

低温タール酸性油の利用研究

石井 義 郎*

山下 雄 也**

本 柳 忠 義***

西山 美 喜 子****

1. は じ め

この研究は昭和 25 年 9 月～26 年 2 月宇部興産株式会社宇部窒素工場からの委託研究、昭和 26 年度科学研究費による研究である。宇部窒素工場では昭和 9 年以来宇部炭の低温乾溜を実施しているが、得られるタール中の酸性油は含有するフェノール、クレゾールはともかくとして、より高沸点の酸性油はほとんど見るべき用途がない。この低温タール高沸点酸性油はその成分が明かでないこともこれまで適当な用途を得なかつた一因である。

宇部炭は灰分多く (14% 前後) フミン質の多い不粘結炭で、これを 500～600°C で乾溜すると 1 トンの石炭から直立炉ガス 550 m³、低温タール 8～9% が得られる。この低温タールを 15% 苛性ソーダで洗い、中性油を分離した後アルカリ溶液に炭酸ガスを吹込むとフェノール油がタールから計算して 30～40% 得られる。この酸性油は常圧蒸溜で分けるとフェノール部分 C₆H₅ OH (沸点～191°C) 1～2%、クレゾール部分 C₆H₄ (OH)(CH₃) (沸点 191～203°C) 20～23%、キシレノール部分 C₆H₃ (OH)(CH₃)₂ (沸点 203～227°C) 24～36%、高沸点酸性油部分 (沸点 227°C 以上) 44～41% にわかれる。

われわれは主としてキシレノールを含む高沸点酸性油 (低温タール酸性油の 7～8 割を占める部分) について以下に述べるように、成分検索研究、表面活性剤、酸化防止剤の試製およびビニル重合体の合成などの諸実験を試みた。

2. 成分検索研究

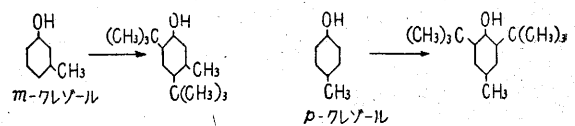
石炭の高温乾溜 (1,000°C 前後) により得られるタール中の酸性成分についてはこれまで多数の研究があり、O. Krub. r らの精細な研究などから 50 個に近い成分が確認されている。複雑な組成の酸性油の成分研究はまず精密分溜により 100 以上の溜分に分ち、各溜分の分子量、ブロム化物、クロル酢酸との反応生成物、或は硝化、スルホン化速度の差異、シウ酸、尿素などとの錯化合物の性状の差異などを利用して分離確認に努力するのが常套手段である。これは非常に大きな労働量と細密な実験技術を要する攻撃法で、高温タール酸性油の成分は多年のタール化学者の努力によつて漸く明かになつてきた

ばかりである。石炭の低温乾溜方式は、英独でも採用されているが、その酸性油成分の検索研究は極く僅かしか発表されていないし、宇部興産においても同社内の研究により数個の化合物が確認されたに留る現状である。

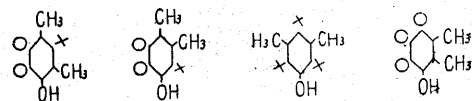
われわれはこの困難な問題である低温タール酸性成分の検索研究に全力を傾けることは避けて、3 節以下に述べる利用研究の一助に、2 つの観点から成分研究について接近を試み何等かの知見を得ようとしたものである。

その一つはフェノール類の 3 級ブチル化による分離法で、他はフェノール類からシクロヘキサノール誘導体に変えその脱水後過マンガン酸カリ酸化を試み得られるアジピン酸誘導体の確認により成分を推定しようとする試みである。

フェノール類の 3 級ブチル化による分離の試みは D. R. Stevens¹⁾ がクレゾール異性体の分離に応用した方法で、クレゾールの 3 種の異性体の沸点は 20 mm にて *o*-90.0°C、*m*- および *p*-101°C で、オルソ体は蒸溜により容易に分離できるが、メタ体とパラ体は沸点が同じで蒸溜により分離できない、しかし硫酸を触媒としてイソリブチレンを作用させると、*p*-からは 147°C (20 mm)、*m*-からは 167°C (20 mm) のジ 3 級ブチル化物が得られ、蒸溜による分離が可能となることを利用したもので



