テレフタル酸ジメチルエステルの合成について

— テリレン原料として —

Synthesis of Dimethylterephthalate

As the starting material of Terylene

桜井 亮一* 小方 和夫** 板垣 宏**

Ryōichi Sakurai,

Kazuo Ogata,

Hiroshi Itagaki

I ま え が き

合成繊維の中でその将来性を期待されているものとして、ナイロン、テリレン（デクロン）、アクリル系繊維の三つがあげられるが、これらいずれの合成繊維についてもその原料問題は非常に重要であつて、原料問題の解決がこれら繊維の工業化への大きな推進力となつて来たとも言えるのである。

現在我国で工業化が検討されているテリレンについても原料問題は深刻であつて特にテリレンの主原料である *p*-キシレンとエチレンを全面的に石油化学工業に仰がなければならぬ状態からすれば、テリレンの工業化は石油化学工業によつて決定されると言つても過言ではない。

現状ではテレフタル酸ジメチルエステル（DMT と略す）は *p*-キシレンの液相空気酸化によつて合成されるのが有利な様である。日本で石油化学工業によつて *p*-キシレンが得られる様になるとしても、現在計画されている方法では *p*-キシレンは充分得られない様であり、*p*-キシレンと共に石油化学工業によつて多量に生産されるベンゼンやトルエンから安価な DMT が得られないものであろうか。以下主としてベンゼン、トルエン及び *p*-キシレンを原料とする DMT の合成法について記して見た。

II DMT 合成原料について

DMT を合成する場合如何なる原料から出発すべきかについては、ペトロケミカル、コールケミカル、及びアセチレン化学の工業的基盤に基づいてすでに多くの綜説があり熟知の事であるが、一応順序として簡単にふれて見た。

現在に於てはコールケミカルは乾溜工業の副産物処理的な性格を持ち、コークス工業の現状から見一応の限

界に達したものと考えられ、石炭から分離されたベンゼン、トルエン、及びキシレンにテリレンの原料を新たに求める事は極めて困難であると思われる。特に我国の場合、石炭系のキシレンは年産 1000 t 程度であつてその中の *p*-キシレンを全部分離し得たとしても 200 t 位で問題にならないのではなからうか。しかし近時コールケミカルとして芳香属成分を石炭から合成する研究が活発に行われ、アメリカに於ては各種石炭のアルカリ性空気酸化によつて芳香族多カルボン酸を得ている。一方大統領原料政策委員会の報告によれば石炭の水添による芳香族化合物の合成も研究されパイロットプラントが建設されたと言われている。従つて近い将来に石炭系資源によつてテリレン原料が充分得られる可能性はある様に思えるが、現状では価格的になお研究を要する様である。

カーバイト、或は天然ガスからのアセチレンを原料とする方法は所謂レップの環化重合によつてシクロオクタテトラエンを合成しこれを酸化してテレフタル酸誘導体を得るものであり、又環化共重合による DMT の合成¹⁾等も発表されているが、収率、アセチレンの価格等の点より日本の現状では安価に得る事は難しい様に思われる。

衆知の如くイギリスでテリレンの工業化が遅れたのは原料問題にあつたと言われているが、これはアメリカに於て発表したペトロケミカルによつて解決された。即ち石油の芳香族化によつてベンゼン、トルエン、キシレンの所謂 BTX フラクションが脂肪属炭化水素から合成される様になつた。我国でも各石油会社はプラットフォームの建設を行つているが、現状に於てはその規模は小さく、国産 *p*-キシレンは望めない有様であるが近い中に供給される事が期待されている。

更に他の資源として植物成分特にパルプ製造廃液中のサルファイトテレピンから分離される *p*-シメンがある。*p*-シメンの量は亜硫酸パルプの 0.1% 程度であつて我国では約 7 t/day 程度にしかならず、合成繊維原料とし

* 帝国人絹企画部 ** 帝国人絹研究所

て補足的な意義しか見出せない事は残念である。*p*-シメンの酸化については種々報告されているが^{2~6)}、最近発行された井本稔編「新合成繊維」にテレフタル酸及びDMTの製造について詳しく記されている。

III ベンゼン及びトルエンを原料とする方法

ベンゼン及びトルエンから DMT を合成するためにその *p*-位に置換基を導入する方法として、その炭素源をハロゲン、スルホン、及びニトリル基等の活性置換基を経て得るか、又はアルキル化、クロロメチル化等によつて直接に得るか、いずれかの方法がとられている。これらの方法の中から工業的にも興味があると思われるものについて記してみると、

