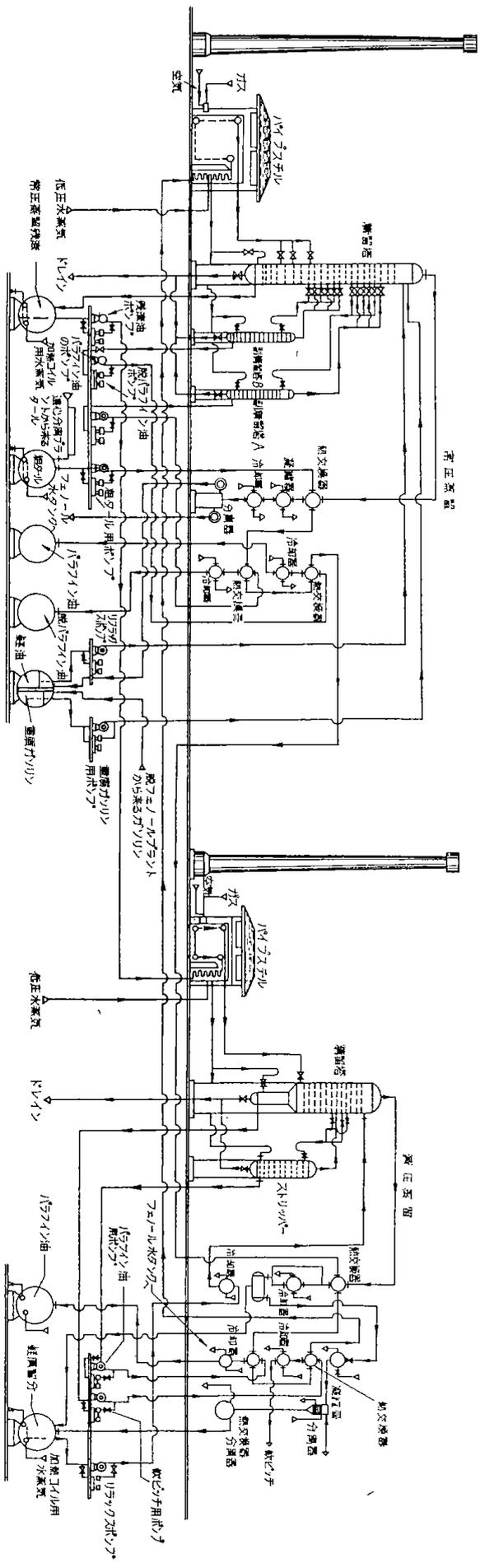
札幌市東月寒41番地の2
電話 (5) 2 9 4 2 ~ 3

東京分室

