テレフタル酸のエチレンオキサイドによるエステル化反応の解析

小 林 治・市川 弥 太 郎
帝人(株)生産技術研究所

緒 言

ポリエステル原料として重要なビス-(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート (BHET) は従来、テレフタル酸のエチレングリコールによる直接エステル化、あるいはジメチルテレフタレートのエチレングリコールによるエステル交換法によって合成されてきたが、テレフタル酸のエチレンオキサイド (EO) によるエステル化⁵⁾

も最近注目され検討されている。Mareš²⁾ は反応 (a) が 50~100°C において触媒および EO に関して 1 次であることを報告している。

本報はこの反応に関する反応工学的検討結果をまとめたものであり、(1) 非線型最適化の手法を用いた非等温回分データの数値解析による反応速度式の導出、(2) ピストンフロータイプ反応器による検討、から成る。

1. 反応速度式の決定

1.1 実験装置および実験方法

テレフタル酸 (TA), エチレンオキサイド, 媒体としてのベンゼンあるいはトルエンと触媒アミンを所定の割合で合計 309 g になるように攪拌機付 (内容積 500 cc) オートクレープに仕込み、急速加熱して 4~5 分で所定の温度に昇温させる。所定の時間保持したのちオートクレープをただちに冷却する。得られた反応生成物を汙過によって主として媒体および未反応 EO から成る汙液と、主として BHET および未反応 TA から成る固型物に分離し、固型物はさらに乾燥する。未反応 EO はエチレンクロロヒドリン法⁶⁾ によって定量して EO 転化率を求めた。

実験に使用した試薬は、テレフタル酸 (市販品、純度 99.5% 以上)、エチレンオキサイド (市販品を単蒸留したもの)、触媒アミン (試薬特級)、溶媒 (試薬 1 級) を、それぞれ用いた。

1.2 実験結果

Table 1 に実験結果をまとめた。

1) 触媒量の影響について Fig. 1 に示すのは触媒量と EO 転化率の関係である。アミン/TA が 1 モル % 以上になれば反応速度はほとんど変わらないことが認められる。

Fig. 1 Conversion vs. catalyst concentration (Temperature; 160°C, Reaction time; 20 min., EO/TA (mole ratio); 2.0, Solvent/TA (wt ratio); 3.45)

Fig. 2 Effect of EO and TA concentrations on the fraction of reactant unreacted (temperature; 160°C, Amine/TA; 0.01 Solvent; Toluene, EO/TA in mole ratio, Solvent/TA in wt. ratio)