三井化学の特許⁸⁾ではジクロロベンゼン (*o*:*p*=55:45) 20部、水 20部、ニッケルカーボニル 1部、ヨード 1部を高圧反応器中で 310°C、一酸化炭素を 200 気圧で吹き込んで 30 分反応させるとフタル酸 9部、テレフタル酸 8.5部よりなる生成物を得る。一方 du Pont の特許⁹⁾では *p*-ジクロロベンゼン 75g、ニッケルカーボニル 45g、塩酸 19g を 310°C で一酸化炭素を 4300 psi で 2 時間反応させる事によつて変化率 20% で生成物を得、生成物中の *p*-クロロ安息香酸は 89.5%、テレフタル酸は 10.5% である。

水の代りにメタノールを用いた時¹⁰⁾は、例えばニッケルカーボニル 17g、*p*-ジクロロベンゼン 30g、メタノール 70g を銀ライニングした反応器中で 300°C、一酸化炭素圧 280 気圧で 9.75 時間反応させると DMT 12.1g、テレフタル酸 6.3g を得る。

更に次の方法も発表されている。

(構造式は特許の写しによる)。

これは中間体としての *p*-トルアルデヒドを合成するもので、常法¹³⁾では塩化第一銅、塩化アルミニウムを触媒として塩化水素—一酸化炭素の混合ガスで合成するが、du Pont の特許¹⁴⁾ではトルエン 0.75 モル、HF 0.75 モル、BF₃ 0.75 モルをオートクレーブ中で -32°C に冷却し 210~540 psi で一酸化炭素を吹込み 24 分間反応させると変化率 40.6% で *p*-トルアルデヒドが得られると言う。

(5) 側鎖の塩素置換体を利用するもの この方法はベンゼン及びトルエンをクロロメチル化する事によつてキシレン誘導体に変え、これからテレフタル酸及び DMT を合成するものであるが、これは又キシレンを直接塩素化¹⁵⁾する事によつても行い得る。しかしこのトルエンを原料とするクロロメチル化の方法はトルエンに炭素を導入する点に於て重要な方法と思われる。その概略を第 1 図に示した。

第 1 図

i) *p*-キシリルクロライドから 特許¹⁶⁾によると常法によりトルエンをクロロメチル化して得た *p*-キシリルクロライド (I) を加水分解して *p*-トリルカルビノール (II) を合成する。これをバナジン酸錫を触媒として 260°C、空間速度 3600、アルコール/空気=1/36、接触時間 1 秒で気相酸化するとテレフタル酸が得られると言うが単なる特許にしか過ぎないものかもしれない。

ii) *p*-キシレンヘキサクロライドから テレフタル

第 2 図

酸を製造するに当つてトルエンのクロメル化、又は *p*-キシレンの塩素化による方法はすでにドイツで研究されていた事柄で PB リポート等¹⁷⁾に見られるが、戦後もこの方法が更に研究されている様であり空気酸化によらぬ時はこれは相当重要性があると見られている¹⁸⁾。

先ず *p*-キシレンヘキサクロライド (III) の合成であるが、原料中に混存する *o*-化合物は塩素化の際には立体障害のため五塩化物にしかならぬのでベンジンで再結晶する事によつて除き得る。かくて得られた (III) 6 kg に塩化第二鉄 0.5 g を加え 135~140°C で水 550 cc を 8 時間にわたつて添加し、更に数時間 140°C に保つ事によつてテレフタル酸クロライド (IV) が殆んど定量的に得られる¹⁷⁾。

最近の方法¹⁸⁾では、(III) を 80% メタノール中で塩化第二鉄及び硫酸を触媒としてエステル化する事によつて DMT が得られると言われている。

iii) *p*-キシレンジクロライドから California Research Corporation (C.R.C. と略す) の特許¹⁹⁾によると、*p*-キシレンの塩素化生成物を高温、加圧下で苛性ソーダ溶液中で処理する事によつてテレフタル酸が得られ第 2 図の如きフローシートをあげている。

この特許には第 3 図の各工程についての反応条件が相当詳しく記載してある。

又他の特許²⁰⁾によればこれらの塩素誘導体を苛性ソーダ溶液中で 300~400°C で加圧空気酸化する事によつてもテレフタル酸が得られると言われている。

(6) その他の方法としては次の如きものがある。

IV *p*-キシレン及び *p*-ジアルキルベンゼンを原料とする方法

現在工業的に行われているテレフタル酸又は DMT の合成はその殆んどが原料を *p*-キシレンに仰いでいる有様であつて、例えば du Pont は *p*-キシレンの硝酸酸化、I.C.I. は *p*-キシレンの空気酸化-硝酸酸化の併用ではないかと推定され、又 Imhausen Werke 及び Hercules Powder Co. は *p*-キシレンの空気酸化²⁹⁾であるとされている。