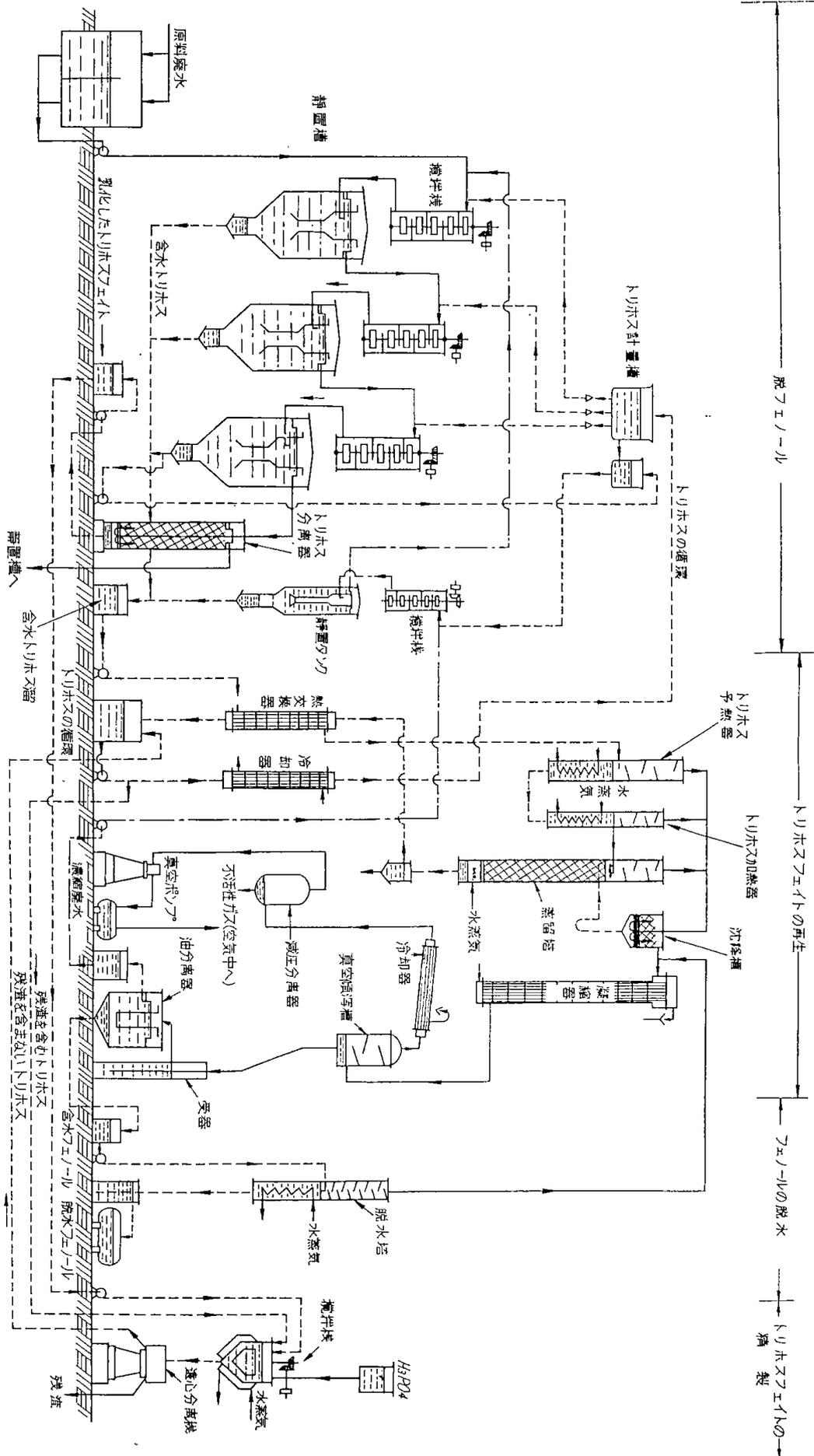
東京都千代田区霞ヶ関3の1
通商産業省工業技術院業務課内
電話 (81) 4441 ~ 89 内線983番



