

ヘンケル法によるテレフタル酸の製造

久保田利秋

Preparation of Terephthalic Acid by Henkel Process

TOSHIAKI KUBOTA

I 緒 論

合成繊維ポリエチレンテレフタレートはきわめて優れた繊維で世界各国で生産されるようになった。わが国でもテトロンとして工業的に製造され、その最も重要な原料であるテレフタル酸の製造法は多数研究され発表されている¹⁾。そのなかにはテレフタル酸を収率よく製造出来る Henkel 法²⁾があるが、この方法について調べた結果を報告する。

II 実験方法

原料として使用したフタル酸ジカリウムはフタル酸に苛性カリ水溶液を加えて中和し、アルコールで精製したものを完全に乾燥し粉碎したものである。フタル酸モノカリウム、フタル酸、その他ヨウ化カドミウム (CdI_2) 等の触媒はすべて市販品を使用した。

実験操作としては上に述べたフタル酸ジカリウム等の一定量に触媒として CdI_2 を加え、反応容器に入れ炭酸ガス気流中で又空気中で一定温度の電気炉 (電位差計式の温度調節器による) に入れ加熱する。一定時間後に電気炉中より取り出した生成物を放冷し、一定量の水を加えて溶解し不溶の触媒を炉過して除き、その炉液に一定濃度の塩酸を過剰に加えて白色のテレフタル酸を得る。これを炉過乾燥して後秤量する。

III 実験結果及び考察

A フタル酸ジカリウムを原料とした場合

1 原料と触媒の量的関係

フタル酸ジカリウム 200mg, 反応温度 420°C, 反応時間 5 分に一定にし、触媒の CdI_2 量を 10mg より 150mg 迄に変化して Table 1 の結果を得た。即ち触媒 50mg のとき収量は最高でフタル酸ジカリウム 1 モルに対して CdI_2 は約 1/6 モルであった。

2 反応温度及び時間の関係

フタル酸ジカリウム 200mg, 触媒として CdI_2 を 50mg に一定にし、反応温度 350, 400, 444, 492, 511, 516°C の各々について空気中で反応時間を変えてテレフタル酸

の収量及び反応収率を求め、Table 2 及び Fig 1, Fig 2

Table 1

フタル酸ジカリウム 200mg
反応温度 420°C 空気中 反応時間 5min.

CdI_2 (mg)	テレフタル酸 収量 (mg)	収 率 (%)
10	15	10.9
20	20	14.5
30	41.9	30.4
50	57.7	41.9
70	54.7	39.8
100	41	29.8
150	34.4	25.0

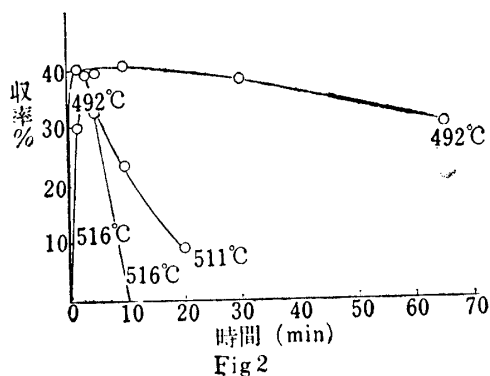
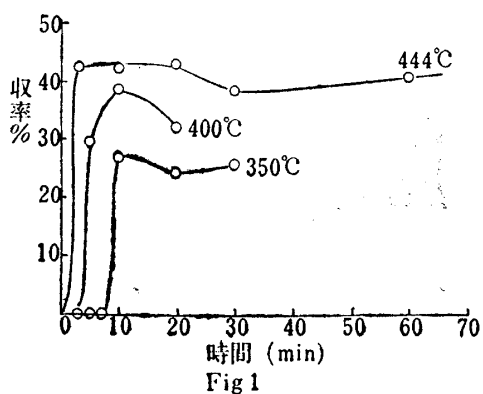
Table 2

フタル酸ジカリウム 200mg
 CdI_2 50mg 空気中

反応温度 °C	反応時間 (min.)	テレフタル酸 収量 (mg)	収 率 (%)
350	5	0	0
"	7	0	0
"	10	37	26.9
"	20	33.3	24.2
"	30	35.3	25.7
400	3	0	0
"	5	40.7	29.6
"	10	52.9	38.5
"	20	43.7	31.8
444	3	58.0	42.2
"	5	58.5	42.5
"	10	57.2	41.7
"	20	59.0	42.9*
"	30	52.4	38.2*
"	60	56.0	40.8*
"	90	60.1	44.3*