アメリカに於ける 1953 年度キシレンの生産量は 9 億ポンドであつてその 83% は石油化学によると言われ³⁰⁾ *p*-キシレンの生産は最近急激に増加している様であり年間 1 億ポンドに近い生産があるのではないかとと思われる。一般に原油からの *p*-キシレンの生成比率は、勿論原油によつて異なるわけであるが、0.4% 程度と言われている。

いるが、日本の石油工業の現状ではまとまった量の *p*-キシレンを得る事は難しい様である。最近 Chemofining なる化学原料を主目的とする処理方法が報ぜられているが³¹⁾、その生成比率は第 3 図の様になっている。

p-キシレンの側鎖の酸化剤としては、過マンガン酸カリ、クロム酸及び重クロム酸塩、硝酸、電解酸化³²⁻³⁸⁾、空気、及び其の他³⁹⁾があるが、これらの中で工業的に取りあげ得ると考えられるものとしては主として硝酸酸化と空気酸化であろう。

硝酸酸化については一般に常圧酸化の場合には *p*-トリル酸までしか酸化されず⁵⁾⁴⁰⁾⁴¹⁾、現在 du Pont 及び I.C.I. で行なわれていると推定される加圧硝酸酸化法によつてテレフタル酸の工業生産が可能になった⁴²⁻⁴⁵⁾。

しかし繊維原料としての DMT は高純度を要求され、硝酸酸化によるテレフタル酸中には窒素として 0.5% の不純物を含む⁴²⁾とも言われているので硝酸酸化は好ましい方法であるとは考えられない。

例をあげると⁴³⁾、*p*-キシレン 2.62 lb をオートクレープ中に入れ 150~165°C に加熱する。この中へ 30% 硝酸 30 lb を 22 分間に添加する。(100% HNO₃/*p*-xylene = 3.4/1)。添加後温度を 180°C とし 15 分間 200 lb の

圧で反応させると収率 93% でテレフタル酸が得られる。(テレフタル酸の純度 83%)

空気酸化による DMT 合成法が発展した現在に於ては硝酸酸化法は *p*-キシレンを原料とする場合殊更新しく論議する重要性はなくなつた様に考えられる。

其の他の興味ある方法として C.R.C. の特許⁴⁶⁾がある。これは酸化中間体である *p*-トリル酸を酸化するもので反応は次の如く進むが、例えば内容 2.5 l のステンレス

オートクレープ中にトリル酸、硫黄、苛性ソーダ溶液をモル比で 1:4:1 になる様に入れ 600°F で 1 時間半反応させる。(圧力 2200 psi) これによつて変化率 87% でフタル酸が得られると言う。

次に空気酸化法としては、気相法⁴⁷⁻⁵⁵⁾及び液相法があるが、気相法は工業の見地からすれば余り有利ではない様なので記述は省略する。

V *p*-キシレンの液相空気酸化

テリレンの原料であるテレフタル酸及び DMT の製造

第 3 図

が問題になつてから液相空気酸化に関して多方面で研究が行われた様であつて特許面から見ても色々新しい方法が発表され、その中でも Imhausen Werke 及び Hercules Powder Co. のトリル酸エステルを経由する方法はすでに工業的生産の段階に達した。実に油溶性触媒の発見がこれらの方法の基礎になつていのである。

自動空気酸化反応の機構に関しては古くは Bone^{56, 57)}, Stephens⁵⁸⁾ 等の説があつたが、今ではフリーラジカルによる連鎖反応である事は疑う余地のない処で、Bell⁵⁹⁾ 等の提唱する理論が最も妥当なものと考えられている。

p-キシレンの場合も先ず *p*-キシリルハイドロパーオキサイド⁶⁰⁾が生じ、これが分解してフリーラジカルを生成し反応は進行するものであるが、これら機構に関しては綜説が発表されているので^{59) 61-64)} 省略する。