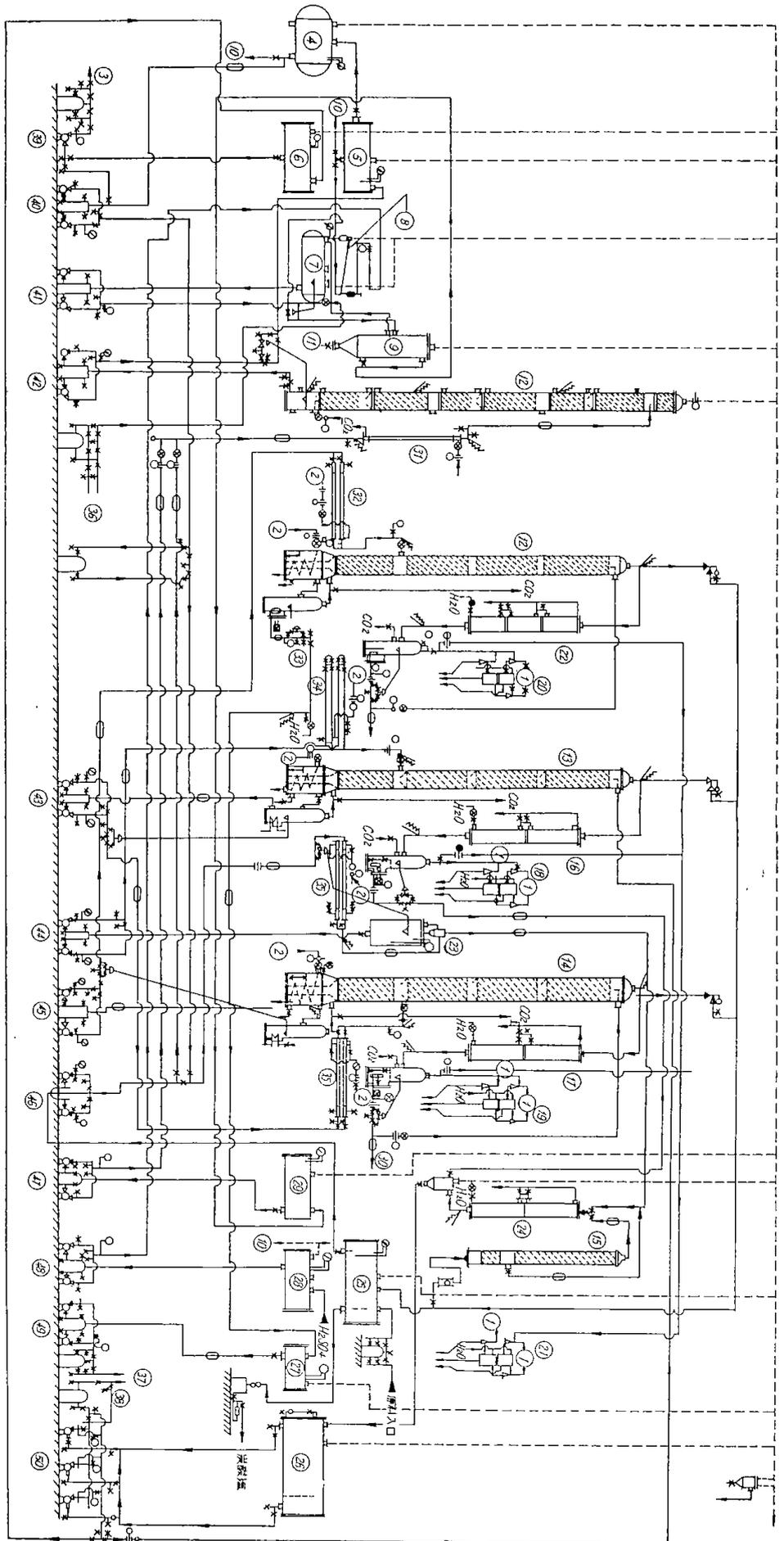
第12図 Leuna水蒸工場系統図



第17図 ケーブルの管圧蒸留と減圧蒸留系統図 (A. G. Sächsische Werke, Espenhain.)