ある。得られたブチル化物は硫酸と共に加熱することにより簡単にもとのフェノールに復する。一方この 3 級ブチル基の導入については Stevens 以前にも数個の報告があり、CH₃ 基と OH 基との間の位置、2 個の CH₃ 基にはさまれた位置には入らないことが見出されている (例次の式において○印はブチル基導入可能、×印不可能)



そこでキシレノール溜分に 3 級ブチル化を試みると、得られる生成物の分溜により分離が可能と想像される。まず Stevens と同様フェノール分に対して 5～10% の濃硫酸を加え 60～70°C でイソブチレンを通じたが予期に反

* 所属・助教 ** 工学院大学助教 *** 雇 **** 元研究生

して反応を見ない(純フェノールについても同じ)ので、ZnCl₂ を触媒としてイソブタノールを用い 183°C に 1 時間反応させると純フェノールから 66% の収率にて融点 96~97°C の *p*-3 級ブチルフェノールが得られるのでこの方法によりキシレノール溜分の多い二号クレゾールの各溜分に本反応を試みた。各溜分 53 g にイソブタノール 30 g, ZnCl₂ 83 g を加え反応させて得られる生成物の量、これを 20 mm にて分溜し 135~160°C の沸点で得られるブチル化物の % を第 1 表に示した。

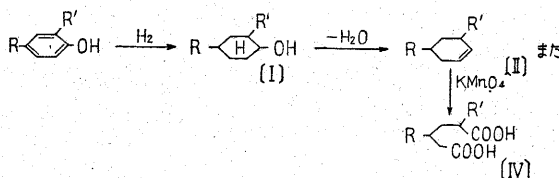
第 1 表から見ると 1~3 の低沸点部分が 25% 前後のブチル化物を得ているのに反し、6, 7 溜分に 40~50% となつていて、われわれの予想と正反対となつた。これらのブチル化物をさらに精査してみたが、硫酸による脱ブチ

第 1 表 二号クレゾールとその 3 級ブチル化物

| 番号 | 原 料 | | ブチル化生成物 | |
|----|---------------|-------|---------|---------------------------|
| | 沸点 °C (20 mm) | 量 (g) | 全 量 (g) | 135~160°C (20 mm) の部分 (%) |
| 1 | 110~113 | 325 | 67 | 23 |
| 2 | 113~115 | 248 | 58 | 29 |
| 3 | 115~118 | 155 | 59 | 24 |
| 4 | 118~120 | 70 | 64 | 41 |
| 5 | 120~125 | 197 | 70 | 29 |
| 6 | 125~130 | 136 | 57 | 41 |
| 7 | 130~135 | 150 | 52 | 50 |
| 8 | 135~140 | 103 | 40 | 21 |
| 9 | 140~145 | 59 | 25 | 42 |

ル化が目的を達せず、このブチル化による酸性油の分離は失敗のままで終ることにした。

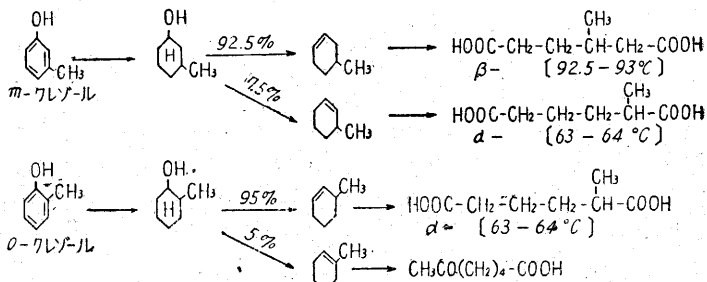
第二の方法は次の反応式に示すように酸性油を水素添



加して I なるシクロヘキサノール誘導体となし、その硫酸による脱水により得られるシクロヘキセン誘導体 (II または III) を KMnO₄ 酸化してアジピン酸誘導体 (IV) または δ -アセトキツソウ酸誘導体 (V) を得てその構造の確認により原料酸性油の成分を推定しようとするものである。