今日までの空気酸化方式についての各種の特許を分類して見ると、*p*-キシレンを一段でテレフタル酸へ酸化する直接酸化法⁶⁵⁻⁷⁰⁾ と、*p*-キシレンを先ず *p*-トリル酸迄酸化し、更めて *p*-トリル酸を酸化してテレフタル酸にする中間体を経由する酸化法とに分類出来る。

p-キシレン酸化に於ける問題点はすでに太田氏⁶⁴⁾によつて指摘された如く、第二番目のメチル基の酸化を如何に行うかと言う点にあり、重点は第二段過程の方にある。次に各方式について紹介する。

(1) 直接酸化法 この方式によるものとしては I. C. I. によつて発明された特許⁶⁵⁾ がある。即ち反応器中へ *p*-キシレン 1000 に対してナフテン酸コバルト 2 の割合で混合したものを添加し、130°C で空気を空間速度 200 で吹き込んで反応させる。反応器下部にテレフタル酸が沈澱してくる様になれば下のコックから反応液を抜き出して固体を分離し濾液に新しいキシレンを添加して循環反応させる。この様にすれば反応液の“酸化活性度”(Oxidative Activity)を減ずる事なく反応は連続的に進行し、仕込み *p*-キシレン 100 に対して固形物 90 を得、この中の 77% はテレフタル酸であつたと言う。

しかしこの特許は後で提出された日本特許⁶⁶⁾中で修正された。つまり上述の反応方式ではテレフタル酸は除去されるが *p*-トリル酸の芳香族エステル、*p*-トリルアルデヒド等の酸化中間体及び副生物は除去されずに蓄積され、反応を工業的規模に於て実施する際には、たとえ新しい *p*-キシレンを連続的に添加しても反応液の酸化活性度を維持する事は極めて困難であるとして、第二段過程を硝酸酸化する方法を提出している。

尙この酸化反応には凝平衡が存在するという説もあるが反応物中のトリル酸濃度をある一定の値に維持すれば

テレフタル酸が多く生成するという特許⁷⁰⁾もある。例えば *p*-トリル酸 545 部、*p*-キシレン 106 部、*p*-トリル酸コバルト 6.5 部の混合物を 250 psi, 175°C で高速攪拌しつつ空気酸化し、反応中反応物を分析し、*p*-キシレンを添加する事によつて *p*-キシレン/*p*-トリル酸 = 0.07/1 (モル比) になる様にすれば全反応物中 40 重量 % のテレフタル酸を得る。

次に加圧直接酸化⁶⁶⁾の例としては、攪拌器付き (1750 r.p.m) のステンレスオートクレーブに *p*-キシレン 500 g, 水酸化コバルト 1.5 g, *p*-トリル酸 2.5 g を加え 160 ~ 170°C, 200 psi で空気を 1.5 ft³/hr の割合で送入して反応させると、転化率 10.3% でテレフタル酸が得られるが、これに誘起剤として四エチル鉛⁶⁷⁾ 1.0 g 又はヘキサクロロエタン⁶⁸⁾ 1.0 g を加えて同様に反応させると転化率は 16.7% 及び 18.9% となる。

これらの特許では油溶性金属塩を使用していないが、同特許によると、Co, V, Pb, Ba, Fe, Mn, Cr 等の酸化物及び水酸化物が触媒として有効であり、反応条件下ではこれらの水酸化物及び酸化物の大部分は、反応生成物である酸と塩を形成して (例えば *p*-トリル酸コバルト等になつて) 油溶性となり、触媒作用を示すと述べられている。

(2) 中間体を経由する酸化法 更に下の様に分類出来る。

第一段過程 (*p*-キシレン → *p*-トリル酸)

- i) 稀釈剤なしの酸化⁷¹⁻⁷³⁾
- ii) アルカリ性媒質に於ける酸化^{74, 75)}
- iii) 酸性媒質に於ける酸化^{76, 77)}

第二段過程 (*p*-トリル酸 → テレフタル酸)

- i) 稀釈剤なしの酸化⁷²⁾
- ii) アルカリ性媒質に於ける酸化^{78, 79)}
- iii) 酸性媒質に於ける酸化⁸⁰⁾
- iv) トリル酸誘導体の酸化⁸¹⁻⁸³⁾

まず第一段過程である *p*-キシレンから *p*-トリル酸への酸化について

i) 稀釈剤なしの酸化 PB リポート⁷¹⁾によれば、*p*-キシレン 1 kg に油溶性コバルト塩 1% を添加、115°C で 20~30 時間空気を 50 l/hr の割合で吹込み反応させると 50% が酸化される。これを冷却して *p*-トリル酸を分離するが、この時副生物は一次生成物としては *p*-トリルアルデヒド、*p*-トリルカルビノール、二次生成物としてメチルベンジルトルエート ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) を生成する。