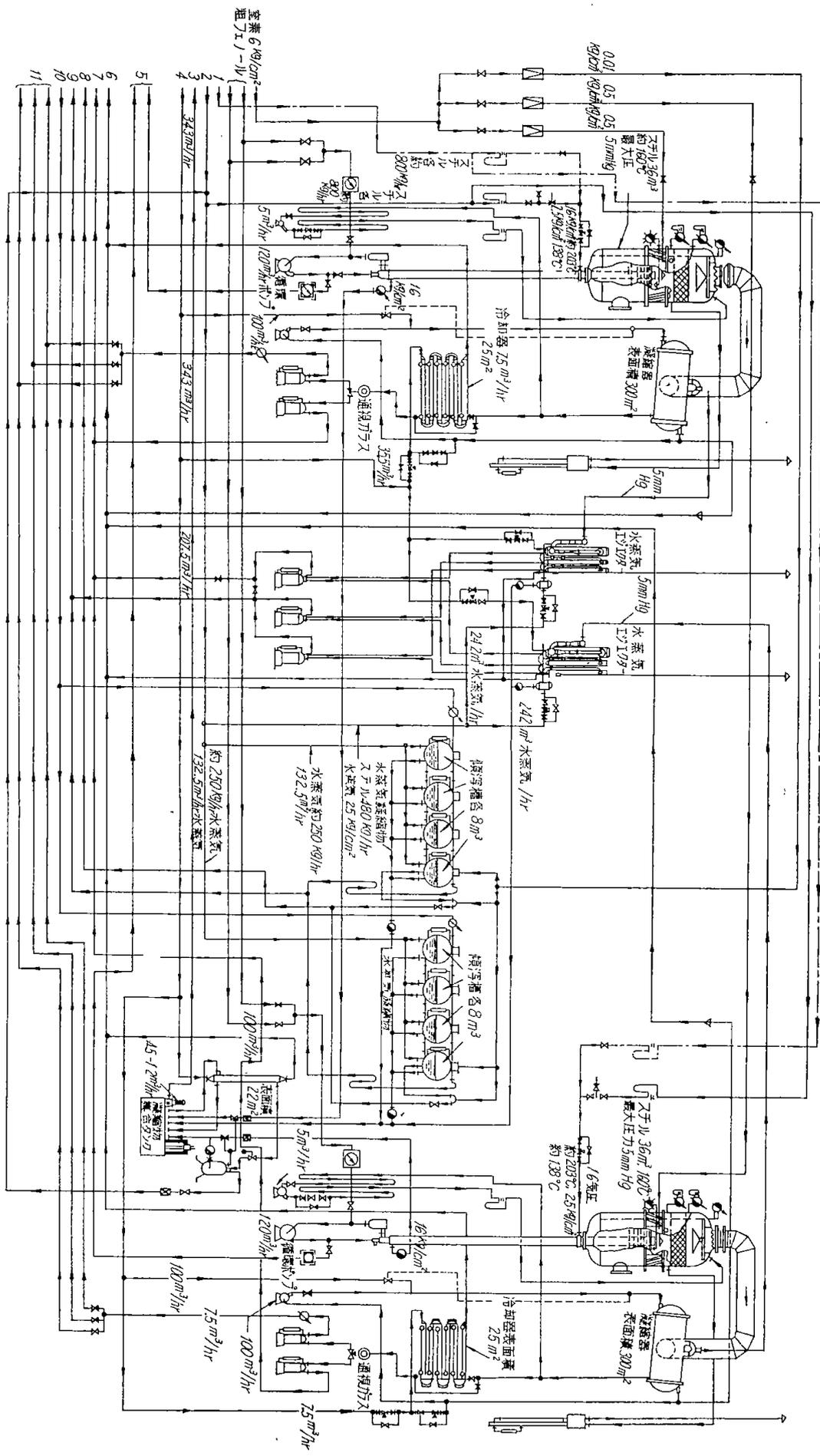
第27図 トリクレゾルホスエイトによる廃水の脱フェニール (L. G. Farbenindustrie A. G., Merseburg-Leuna.)



..... 運 送 管
 ④ 圧 力 計
 ⑤ 差 圧 計
 ⑥ サイロガラス
 ⑦ 抵抗温度計
 ⑧ 指示計器
 ⑨ 安全弁
 ⑩ オリフィス
 ⑪ 蒸気ポンプ
 ⑫ 蒸気ポンプ
 ⑬ 蒸気ポンプ
 ⑭ 蒸気ポンプ
 ⑮ 蒸気ポンプ
 ⑯ 蒸気ポンプ
 ⑰ 蒸気ポンプ
 ⑱ 蒸気ポンプ
 ⑲ 蒸気ポンプ
 ⑳ 蒸気ポンプ
 ㉑ 蒸気ポンプ
 ㉒ 蒸気ポンプ
 ㉓ 蒸気ポンプ
 ㉔ 蒸気ポンプ
 ㉕ 蒸気ポンプ
 ㉖ 蒸気ポンプ
 ㉗ 蒸気ポンプ
 ㉘ 蒸気ポンプ
 ㉙ 蒸気ポンプ
 ㉚ 蒸気ポンプ
 ㉛ 蒸気ポンプ
 ㉜ 蒸気ポンプ
 ㉝ 蒸気ポンプ
 ㉞ 蒸気ポンプ
 ㉟ 蒸気ポンプ
 ㊱ 蒸気ポンプ
 ㊲ 蒸気ポンプ
 ㊳ 蒸気ポンプ
 ㊴ 蒸気ポンプ
 ㊵ 蒸気ポンプ
 ㊶ 蒸気ポンプ
 ㊷ 蒸気ポンプ
 ㊸ 蒸気ポンプ
 ㊹ 蒸気ポンプ
 ㊺ 蒸気ポンプ
 ㊻ 蒸気ポンプ
 ㊼ 蒸気ポンプ
 ㊽ 蒸気ポンプ
 ㊾ 蒸気ポンプ
 ㊿ 蒸気ポンプ