まず既知構造のフェノールについてその変化を追求してみる。*o*-クレゾールを水素添加し、硫酸により脱水(収率 78%) した後蒸溜すると 104~107°C の沸点部分が 95%, 107~110°C が 5% であつた。前溜分の KMnO₄ 酸化生成物(収率 81%) は融点 63~64°C, α -メチルアジピン酸であつて、後溜分はセミカルバゾン(融点

144~145°C) を与えるところから δ -アセチルキツソウ酸から成ることを知る。また *m*-クレゾールからメチルシクロヘキサノールに変え、脱水して得られる環状オレフィン(沸点 100~102°C に 92.5%, 102~104°C に 7.5%, 两部分を酸化すると、前溜分からは融点 92.5~93°C の β -メチルアジピン酸、後溜分からは α -メチルアジピン酸を得る。



この *o*-および *m*-クレゾールについての実験結果から環状アルコールの硫酸による脱水の過程を知り得たので、酸性油 5.3 kg を 20 mm 下に精溜し 100~130°C の沸点範囲を 5°C 範囲に 6 溜分をとり、各溜分に Ni 触媒を加え加圧下に 230~250°C にて水素添加を行つた。6 個の水素添加生成物はそれぞれ 30 mm で分溜を行い、その各溜分について硫酸 5% を加え 150~160°C で蒸溜してシクロヘキセン誘導体を得た。KMnO₄ 酸化はその 10 g をとり KMnO₄ 80 g, 水 750 cc と共に KOH 水溶液(7.5 g を水 160 cc に溶かす)を滴下しながら 70~80°C にて 4 時間行い、硫酸で中和した後濃縮し、まずクロロホルムにて抽出、残渣をメタノールで抽出し、それぞれの抽出物について吟味を行つた。メタノール抽出の場合には置換アジピン酸がジメチルエステルに変化するので抽出後硝酸で分解し遊離酸に戻す。こうして検索した結果の一例をあげる。

原料油中 100~105°C/2) mm の第 1 部分を水素添加して得た生成物中 100~105°C/3) mm の溜分を脱水すると 96~107°C の沸点のシクロヘキセンを得る。その 10 g の酸化生成物をクロロホルムで抽出すると 7.5 g, メタノール抽出物は 3.5 g を得た。前者をクロロホルム・ベンゼン混液(1:3) 20 cc から再結晶すると 1.5 g の融点 93~94.5°C の β -メチルアジピン酸を得、濃液中の 6 g も減圧蒸溜後そのケン化価を求めるとメチルアジピン酸に相当する、また溶剤から再結晶するとやはり融点 93~94°C の物質を得た。メタノール抽出物は酢酸エチルから再結晶させると 2.3 g のアジピン酸(融点 151~152°C) を得る。従つてこの部分はフェノール、*m*-または *p*-クレゾールから成ることがわかる。これと同じ手法でより高い沸点部分について研究を進めて行くと 115~125°C/20 mm の酸性油溜分から誘導される酸化生成物は溶媒による再結晶分離が困難になつてくるのでジメチ

ルアジピン酸の分離が巧くできない。この点については更に研究を進める必要があるが、低沸点溜分については本法によりフェノール、*o*-クレゾールおよび *m*-, *p*-混合クレゾール含量が推定可能である。