この例は常圧法であるが、加圧法の方が望ましいと思われる。

ii) アルカリ性媒質における酸化 古く Schrader⁷⁴⁾ 及び Fischer⁷⁵⁾ は *p*-キシレン及び *p*-シメンを苛性ソーダ溶液中で空気酸化を行い *p*-トリル酸及び少量のテレフタル酸を得ている。

iii) 酸性媒質における酸化 酸性媒質としては醋酸, *n*-酪酸⁷⁶⁾ 等があげられているが, du Pont の特許⁷⁷⁾ によればタンタルライニングした反応器中に混合キシレン 2360 g, 醋酸 130.6 g, ジエチルケトン 3.7 g, 醋酸コバルト 0.185 g, 醋酸マンガ 0.185 g を添加し, 187~202°C, 50 気圧で空気を 250 l/hr の割合で吹込み 2 時間反応させる。反応後蒸溜により 75.7 g の未反応キシレンを回収し, 次の生成物を得る。即ちトリル酸 50.3% フタル酸 2.0%, トリルアルコール 1.5%, トリル酸エステル 8.1%, トリルアルデヒド 5.7% である。

次に第二段過程である *p*-トリル酸からテレフタル酸への酸化について

i) 稀釈剤なしの酸化 C.R.C. の特許⁷²⁾ では, 水分離器及び空気吹込口を有するターボミキサー中で *p*-キシレン 1455 g から空気酸化によつて転化率 42.9% で *p*-トリル酸を得, これを 475°F, 無触媒で 8.5 時間酸素酸化する。この時転化率は 30% 程度となり, 生成物を冷却粉碎 95% エターノールで抽出する事によつて純度 95.5% のテレフタル酸を得る。*p*-キシレンからテレフタル酸への総収率は 111.8 重量 % である。

ii) アルカリ性媒質における酸化 Monsanto の特許⁷⁹⁾ によれば触媒としては Ag, Pb, Se の酸化物又は水酸化物で, *p*-トリル酸に対して 0.05~10% 添加する。アルカリとしては, 苛性ソーダ, 苛性カリ, 炭酸ソーダ, 醋酸ソーダで反応温度は 250~300°C である。例えば攪拌器付きオートクレーブ中に水 450 g, 苛性ソーダ 73.5 g, *p*-トリル酸 100 g を添加し, 酸素圧を 700 psi とし 240°C, 6 時間反応させると, 反応生成物から収率 33.3% でテレフタル酸が得られ, 同様に 260~275°C, 酸素圧 1000 psi, 1 時間では 63.5%, 260~270°C, 酸素圧 1000 psi, AgOH 添加, 1 時間では 66.7% となる。

iii) 酸性媒質における酸化 du Pont の特許⁸⁰⁾ によれば氷醋酸 500 g, *p*-トリル酸 68 g, 醋酸鉛 0.5 g, プロピオンアルデヒド 0.5 g, エチルメチルケトン 0.5 g をオートクレーブ中で 180°C, 750~900 psi で 3.5 時間空気酸化する。この間廃ガス中の酸素は 12.4~15.8% の間にある。反応混合物を 70°C で冷却濾過する事によつてテレフタル酸 17.7 g を得る。この際の転化率は 21.3% で, テレフタル酸の収率は 91.6% である。反応中廃ガス中の炭酸ガスは最高 3.6% に達する。

iv) トリル酸誘導体の酸化 前述の如く *p*-キシレン

酸化の問題点は第二段過程にあるが, *p*-トリル酸をそのまま酸化する方法では *p*-トリル酸の融点が高いために反応操作上困難があり, 且又テレフタル酸の生成速度も遅い。又アルカリ性媒質に於ける酸化では反応物がナトリウム塩となつて均質に溶解するため変化率を上げ得る利点はあるが, テレフタル酸と当量のアルカリ及び酸を必要とするため必ずしも有利な方法とは言えず, 更に酸性媒質中の酸化の場合も稀釈剤の使用による有利さはあまりない様である。従つて, テレフタル酸への酸化速度を大とし, 反応操作を容易ならしめるためには, 触媒の検討及びトリル酸誘導体の酸化を考えねばならぬが, これには Imhausen Werke 及び C.R.C. によつて発表された注目すべき特許がある。尙この工業化に成功した Hercules Powder Co. は Imhausen Werke 及び C.R.C. の両社からライセンスを得ている。