Fig. 3 Variation in temperature with reaction time

Table 1 Experimental conditions and results of batch reaction

Run No.	EO/TA [mole ratio]	TEA/TA [mole ratio]	Solvent	Solvent/TA [wt. ratio]	Temp. [°C]	Time [min]	EO Conversion [%]
1	2	0.01	Toluene	3.45	180	0	36.8
2	"	"	"	"	"	2	64.0
3	"	"	"	"	"	4	77.6
4	"	"	"	"	"	8	84.1
5	"	"	"	0.905	"	8	87.2
6	"	"	"	6.90	"	"	82.5
7	"	"	"	3.45	160	0	23.8
8	"	"	"	"	"	5	44.7
9	"	"	"	"	"	10	60.2
10	"	"	"	"	"	15	71.3
11	"	"	"	"	"	25	84.5
12	"	"	"	"	140	0	4.9
13	"	"	"	"	"	15	39.6
14	"	"	"	"	"	30	57.3
15	"	"	"	"	"	45	69.6
16	"	"	"	"	"	75	81.5
17	"	"	"	"	120	0	1.4
18	"	"	"	"	"	45	23.4
19	"	"	"	"	"	90	50.0
20	"	"	"	"	"	135	58.1
21	"	"	"	"	"	300	86.4
22	3	"	"	"	160	0	16.8
23	"	"	"	"	"	5	40.9
24	"	"	"	"	"	10	56.1
25	"	"	"	"	"	15	63.1
26	2	"	"	1.81	"	0	30.2
27	"	"	"	"	"	5	54.8
28	"	"	"	"	"	10	68.3
29	"	"	"	"	"	15	79.3
30	"	0.006	"	3.45	"	0	11.4
31	"	"	"	"	"	10	40.4
32	"	"	"	"	"	20	56.8
33	"	"	"	"	"	30	67.2
34	"	"	"	"	"	50	76.2
35	"	0.015	"	"	"	0	16.7
36	"	"	"	"	"	5	48.5
37	2	"	"	"	"	10	64.5
38	"	"	"	"	"	15	73.4
39	"	"	"	"	"	25	88.6
40	3	0.01	Benzene	"	157	0	15.6
41	"	"	"	"	"	3	30.2
42	"	"	"	"	"	6	39.1
43	"	"	"	"	"	9	46.4
44	2	"	"	1.81	"	0	31.0
45	"	"	"	"	"	7	57.3
46	"	"	"	"	"	14	66.0
47	"	"	"	"	"	21	81.7
48	"	0.006	"	3.45	"	0	7.5
49	"	"	"	"	"	15	28.8
50	"	"	"	"	"	30	59.2
51	"	"	"	"	"	50	68.9
52	"	0.015	"	"	"	0	16.9
53	"	"	"	"	"	8	56.0
54	"	"	"	"	"	16	70.3
55	"	"	"	"	"	25	83.5
56	"	0.01	"	"	180	0	35.3
57	"	"	"	"	"	2	58.6
58	"	"	"	"	"	4	71.3
59	"	"	"	"	"	8	84.4
60	"	"	"	"	160	0	19.5
61	"	"	"	"	"	7	57.0
62	"	"	"	"	"	14	76.0
63	"	"	"	"	"	21	86.4
64	"	"	"	"	140	0	7.61
65	"	"	"	"	"	20	43.2
66	"	"	"	"	"	40	57.9
67	"	"	"	"	"	60	70.0
68	"	"	"	"	120	0	0.57
69	"	"	"	"	"	90	51.7
70	"	"	"	"	"	180	72.6
71	"	"	"	"	"	270	83.3
72	"	"	"	"	"	20	15.6
73	"	"	Toluene	"	190	0	39.4
74	"	"	"	"	"	2	67.5
75	"	"	"	"	"	4	82.0
76	"	"	"	"	"	8	94.6
77	"	"	"	"	200	0	42.6
78	"	"	"	"	"	4	85.0
79	"	"	"	"	"	8	95.6
80	"	"	"	6.90	"	8	92.0
81	2.4	"	Benzene	1.81	160	20	82.8
82	1.9	"	"	"	"	"	88.3
83	1.8	"	"	"	"	"	86.4

Fig. 4 Comparison between calculated and observed results of fraction of reactant unconverted (Solvent; Benzene, EO/TA (mole ratio); 2, Amine/TA (mole ratio); 0.01, Solvent/TA (wt. ratio); 3.45)

Fig. 5 Comparison between calculated and observed results of fraction of reactant unconverted (Solvent; Benzene, Temperature 157~160°C, Amine/TA (mole ratio); 0.01, Benzene/TA (wt. ratio); 3.45)

Fig. 6 Comparison between calculated and observed results of fraction of reactant unconverted (Solvent; Toluene, Temperature; 180°C, Amine/TA (mole ratio); 0.01, EO/TA (mole ratio); 2.0)

2) 反応速度式 Fig. 2 にトルエン媒体の場合の反応時間*と EO 未反応率の関係を示す。反応時間 0 分で未反応率が 100% を割るのは昇温と冷却の過程においても反応が進行するためである。log (1- x_{EO}) vs. 反応時間の点を連ねた線は一見 1 本の直線に乗っているため、反応は EO の 1 次反応と推定されるが、その傾きからただちに速度定数を求めるわけにはいかない。というのはここで x_{EO} は非等温条件下である原料の昇温および冷却過程における反応を含めた転化率であって完全な等温条件下での転化率ではない。またこの昇温および冷