なお参考までに既知フェノールの沸点をあげる。

第2表 フェノール類の沸点

| 化合物 | 沸点 (760 mm) | 沸点 (20 mm) |
|---------------------|----------------|---------------|
| フェノール | 181.2 | 85.0 |
| <i>o</i> -クレゾール | 190.5 | 90.0 |
| <i>m</i> -クレゾール | 202.2 | 101.0 |
| <i>p</i> -クレゾール | 202.1 | 101.0 |
| 2,4-キシレノール | 211.5 | 105.0 |
| 2,5-キシレノール | 211.5 | 105.0 |
| 2,6-キシレノール | 212.0 | — |
| 2,3-キシレノール | 218.0 | 112.0 |
| 3,5-キシレノール | 219.5 | 117.0 |
| 3,4-キシレノール | 225.0 | 122.0 |
| <i>o</i> -エチルフェノール | 207.5 | 101.5 |
| <i>m</i> -エチルフェノール | 214.0 | 114.5 |
| <i>p</i> -エチルフェノール | 219.5 | 115.0 |
| 2,4,6-トリメチルフェノール | 219.5 | — |
| 2,4,6-トリメチルフェノール | 232 | — |
| 2,3,5-トリメチルフェノール | 233 | — |
| 3,4,5-トリメチルフェノール | 248 | — |
| 3-メチル-5-エチルフェノール | 234.5 | — |
| 2,3,5,6-テトラメチルフェノール | 248 | — |
| カテコール | 245 | — |
| イソホモカテコール | 239 | — |
| <i>o</i> -フェニルフェノール | 275 | — |
| レジルシン | 276.5 | — |
| ジメチルカテコール | 253 | — |

3. 表面活性剤の合成

フェノールを使用する表面活性剤としてはすでに外国で商品化されているものがあり、まず硫酸エステルソーダ塩の形式のものには、

Areskap 100 (モンサント社, 原料モノブチルフェニルフェノール), Areskleve 400 (同上ジスルホン酸ソーダ), Beaconol M (Beacon 社, モノエチルフェノール硫酸エステルカリ塩, 外にアンモニウム塩, グアニジン塩あり) 以上いずれも浸潤剤。

非イオン活性剤としてエチレンオキシドと縮合させたものには、

Lissapol N (ICI 社, 原料アルキルフェノール),

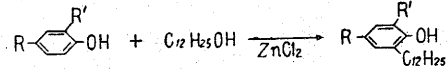
Glim (Babbitt 社), 以上いずれも液状。

Igepal B (独 IG 社, 縮合物の硫酸エステル) 織物用,

Peragal, Diazopon (いずれも染色助剤) Emulphor (乳化剤) などがある。われわれも酸性油を原料としてこの

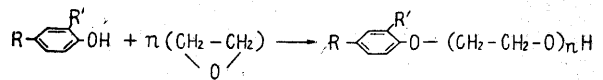
両形式の表面活性剤を合成しその性質を研究した。その詳細は別報²⁾にゆかりここには略述にとどめる。

まず硫酸エステルソーダ塩の製造は、上述二号クレゾールのキシレノール溜分 (沸点 116~120°C/20 mm) に ZnCl₂ を触媒としてラウリルアルコールを作用させ次式



によりドデシルキシレノールを得、その硫酸化の条件を調べ、これをソーダ塩に変え、1% および 0.1% 水溶液の表面張力を求めた。その結果モンサント社のソープレスソープが 0.1% 水溶液で 29.6 dyne/cm (15°C, 水は 73.5) を示すのに対し、得られた硫酸エステルソーダ塩は 30~36 dyne/cm の数値が得られ、まず以て優良な表面活性剤と見做されることを認めた。

次に酸性油各溜分 (沸点 20 mm にて 100~130°C の間を6部分にわけ) にアルカリ触媒を加えエチレンオキシドを吹込み、エチレンオキシドが 8 モル又は 15 モル縮合した物質を製造し、その表面張力、白燈油に対する界面張力を求めた。これらの製品はいずれも起泡力を有



しない。表面張力は 0.5% 水溶液において 40~50 dyne/cm の値を示し、ラウリルアルコールのポリエチレンコールエーテルの 30 dyne/cm に比較してやや不成績である。

そこで酸性油各溜分をラウリルアルコールによりアルキル化した後、エチレンオキシドと反応させ 8 モルおよび 15 モル附加物を試製した。その 0.5% 水溶液の表面張力、界面張力および Stiepel の方法による起泡力試