Imhausen Werke^{81, 82)} 及び C.R.C.⁸³⁾ の特許は内容に於ては殆んど同一であつて, いずれも *p*-トリル酸のメチルエステルを液相空気酸化してテレフタル酸モノメチルエステルを得るもので, この場合核のメチル基は酸化されるが, エステル基は酸化を受けないと言われている。

従つてこの方法を *p*-キシレンを原料として出発する時は

DMT の四段過程を経るので, 一般には四段法と言われている。

先ず C.R.C. の特許では使用エステルとしては炭素 1~4 の低級アルコールエステル, 特にメチルエステルが好ましく, 反応温度は 300~500°F, 特に 350~420°F, 反応圧は 200 psi 迄, 触媒は油溶性重金属塩特に Cobalt 2-ethylhexanoate, Cobalt naphthenate, Cobalt toluate で濃度は 0.001~0.05% (Co 金属として) が適當である。この反応に於ては約 1 時間程度の誘導期が存在するが, これはベンツアルデヒド 2%, 又は反応混合物を 2% 添加する事によつて誘導期をなくす事が出来る。パーオキシサドの添加は効果が少ないと言われている。第 1 表に反応例を示す。

次に Imhausen Werke によつて出願されたドイツ特許によると一般にポリアルキルベンゼンを酸化すると, 第一のメチル基は容易に酸化されるが, 第二第三のメチル基は, そのまゝでは酸化困難であつて, 先に酸化されたメチル基を適當な誘導体に変えて酸化する事によつて

第1表 トリル酸エステルの酸化

実験 No.	1	2	3	6	7
異性体	混合 ^{b)}	混合	混合	混合	混合
時間 (時間)	10.5	4.75	3.25	9.05	5.25
温度 (°F)	405	405	400	400	400
コバルト触媒濃度 ^{a)}	0.005	0.005	0.05	0.005	0.005
添加トリル酸エステル	Me	Me	Me	Et	i-Pr
“ (モル)	1.22	1.23	1.21	1.16	1.06
回収 “ (モル)	0.30	0.27	0.47	0.19	—
消費 “ (モル)	0.92	0.94	0.74	0.97	—
通過酸素量 (モル)	4.70	2.53	1.67	2.06	1.64
消費 “ (モル)	1.9	1.6	0.73	1.57	0.56
発生 CO ₂ (モル)	0.46	0.4	0.37	0.40	0.12
生成 H ₂ O (モル)	1.11	1.22	0.50	1.36	0.50
生成フタル酸 (モル)	0.64 ^{c)}	0.66 ^{d)}	0.31 ^{c)}	0.29 ^{c)}	—
収率 (モル%)	70	70	42.5	30.0	—

a) コバルトとしての重量 % b) *o*, *m* 及び *p* 体の混合
c) モノエステルとして d) ジエステルとして

順調に酸化されると述べている。以下数種の例を示す。

p-トリル酸メチルエステル 1000 g に炭素数 6~10 を有する混合脂肪酸のコバルト塩 2 g を添加し、120°C で空気流量 1.5 l/min で 8 時間酸化する。反応後 30°C に冷却濾過、メタノール洗滌する事によつて酸価=313 (理論値 311.5), 鹼化価=621 (理論値 623), 融点 217°C のテレフタル酸モノエステル 240 g を得る。

次に大規模で行う場合、温度調節器、空気吹込口、水分離器附還流冷却器をつけた内容 100 l の酸化槽に炭素数 6~10 の混合脂肪酸のコバルト塩 120 g 及び工業用キシレン 60 kg を添加し、130~140°C、空気流量 1.5~2 m³/hr で酸化する。反応混合物の酸価が約 250 になつてから連続的に 60 kg/hr の割合で反応液を取り出し、20°C に冷却し、遠心分離機で結晶を分離する。この時 8 kg/hr の割合で酸化生成物を得る。これを 8 kg/hr の新しいキシレンで洗滌し、先の濾液と合わせて酸化槽に還流させて反応槽内の酸価を常に 200~280 に保つ。かくて得られたトリル酸を常法によりエステル化して、トリル酸メチルとし、トリル酸メチル 1 kg に対して混合脂肪酸コバルト塩 2 g の割合で添加し、140°C 空気流量 1.5 l/min/kg ester で酸化する。この酸化には内容 100 l の反応槽を用い、これに 60 kg のエステルを添加し、酸価 100~150 に達した後、連続的に反応混合物を取り出し、30°C に冷却遠心分離してテレフタル酸モノメチルエステルを 6 kg/hr の割合で得る。濾液には 6 kg/hr の新しいエステルを添加して再び酸化槽へ戻す。

