芳香族酸化

Aromatic Oxidation

Dr. R. Landau*

I. 緒 言

Scientific Design Inc. では過去5年間にわたつて、各種の原料から芳香族カルボン酸を製造するのに適した空気による液相酸化法を發展させた。この方法は、従来からある他の方法に比べて、適用範囲が広くて融通性に富み、かつ作業も簡単であつて、経済的にきわめて有利なものとする。以下この方法を仮に“SDI法”と名づけ、現在知られている他の方法と比較検討してみたい。

SDI法にはいくつかの型があるが、そのいずれもが同じ装置でいろんな原料を処理することができる点をまず強調したい。たとえば、3つのキシレン異性体の各々に対応するジカルボン酸に酸化することができるのである。

なお、Scientific Design Inc. と Standard Oil Co. (Indiana) との間には本法の特許権に関して協定ができていることを申し添えておく。

II. 世界における芳香族酸化の工業状勢

A. o-キシレンの酸化 現在 o-キシレンの酸化で無水フタル酸を工業的に造っているのは、Standard Oil of California (Oronite) 社の気相法のみであり、その収率は理論の 50~70%と言われている。

SDI法はこれとは全く異なる技術によつてほとんど定量的に o-キシレンをフタル酸、または無水フタル酸に変えることができる。ナフタリンの不足と o-キシレンの供給事情の好転から考えて、この方法は将来ますます重要となろう。SDI法によれば、原料コストはうちわにみても、他の方法より 25~40%は安くなる。

B. m-キシレンの酸化 m-キシレンからイソフタル酸を得るには、硝酸酸化法と Imhausen の4段法があるが、いずれも収率は 75~80%に過ぎない。

最近、California Research 社ではイオウーアンモニ

ア法を發展させた。本法によるイソフタル酸の収率は 90%と言われ、工業的装置が California に建設され、明らかに m-キシレンからイソフタル酸をつくると言っている。この反応は次式のようなものである。

第2段の硫酸による加水分解工程は腐食性がひどく、240°C, 500psi の条件で3段階を要する。この方法は p-キシレンに対しても応用しうが、o-キシレンの酸化には適用できない。

以上の諸法に比べて、SDI法による液相空気酸化ははるかに簡単であつて、建設費も生産コストもかなり安く、しかも m-キシレンのみならず、o-キシレンや p-キシレンの酸化にも使える利点がある。

C. p-キシレンの酸化 p-キシレンの酸化法には第一に Du Pont および ICI の硝酸法があるが、これは収率が低いばかりでなく、副生物が生じて製品の純度がわるい。にもかかわらず、本法を多少改良したものが、フランス、ドイツ、イタリーなどでも小規模に行われている。

次に Imhausen and Hercules の4段法がある。本法は Hercules Powder 社が年間 6000t の装置を工業的に操業しており、ドイツでも小規模に行っている。本法

* Scientific Design Incorporated 副社長

昭和31年7月4日開催・本会特別講演会講演抄訳

は次の4段の工程からなる。

- a) *p*-キシレンを酸化してトルイル酸にする。
- b) トルイル酸をメチルエステルにする。
- c) トルイル酸メチルを酸化してテレフタル酸モノメチルエステルにする。
- d) モノメチルエステルをさらにエステル化してテレフタル酸ジメチルとする。

この方法は反応工程が多く、不純物ができる可能性も多く、また直接遊離酸が得られない不利がある。

SDI法では、*p*-キシレンを直接空気で酸化してテレフタル酸にするもので、そのやり方は *o*-キシレンや *m*-キシレンの酸化と全く同じである。

D. キシレン混合物の酸化 キシレン異性体混合物の酸化法としては、まず Richfield Oil 社と Standard Research Institute の考案による2段法がある。第1段はキシレン混合物の接触の空気酸化によつてトルイル酸混合物をつくり、第2段ではこれを硝酸で酸化してジカルボン酸とするのである。工程が2段になっているので複雑となり、酸化剤に硝酸を使うのでコストが高くなる不利がある。

SDI法の最も重要な応用面はキシレン混合物の酸化にある。キシレン混合物はタール系でも石油化学系でも安く得られ、その組成は約 $\frac{1}{2}$ が *m*-キシレン、約 $\frac{1}{2}$ がそれぞれ *o*-キシレンおよび *p*-キシレン、残りがエチルベンゼンとパラフィンである。SDI法によれば、このキシレン混合物を空気酸化によつて直接芳香族ジカルボン酸の混合物に収率よく変えられるのである。これらジカルボン酸混合物の用途としては、ジオクチルフタレートより揮発性が低く、しかも同じ効果をもつ可塑剤がつくれ、また種々の多価アルコールとからできるポリエステル類は今までのものより高温で絶縁性のよい電線被覆になる。あるいは、アジピン酸の代りにこれを使つてナイロン型繊維をつくると、非常によいタイヤコードが

できるという話もある。

SDI法はキシレン混合物の酸化に関しては唯一の方法と考えられ、少なくとも一つのプラントが大規模に企業化されようとしている。

E. その他の芳香族酸化 SDI法によれば、上に述べたジカルボン酸のみならず、芳香族モノカルボン酸やトリ以上のポリカルボン酸も一回の通過で収率よく造ることができる。特にフェノールの新製法であるクメン法と結びつけて考えると、*p*-ジイソプロピルベンゼンの酸化でテレフタル酸を得ることは興味深く、SDI法ではすでに中間規模で試験済みである。

III. 芳香族酸化の将来

将来、芳香族酸化工業が世界的にどんな傾向をたどるかを予測することは興味深いので、思いつく事項をあげてみよう。

- a) *o*-キシレンを原料とする無水フタル酸の量はますます増加するであろう。
- b) *m*-キシレンとそれからできるイソフタル酸は工業原料として重要になろう。
- c) 現在注目されているテレフタル酸は国情に応じていろいろな原料からいろいろな方法でつくられるであろうが、やはり一番主要な原料は *p*-キシレンであろう。クメンとあわせて考えると、*p*-ジイソプロピルベンゼンの利用も魅力がある。
- d) タール系または石油化学系のキシレン混合物からジカルボン酸混合物をつくることは世界的に重要となり、現在の無水フタル酸にとつて代つて広く利用されるようになる。
- e) SDI法によつて始めて芳香族カルボン酸類が安く得られ、合成繊維、合成樹脂、塗料などの合成物質の原料としてこれらが広く使われることになる。

(東大工 加藤信八郎 抄訳)

次 号 主 要 目 次

総 説

- シアゾ化合物の反応……………小 方 芳 郎
 繊維化学における光崩壊反応……………鯨 井 忠 五

資 料

- Aldosterone の全合成……………塩 田 三 千 夫

業 界 情 勢

- 医薬品工業の展望……………伊 藤 酉 一
 農薬企業最近の諸問題について……………佐 藤 利 安