第3表 ドデシルフェノールのポリエチレングリコールエーテル

| 番号 | 原料酸性油の沸点 °C(20 mm) | 附加エチレンオキシド モル数 | 起泡液の 比容 | 表面張力 dyne/cm | 界面張力 dyne/cm |
|----|-----------------------|-------------------|------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 100~105 | 8.3 | 21 | 40.5 | 13.4 |
| | | 15.6 | 17.7 | 40.5 | 4.9 |
| 2 | 105~109 | 8 | 5.2 | 41.1 | — |
| | | 15.3 | 8.8 | 42.9 | 4.8 |
| 3 | 112~115 | 8.5 | 19.8 | 38.8 | 6.2 |
| | | 15 | 17.7 | 39.4 | 5.4 |
| 4 | 117~120 | 8 | 26 | 40.5 | 6.0 |
| | | 15 | 14.3 | 40.5 | 5.2 |
| 5 | 120~125 | 8 | 34.3 | 39.6 | — |
| | | 15.5 | 11 | 43.3 | 5.2 |
| 6 | 125~130 | 8.3 | 16 | 41.1 | 6.5 |
| | | 15 | 16 | 43.6 | 5.0 |
| | 純フェノール | 8 | 11 | 33 | 4.4 |
| | | 15 | 14.6 | 38 | 4.6 |

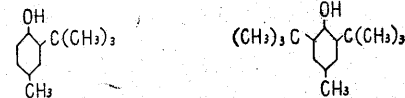
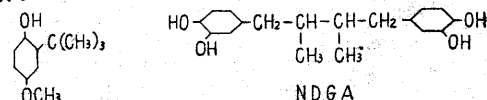
験の結果を第 3 表に示した。

第 3 表から番号 1, 2 溜分はドデシル化によりエチレンオキシド縮合物の表面張力が 10 dyne 以上低下するが番号 4~6 溜分はドデシル化はそのエチレンオキシド縮合物の表面張力はあまり変化しないことがわかる。

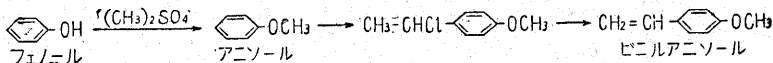
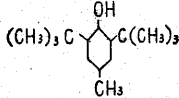
おしなべて酸性油各溜分はドデシル基をつけるとその表面張力は平均した数値となり、一般にドデシル基のない場合よりも良い成績を与える。ことにフェノールはドデシル基がないと 50 dyne/cm 前後の表面張力であるが、ドデシル基が入ると 33 dyne/cm となり、その対比はいちじるしい。

5. 酸化防止剤の合成

不飽和油脂は空中に放置すれば常温でも自動酸化を起し、いわゆる酸敗臭を帯びてくる。酸化防止剤は油脂にごく僅かの量 (0.1~0.01%) 添加してその自動酸化の誘導期を延長させる作用を有し、食用油の保存に必要な薬品である。米国で公認されている酸化防止剤に BHA (ブチル化オキシアニソール) がある。BHA は NDGA (no: dihydroguaiaretic acid) に次で強力な酸化防止剤として知られているが、下記のようにその構造式中メトキシ基をメチル基に変えると *p*-クレゾールの 3 級ブチル化物となる (2 節参照)。また合成ゴムの老化防止剤として米国で市販されているものに Dutrex 6 (Ionol) があるが、これも式に示すように 2, 6-ジ 3 級ブチル *p*-クレゾールであり、やはり油脂の酸化防止剤の効力を有する。