同特許には、*o*- 及び *m*-トリル酸エステルの酸化例があり、又エステル化に用いるアルコールも、メタノールに限らず芳香族アルコール等種々の例がある。例えば

p-トリル酸の *p*-トリルカルビノールエステルを酸化した場合には、テレフタル酸の *p*-カルボキシベンジルアルコールエステルになり、

エチレングリコールエステルの場合は次の如くなると言う。

更にエステル以外の誘導体、例えば無水 *p*-トリル酸の酸化の例をあげているが、興味ある例として Pseudo-cumol の酸化もある。

VI テレフタル酸の精製及びエステル化

今迄述べてきた方法によつてテレフタル酸を得た場合合成繊維原料としてトリル酸の存在は好ましくないのて完全に除去しなければならない。これに関しては 2,3 の特許^{84,85)} があるが、例えば⁸⁴⁾ *p*-トリル酸 6.7% を含む不純テレフタル酸 100 g、水 2000 c.c. をオートクレープに入れ、175°C、100 psi で攪拌する。1 時間半後加圧濾過し、沈澱をアルカリで再沈澱させると殆んど純粋のテレフタル酸が得られる。

次にテレフタル酸のエステル化に関しては特許が少しあるが^{65,86,87)} 省略する。

VII む す び

以上ベンゼン、トルエン及びキシレンを中心とする DMT の各種の合成法について述べたが、*p*-キシレンの空気酸化法(特に四段法)が有利ではないと思われる。

現在 *p*-キシレンは 200 円/kg 程度であり、又 Hercules Powder Co. の DMT は 70~80 セント/lb で、将来年産 5000 万封度になれば DMT の価格も 45~55 セント/lb に下るだろうと言われている。

我国の石油化学工業が軌道に乗り、国産 *p*-キシレンの生産が開始される日の一日も早からん事を望む次第である。 (昭和 30 年 2 月 14 日受理)

文 献

- 1) 長沢, 松沢, 吉田: 日化第六年会講演要旨集, 51 頁 (1953.4)
- 2) Sensemann, Itubbs: *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 1184 (1932)
- 3) 増尾, 加藤: 工化, **55**, 166 (1952)
- 4) 井本等: 工化, **57**, 458 (1954)