* Fig. 3 に示すように昇温および冷却時間を含めない、所定温度に保持されている時間。

Table 2 Values of rate constant

Solvent	Temperature[°C]	$\bar{k}_0$ [1/min]	ΔE [Kcal/mol]
Toluene	120~200	28.513×10^7	19.190
Benzene	120~200	28.638×10^7	19.165

却過程での反応量は Fig. 3 でいう reaction time が異なるそれぞれの反応について必ずしも reaction time 中の反応量の同一割合となる保障はないからである。さらに Figs. 4~6 で observed の点を連ねた線は特に高温反応の場合、厳密には直線とならない。したがって非等温反応を前提としたデータの取り扱いが必要と考えられるが、反応速度式を下記のごとく仮定し、 $\bar{k}_0$ および ΔE を求め、その妥当性について検討した。

$$-d(EO)/d\theta = \bar{k}_0 \exp\{-\Delta E/R(T+273)\}(EO) = \bar{k}(EO) \quad (1)$$

ただし アミン/TA(モル比) ≥ 0.01

すなわち昇温開始から冷却終了までの時間 θ_E における (EO) の測定値を $(EO_E)_{obs}$, Eq. (1) を $\theta=0$ から θ_E まで測定された反応温度に対して積分することによって得られる計算値を $(EO_E)_{cal}$ としたとき

$$\text{目的関数} = \sum_{\text{温度時間}} |(EO_E)_{cal} - (EO_E)_{obs}| / (EO_E)_{obs}$$

を最少にする $\bar{k}_0$, ΔE を求めればよい。計算は非線型最適化プログラム POP (Linear programing 使用) を用いて行った¹⁾。

1.3 解析結果

Table 2 に得られた $\bar{k}_0$ および ΔE を示す。また Figs. 4~6 に示すのはこの定数を用いて Eq. (1) を $\theta=0$ から $\theta=\theta_E$ まで積分したときの計算値を測定値と比較したものである。両者はきわめてよく一致するため Eq. (1) の仮定は妥当と考えられる。

2. 連続反応器による検討⁴⁾

2.1 基礎式

ピストンフロータイプの反応器を想定すれば、定常状態において

物質収支式

$$(F(EO))|_z - (F(EO))|_{z+\Delta z} = R_A S \Delta z \quad (2)$$

F が z によって変化しない (等容積反応) とし、さらに $F/S=v$ (線速度) とおくと Eq. (2) は

$$-vd(EO)/dz = R_A \quad (3)$$

熱収支式

$$(F\rho_c p T)|_z + (-\Delta H)(R_A S \Delta z) = (F\rho_c p T)|_{z+\Delta z} + U(T-T_s)\Delta z \pi D_0 \quad (4)$$

$$-vdT/dz + (-\Delta H)/\rho_c p \cdot R_A - 4U(T-T_s)/\rho_c p D_0 = 0 \quad (5)$$

反応速度 R_A は Eq. (1), $\bar{k}_0$ および ΔE は Table 2 で与えられる。境界条件は

$z=0$ において $(EO)=(EO)_0$, $T=T_0$

2.2 計算結果

Eqs. (1), (3), (5)を連立させて, $z=0$ から $z=L$ まで積分することにより (EO) vs. z および T vs. z が得られるが, Runge-Kutta 法による数値積分を電子計算機を用いて行った計算結果の一例を Fig. 7 に示す。なお用いた定数および物性値は Appendix に示した。図より反応は等温反応に近いことがわかる。

2.3 実験方法

TA, 触媒アミン, 媒体および EO はそれぞれポンプで予熱器を経て, ピストンフロー型反応器へ連続的に送入され, 所定の滞留時間を経て排出される。反応器は断面積 0.126 cm^2 , 長さ 120 m である。