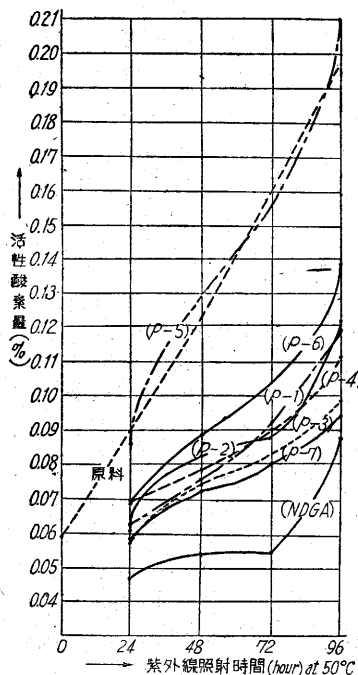


2-tert.ブチル-*p*-フェノール



今低温タール酸性油の各溜分についてイソブタノールによる 3 級ブチル化を試み得られた物質の牛脂に対する酸化防止力を比較した結果が第 1 図である。

図中 P1~P4 はそれぞれ用いた酸性油の沸点 (20 mm) は 120~123°C, 115~117°C, 110~112°C および 80~95°C の部分である。比較のためフェノールのモノブチル化物 (融点 97~98°C) を P 5, ジブチル化物を P 6 および *p*-クレゾールのモノブチル化物を P 7 とし最強の防止剤たる NDGA とともに牛脂に 0.01% 添加し, 50°C において紫外線照射をつづけ 24 時間毎に試料をとりその過酸化価 (Lea の方法により) を測定して酸化の進行を見た, 第 1 図より明かなように P 5 は防止剤無添加の場合と同じく, NDGA が最も防止力強く P 7 が



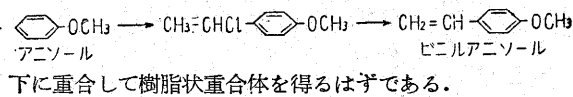
第 1 図 紫外線照射時間および活性酸素量関係図

これにつづき, P3, P4, P2, P1 などの低温タール酸性油各溜分がやはり有効な結果を示している。

この実験は低温タール酸性油から酸化防止剤合成の予備的な実験に過ぎず, もつと詳細な研究結果を後日発表する予定である。

5. ビニルアニソールの合成とその重合

フェノールをメチル化してアニソールに変え, これにアセトアルデヒドと塩化水素を作用させるとクロロエチル化が起る, ついで脱塩化水素によりビニルアニソールが得られる。低温タール酸性油も同様の過程を終てビニルアニソール類似化合物となるはずで, このビニルアニソールはビニル基を有するから過酸化ベンゾイルの存在



下に重合して樹脂状重合体を得るはずである。まず純フェノールについて実験を試み, 220 g のアニソールに 88 g のパラアルデヒド, 150 cc の濃塩酸を加え氷冷下に HCl ガスを通じ, *p*-クロロエチルアニソールの石油エーテル溶液を得る。これにピリジンを加え加熱し溶剤溜出後 115°C にて 6 時間加熱, 生成物からビニルアニソール (沸点 91~94°C/16 mm) 100 g を得る。このビニルアニソール (*p*-メトキシスチレン) の重合は過酸化ベンゾイルを用い 150~180°C にて 8 時間加熱して行い, 平均重合度 130~160 の重合体を得られた。

低温タール酸性油について同様の実験を試みると得られるビニルアニソールと思われる部分は二重結合がな (5 ページへ続く)

炭水化物ではペントースがよく反応しマルトースやラクトースのような二糖類になると反応性は落ちる。カゼインとグルコースの反応をしらべた結果、これらを固体のまま適當の湿度を興えると反応がとてよく進み、相對湿度凡そ 65~75% において最適点のあることが判つた。それより非常によく乾燥した場合とか、また液体状をなす場合には反応が非常に遅いことなどが Lea 氏らによつて報告されている。

メラノイジンはまた色の外に臭いを出す。例えば還元糖としてグルマース、アミノ酸としてグリシンが互に反応した場合にはビールのような匂いを グルコースとロイシンの場合いパンのような臭いを出すといわれている。

他方又栄養学的見地から見た場合には、メラノイジンの生成によりリジン等のアミノ酸が失われ若干栄養価が失われるとの報告もあるが、この方面の研究の具体的データは乏しい。