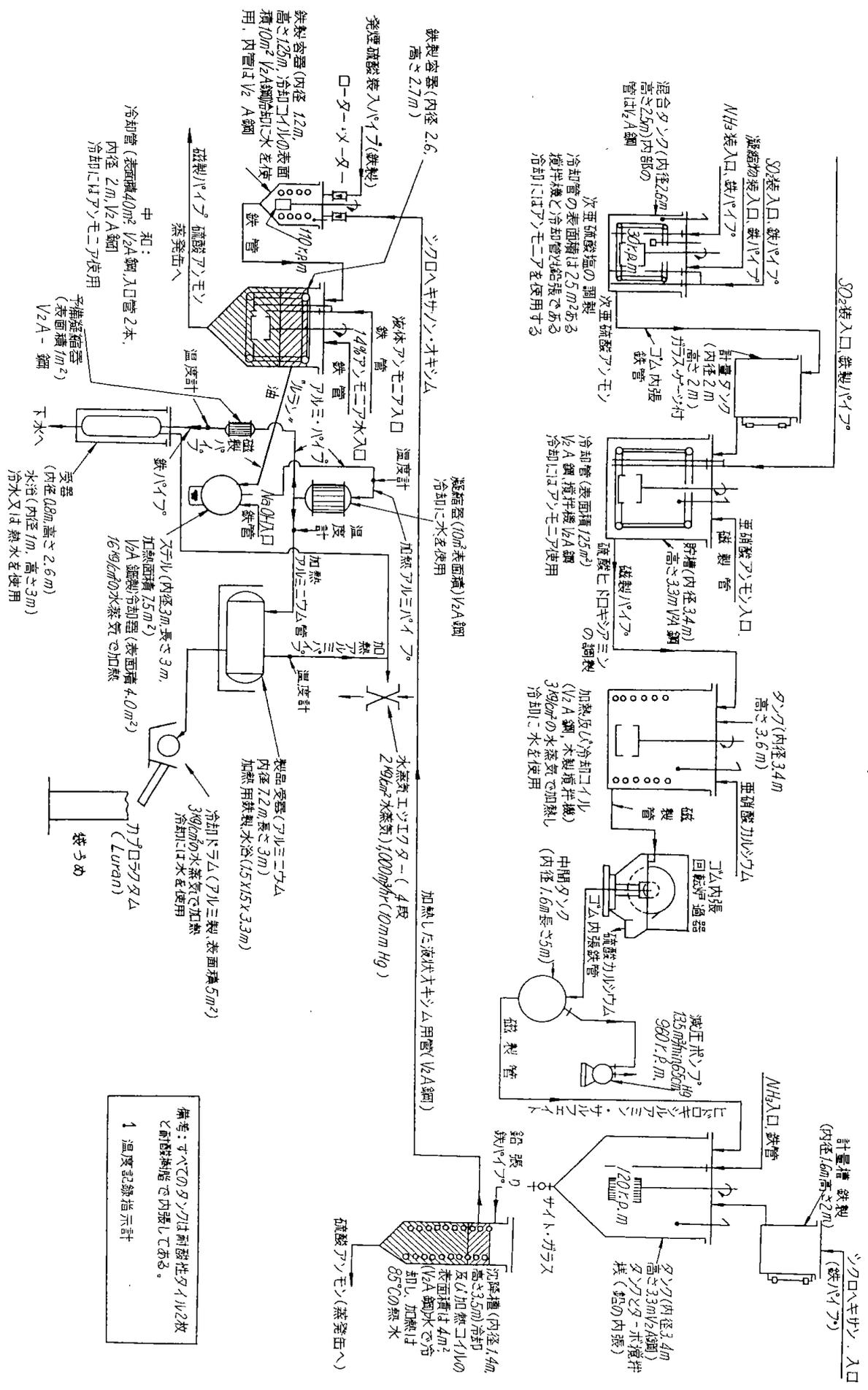
- ① 水 蒸 気
- ② 蒸 圧 水 蒸 気
- ③ タンク 兼 入
- ④ フェニール (約 50 m³)
- ⑤ 分 離 器 (約 25 m³)
- ⑥ 製品タンク (約 25 m³)
- ⑦ ガス吸タンク (約 18 m³)
- ⑧ 混合パイプ (長さ約 5 m)
- ⑨ 特 種 蒸 氣 (約 22 m³)
- ⑩ 下 水 へ
- ⑪ スラット
- ⑫ 炭酸ガスを脱炭素 (内径 7 m)
- ⑬ 3号精製塔 (内径 8 m)
- ⑭ 2号精製塔 (内径 8 m)
- ⑮ 6号精製塔
- ⑯ 濃縮器1号蒸気室 (25 m³)
- ⑰ 濃縮器2号蒸気室 (34 m³)
- ⑱ Wiegand エンジン 1
- ⑲ Wiegand エンジン 2
- ⑳ Wiegand エンジン 3
- ㉑ Wiegand エンジン 4
- ㉒ 予 熱 器 (表面積 15 m²)
- ㉓ 加 熱 器 2 号 (表面積 8.5 m²)
- ㉔ 加 熱 器 3 号 (表面積 3.4 m²)
- ㉕ 加 熱 器 4 号 (表面積 5.15 m²)
- ㉖ 加 熱 器 5 号 (表面積 5.15 m²)
- ㉗ 加 熱 器 6 号 (表面積 5.15 m²)
- ㉘ 加 熱 器 7 号 (表面積 5.15 m²)
- ㉙ 加 熱 器 8 号 (表面積 5.15 m²)
- ㉚ 加 熱 器 9 号 (表面積 5.15 m²)
- ㉛ 加 熱 器 10 号 (表面積 5.15 m²)
- ㉜ 加 熱 器 11 号 (表面積 5.15 m²)
- ㉝ 加 熱 器 12 号 (表面積 5.15 m²)
- ㉞ 加 熱 器 13 号 (表面積 5.15 m²)
- ㉟ 加 熱 器 14 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊱ 加 熱 器 15 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊲ 加 熱 器 16 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊳ 加 熱 器 17 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊴ 加 熱 器 18 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊵ 加 熱 器 19 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊶ 加 熱 器 20 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊷ 加 熱 器 21 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊸ 加 熱 器 22 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊹ 加 熱 器 23 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊺ 加 熱 器 24 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊻ 加 熱 器 25 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊼ 加 熱 器 26 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊽ 加 熱 器 27 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊾ 加 熱 器 28 号 (表面積 5.15 m²)
- ㊿ 加 熱 器 29 号 (表面積 5.15 m²)

第 32 図 Launa 工場のターナル後前蒸留系統図 (I. G. Farbenindustrie, Merseburg)



1. 高圧水蒸気 16 kg/cm²
2. 低圧水蒸気 2.5 kg/cm²
3. 水蒸気凝縮物(ボイラ室へ)
4. 冷却水 5 kg/cm²
5. 残 渣
6. 冷却水
7. フェノール水 (貯槽へ)
8. 粗フェノール (貯槽へ)
9. 精溜槽からの水
10. 貯槽から来るフェノール水
11. 凝縮した製品 (貯槽へ)

第33図 ターニル酸の精製留系統図 (Leuna, I. G. Farbenindustrie, Merseburg.)



備考：すべてのタンクは耐酸性タール2枚と耐酸鉄板で内張してある。
 1 温度記録指示計

第38図 シクロヘキサノン・オキシムとカプロラクタムの製造工程図 (Leuna, I. G. Farbenindustrie, Merseburg.)