2.4 実験結果および検討

実験結果を分子計算機による計算結果とともに Fig. 8 に示すが, 両者はほぼ一致している。このことは連続操作での実験結果が回分操作で得られた $\bar{k}_0$ および ΔE によって予測されることを示す。同時に連続反応の数値計算方法および回分データを解析して得られた速度式の妥当性を裏付けている。

また非等温反応データを非線型最適化の手法によって解析する手法は, 特に反応速度が大きい系の解析に対して有力であることを示唆している。

結 言

テレフタル酸をアミンを媒触として媒体中でエチレンオキシドによりエステル化して BHET を合成する反応の解析を行った。非等温反応の回分データを非線型最適化プログラム POP を用いて反応速度式を決定し, この結果をもとに連続反応器の解析を行い, 温度および濃度分布を求め測定値と比較した。その結果, 本反応は TA が固体として液中に懸濁する固液反応系であるが, $120 \sim 200^\circ\text{C}$ では化学反応律速で, 触媒/TA が 0.01 以上の場合ほぼ EO の 1 次反応であり, TA 濃度にはほとんど影響されないことを明らかにした。

Appendix

定数および物性値

$- \Delta H = 16.45 \text{ Kcal/mol EO}$, $\rho = 1/\{(1-c_s)/\rho_l + c_s/\rho_s\}$ $[\text{g/cm}^3]$, $c_s = 0.25(1-c/2)[-]$, $c_p = (1.06 + 1.96 \times 10^{-3} T) \times (0.392 + 0.0798 c - 0.043 c^2) \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$, $1/U = 1/h_e + (l/k_w) \times (D_o/0.5(D_o + D_i) + 1/h_{Lo}(D_o/D_i) + 1/h_s, k_w = 14.0 \text{ Kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$, h_{Lo} ; $h_{Li} D_i/k = 0.023(D_i G/\mu)^{0.8}(c_p \mu/k)^{0.4}$ で得られた h_{Li} を h_{Lo} に換算³⁾, h_c ; $Nu = h_c D_o/k_f$, $X = Gr \cdot Pr = (D_o^3 \rho_f^2 g \beta_f \Delta T / \mu_f^2)(c_{pf} \mu_f / k_f)$, Nu vs. X のグラフより h_c を算出³⁾, $\rho_f = 1.0 \times 10^3 - 0.207 T - 2.29 \times 10^{-3} T^2 - 9.16 \times 10^{-3} T^3 \text{ kg/m}^3$, $\beta_f = 2.07 \times 10^{-4} ^\circ\text{C}^{-1}$, $1/\mu_f = [2.1482 \{(T - 8.435) + \sqrt{8078 + (T - 8.44)^2} - 120\} \times 360, c_{pf} = 1.01 \text{ Kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$, $k_f = 0.562 \text{ Kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$, $\mu/\mu_0 = 1 + \bar{\alpha}_p/2) S_r/\phi$,

Fig. 7 An example of the calculated results (Temperature and conversion vs. longitudinal distance measured from the inlet of the reactor) (Solvent Benzene, EO/TA (mole ratio); 2, Amine/TA (mole ratio); 0.01, Solvent/TA (wt. ratio); 3.45, $T_S = 180^\circ\text{C}$, $S = 1.26 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, $F = 0.016 \text{ m}^3/\text{Hr}$)

Fig. 8 Comparison between calculated and experimental results

$\phi = 1/\varphi_v - 1/\varphi_c$, $S_r = 6/\bar{\alpha}_p$, $\varphi_c = 0.52$, $\mu_0 = 0.0555 \exp(1.07/(T + 273))$, $\varphi_v = 1.06 \times 10^{-4} c_B$, $k = 0.1244 - 1.545 \times 10^{-4} T$ $\text{Kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$