こういったメラノイジン生成についての研究は未だ充分でなく、この反応をたくみにコントロールする有効な方法も未だ確立されていない。ことにこれらの物質は炭水化物が非常に多い中にあるかまたは蛋白質の非常に多い中にあるので抽出もなかなか困難である上に、さらに炭水化物も蛋白質も非常に不安定な物質であるので、これが処理中に変化してくるおそれが充分にあり、こういった点からもなかなか難しい。粗製砂糖の色、ビールの色、その他、食品の褐色系統の色の未解決の部分には直接間接にこれらメラノイジンに關係した事柄が多いと思われるが、今後の研究によりいろいろの不明の点が解決されてゆくことと思われる。

(9 ページから續く)

く重合を起さないという結果が得られた。従つて酸性油からのビニルアニソールの生成は失敗したが、この原因の探究をさらに行つつもりである。この項の実験は工学院大学生坂本敬三君が行つたものである。

6. む す び

低温タール酸性油の利用を目的として次の数個の研究を行つた。

1) 成分検索研究 酸性油の成分はこれまでほとんど明らかにされていないので、3級ブチル化による分離法とフェノール類からシクロヘキセン誘導体を経て得られる酸化成績体の確認による成分の推定法とを試みた。その結果は充分なものとはいえず、ごく大雑把な成分推定にとどまり、失敗に近い。

2) 表面活性剤の合成 硫酸エステルソーダ塩形式化合物はソープレスソープに匹敵する性状の試製品が得られた。エチレンオキシドと縮合させる非イオン活性剤はドデシル基がついている場合は 30°C にて 40 dyne/cm

5. あとがき

以上で大体食品の色についての概略を述べた。まえがきの所で食品の色は嗜好素に属して実際のエネルギー源にはならぬと述べたが、一部の色は実際のエネルギー源としてよりも外にビタミン効果を持つ物質として極めて重要なものである。例えばカロチノイド系色素はビタミンAにフラビン系色素はビタミンB₂と密接な關係があり、これらの色素は實際人体中においてはビタミンA₁, B₂の効果を持つものである。それ故これらの色は生命保持に不可欠のものであることを考えれば自ら食品加工の検討も行われるべきである。例えば食用油の脱色等は脱臭さへうまくゆけば、色についてそれ程精製する必要はないのでなかるうかとも考えられる。また食品加工の技術の高度化は当然メラニン、カラメル、メラノイジン等の研究を促進し、これらの問題は微生物学的腐敗の問題と共に今後ますます重要なものになつてゆくと思われる。なおこの小文を書くに当り参考にした文献は次の通りである。(1952. 7. 29)

- 1 西川……食用油の製造及加工。
- 2 高田……食糧工業
- 3 J. C. Cain……The synthetic dyestuffs and intermediate product.
- 4 Gilmann……Organic chemistry an advanced treatise
- 5 Zechmeister……Die chromatographische adsorptionsmethode.
- 6 C. H. Lea……The role of amino-acids in the deterioration of food. in Chem. Ind. March 4 1950 155 page.
- 7 西崎……食品化学
- 8 土屋……水産食物化学

の表面張力を有するものが得られることがわかつた。

3) 酸化防止剤の合成 すでに有効とされている BH A, Iorol に近い構造の物質が酸性油から簡単に得られるので興味深く思い実験したところ、予想通りに充分に有効に作用する試製品が得られた。

4) ビニルアニソールの合成と重合 酸性油から合成樹脂、特に熱可塑性のビニル樹脂を得る目的で研究を行つたが、純フェノールでは目的を達するのに反し酸性油から誘導した物質は重合性がなかつた。

これまで未解決のままに残されていた低温タール酸性油について行つた研究はやはりその半数は失敗の記録であつた。しかし僅かながらの新発見と新用途の見通しが与えられたことがわれわれの小さな喜びである。

この研究は宇部興産株式会社の委託研究並びに文部省科学研究費によつたもので、ここに謝意を表す。研究に便宜を与えられた永井教授、発表を許可された宇部興産大山剛吉博士にお礼を申上げる。(1952. 6. 18)

文献 1) D. R. Stevens, *Ind. Eng. Chem.* 35, 635 (1943)
U.S.P. 2,297, 588 (1942)

2) 石井義郎・西山美富子, 油化誌, 1, 投稿中 (昭 27)