- 5) 井本等 : 工化, **57**, 460 (1954)
- 6) 岡田, 伏崎 : 工化, **57**, 301 (1954)
- 7) Bomz : *Ber.*, **18**, 2305 (1885)
- 8) 三井化学 : 日特公告, 昭 27-2424 (1952.7.1)
- 9) du Pont : U.S.P. 2565461 (1951.8.28)
- 10) du Pont : U.S.P. 2565462 (1951.8.28)
- 11) du Pont : U.S.P. 2565463 (1951.8.28)
- 12) du Pont : U.S.P. 2565464 (1951.8.28)
- 13) 例えば Colemann & Craig : 邦訳 *Org. Syn.* 合冊第 2773 頁等
- 14) du Pont : U.S.P. 2485237 (1949.11.18)
- 15) 例えば du Pont : B.P. 583643 (1946.12.23)
- 16) Gaslight & Coke Co. : B.P. 644707 (1950.10.18)
- 17) " : P.B. 80376 (BIOS 1149)
- 18) " : British Rayon & Silk Journal, **358**, 71 (1954)
- 19) C.R.C. : U.S.P. 2610211 (1952.9.9)
- 20) C.R.C. : U.S.P. 2563802 (1951.8.14)
- 21) Gilman et al : *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4177 (1948)
- 22) " : *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1937 (1947)
- 23) Richter : *Ber.*, **6**, 877 (1873)
- 24) 例えば Kölsh : *Org. Syn.*, **26**, 95 (1946)
- 25) I. G. : F.P., 664611 (1928.11.26)
- 26) Hinke et al : *J. Chem. Soc.*, 2793 (1932)
- 27) I.C.I. : B.P. 397124 (1933.8.15)
- 28) Niedzielski, Nord : *J. Org. Chem.*, **8**, 147 (1943)
- 29) " : *Chem. Eng. News*, 500 (1954.2.8)
- 30) " : *Petr. Refiner*, **33**, 128 (1954)
- 31) " : *Petr. Proce.*, 1070 (1954)
- 32) Low, Perkin : *Chem. Zent.*, I 359 (1905)
- 33) Fichter et al : *Helv. Chim. Acta*, **4**, 935 (1921)
- 34) " : *Helv. Chim. Acta*, **9**, 1097 (1926)
- 35) " : *Ber.*, **47**, 2015 (1914)
- 36) Labharat : *Beilstein IX Haupt* 841
- 37) Allmard et al : *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 641 (1870)
- 38) Fichter et al : *Helv. Chim. Acta*, **17**, 717 (1934)
- 39) 例えば Sultanov et al : *Chem. Abst.*, **42**, 880 (1948)
- 40) 例えば Fittig & Glinzen : *Ann.*, **136**, 311 (1865); Tuley & Marvel : *Org. Syn.* **27**, 86 (1947)
- 41) 井本等 : 日化第七年会講演要旨集 103 (1954.4)
- 42) Aktiebolaget Bofors : B.P. 662139 (1951.12.5)
- 43) du Pont : B.P. 655074 (1951.7.11)
- 44) I.C.I. : 日特公告, 昭 29-826 (29.2.18)
- 45) I.C.I. : 日特公告, 昭 29-1985 (29.4.14)
- 46) C.R.C. : U.S.P. 2587666 (1952.3.4)
- 47) Sensemann et al : *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1129 (1931)
- 48) Wilken : *Chem. Abst.*, **26**, 5406 (1932)
- 49) Schoen et al : *Chem. Abst.*, **44**, 1539 (1950)
- 50) Rafikav, Suvorov : *Chem. Abst.*, **47**, 2142 (1953)
- 51) Infesta et al : *Chem. Abst.*, **47**, 3304 (1953)
- 52) Gasten, Charlot : *Chem. Abst.*, **27**, 5726 (1933)
- 53) Borgmann et al : *J. Org. Chem.*, **17**, 1291 (1952)
- 54) Charlot : *Chem. Abst.*, **27**, 3454 (1933)
- 55) " : *Chem. Abst.*, **29**, 1314 (1935)
- 56) Bone, Drugman : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **20**, 127 (1904)
- 57) Bone, Stocking : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **20**, 106 (1904)
- 58) Stephens : *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1824, 2920 (1926); **50**, 2523 (1928)
- 59) Bell : *Disc. Faraday Soc.*, **10**, 242 (1951)
- 60) Hock, Lang : *Ber.*, **76**, 169 (1943)
- 61) Bell : *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 101~395 (1946)
- 62) Frank : *Chem. Rev.*, **49**, 156 (1949)
- 63) 太田 : 高圧ガス協会誌, **17**, 145 (1953)
- 64) 太田 : 本誌, **12**, 341 (1954)
- 65) I.C.I. : B.P. 623836 (1949.5.24)
- 66) Monsanto Chemical Co. : U.S.P. 2552267 (1951.5.8)
- 67) " : U.S.P. 2552278 (")
- 68) " : U.S.P. 2552268 (")
- 69) " : B.P. 680571 (1952.10.8)
- 70) N.V de Bataatsche Petroleum Maatschappij : B.P. 681455 (1952.10.22)
- 71) I.G. : P.B. 565 (1941.4.29)
- 72) C.R.C. : B.P. 666709 (1952.2.20)
- 73) N.V de Bataatsche Petroleum Maatschappij : Dutch. P. 63989
- 74) Schrader : *Abh. Kenntnis Kohle*, **4**, 319, 129
- 75) Fischer : D.R.P. 364442 (1922.11.25)
- 76) Emerson et al : *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1742 (1949)
- 77) du Pont : U.S.P. 2245528 (1941.6.10)
- 78) Emerson et al : *J. Org. Chem.*, **16**, 1839 (1951)
- 79) Monsanto Chemical Co. : U.S.P. 2559147 (1951.7.3)
- 80) du Pont : U.S.P. 2479067 (1949.8.16)
- 81) Imhausen Werke : ドイツ特許公告 I 4030 IVd/120 (1951.4.12 出願) (1953.4.16 公告) 及びその追加特許
- 82) Imhausen Werke : ドイツ特許公告 I 4137 IVd/120 (1951.4.14 出願) (1953.4.16 公告) 及びその追加特許
- 83) C.R.C. : U.S.P. 2653165 (1953.9.22)
- 84) Monsanto Chemical Co. : U.S.P. 2572575 (1951.10.23)
- 85) " : U.S.P. 2572710 (1951.10.23)
- 86) I.C.I. : B.P. 684334 (1952.12.17)
- 87) du Pont : U.S.P. 2459014 (1949.1.11)