Nomenclature

c	= weight fraction of solid	[—]
c_p	= heat capacity	[Kcal/kg $\cdot$ $^\circ\text{C}$]
D	= diameter of reactor tube	[m]
$\bar{d}_p$	= mean particle diameter	[m]
ΔE	= activation energy	[Kcal/mol]
(EO)	= concentration of ethylene oxide	[g-mol/l-slurry]
F	= flow rate	[m ³ /hr]
ΔH	= heat of reaction	[Kcal/mol]
h	= surface coefficient of heat transfer	[Kcal/m ² $\cdot$ hr $\cdot$ $^\circ\text{C}$]
h_L	= heat transfer coefficient for forced convection	[Kcal/m ² $\cdot$ hr $\cdot$ $^\circ\text{C}$]
k	= thermal conductivity	[Kcal/m $\cdot$ hr $\cdot$ $^\circ\text{C}$]
$\bar{k}$	= reaction rate constant	[1/min]
$\bar{k}_0$	= frequency factor	[1/min]
L	= total length of reactor	[m]
l	= thickness of tube wall	[m]
R	= gas constant	[Kcal/mol $\cdot$ $^\circ\text{C}$]

R_A	= $-d(EO)/d\theta$	[g-mol/l-slurry·hr]	s	= reactor bath, scale or solid
S	= cross-sectional area of reactor	[m ²]	v	= volumetric
S_r	= surface per unit volume of particles	[m ² /m ³]	w	= wall
T	= temperature	[°C]	0	= initial state or reference
U	= overall heat transfer coefficient	[Kcal/m ² ·hr·°C]		
v	= F/S	[m/hr]		
z	= longitudinal distance	[m]		
β	= coefficient of volumetric expansion	[°C ⁻¹]		
θ	= time	[min]		
μ	= viscosity	[kg/m·hr]		
ρ	= density	[kg/m ³]		
φ	= volumetric concentration of solid	[—]		
<Subscripts>				
c	= critical or natural convection			
E	= final condition			
f	= film			
i	= inside			
l	= liquid			
o	= outside			

Literature cited

- 1) Ichihashi, H. and I. Noshi: "Senkeikeikakuhō", Kyoritsu Shuppan Co. Ltd., Tokyo (1957)
- 2) Mareš, F., J. Hetflejš and V. Bazant: Collection Czechoslov. Chem. Commun., 34, 3086 (1969)
- 3) McAdams, W. H.: "Heat Transmission", McGraw-Hill Book Company Inc. (1933)
- 4) Ōtake, H. and I. Noshi: "Hannōsōchi no Sekkei", Kagakugijutsusha, Kanazawa (1961)
- Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", John Wiley and Sons, Inc., New York, London (1962)
- 5) USP 3037049, USP 3052711, USP 3397224, USP 3459788, USP 3461154, BP 1204301, BP 1208227, JP 43-18895
- 6) Weissberger, A. *et al.*: "Organic Analysis Vol. 1," Interscience Publishers, Inc., New York, 132 (1953)

(1974年3月4日受理; 化学工学協会第8回秋季大会 (東京, 1974年10月) にて発表)

The Kinetics of the Esterification of Terephthalic Acid with Ethylene Oxide

Osamu Kobayashi and Yataro Ichikawa

Teijin Ltd.

An experimental study was conducted to study the esterification of terephthalic acid (TA) with ethylene oxide (EO) in a solvent catalyzed by amine. The reaction was carried out batchwise in the autoclave under conditions of various temperatures, reaction times and concentrations. The data was analyzed by digital computer, using a non-linear optimization program (POP) to obtain the reaction rate. The reaction was also performed in a piston-flow reactor, and the result was compared with the numerical solution of the simultaneous differential equations.

For the heterogeneous reaction between solid TA and solute EO, chemical reaction is rate-controlling at 120°C~200°C. The reaction is almost first order for ethylene oxide, and is not dependent on the concentration of TA.