反応温度 °C	反応時間 (min)	テレフタル酸 収量 (mg)	収率 (%)
492	2	55.2	40.0
"	5	54.2	39.4
"	10	55.7	40.5
"	30	51.5	37.4
"	65	41.3	30.0
511	3.5	54.6	39.7
"	10	32.2	23.4
"	20	12.4	9.0
516	1	0	0
"	2	41.3	30.0
"	5	45.2	32.9*
"	10	0	0

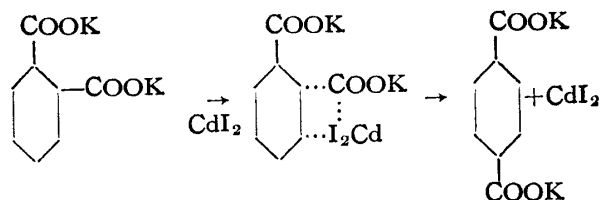
* 印は 2~3 回の実験の平均値



の結果を得た。Fig. 1 に示すように、350°Cではテレフタル酸生成反応には誘導期間があり、444°C迄は温度の上昇と共に収率は増大し、時間の経過と共に収率は減少しない。492°Cでは (Fig. 2) 短い時間での収率はよいが時間の経過と共に空気中の酸素のために炭化されるか脱炭酸されて収率は減少してくる。511°C及び516°Cではこの傾向が著しく、殊に516°Cでは10分後には収率は

0%に低下する。従って不活性ガスの使用が必要であり、高温では反応時間の制御が困難である。B. Raecke³⁾は350°Cでは反応は除々に進行し、400~420°Cが最適で450°C以上では炭化及びその他の分解が起り収率は減少すると述べているが、われわれの場合も似た結果が得られている。

さて Fig. 1, 2でこの反応はラジカル反応と想像されるが、ベンゼン核と COOK の間はラジカル的に分解され、このときに触媒 CdI₂ が有効に作用するものと考えられる。芳香族のラジカル置換はすでに導入されている置換基が何であっても例外なくオルソ又はパラへの置換であり、COOKがベンゼン核より離れた後のベンゼン中の自由電子はベンゼン核中を移動し、それに伴ってH原子も移動して異性化が起ること⁵⁾が知られているから下式のようにパラ位に転移するものと思われる。



ベンゼン核と COOK の間の C-C 結合を Cd 塩が破壊することは安息香酸バリウム⁶⁾、及び安息香酸誘導体⁷⁾が Cd 塩の存在のときに容易に分解してベンゼンを与えることから類推される。

又 Cd 塩の中ヨウ化物が有効であること³⁾⁸⁾はベンゼン核とヨウ素が分子化合物か π Complex⁹⁾をつくり、破壊及び転位を容易にするためと思われる。

3 水分の影響

フタル酸ジカリウム200mg, CdI₂ 20mg に一定にし、夫々に水分を含ませこの量を Karl Fischer 試薬で定量し、夫々の場合についてテレフタル酸の収率を求め、Table 3 の結果を得た。即ち水分の影響は大してないが、触媒中の水分量が減少すれば収率は僅かであるが増大することがわかる。文献によっては微量水分の悪影響につ

Table 3

フタル酸ジカリウム 200mg CdI₂ 20mg
反応温度 385°C 反応時間 60min. CO₂ 中

フタル酸ジカリウム中の水分 (%)	CdI ₂ 中の水分 (%)	テレフタル酸収量 (mg)	収率 (%)
0.51	4.55	48.6	35.4
2.28	1.50	49.6	36.1
1.76	1.50	50.2	36.6
0.51	0.20	54.0	39.4

いて述べてあるのと¹⁰⁾、水分の存在は避ける方がよいが少量の水分は無害であると報告²⁾しているのがある。この Table 3 の結果によれば水分は存在しない方がよいが、その影響は少ないと思われる。

4 触媒以外の添加物の影響

反応温度 492°C で触媒として CdI₂ を加える外に KBr を加えるとき、KBr が 50mg 即ちモル比 CdI₂ : KBr = 1 : 4 のとき最もテレフタル酸の収率がよいことが明らかとなった。(Table 4 a) 又ハロゲン化カリウムの種類を KF, KCl, KBr, KI とするときは KBr を加えたとき最も収率がよいが、(Table 4 b) 反応温度を 444°C に低下させたときは KI, KBr が同じ位に収率がよかった。(Table 4 c) その他の添加物について種々調べたが、Table 5 に示すように、CdI₂ の触媒作用に対して有効に或はその反対に作用するようであるが、夫々一回の実験であり出来た生成物が白色の沈澱物をつくらない場合があり更に検討が必要であると思われる。

Table 4

フタル酸ジカリウム 200mg CdI₂ 50mg

反応時間 20min. 空气中

a 492°C

添加物 KBr(mg)	テレフタル酸 収量 (mg)	収率 (%)
5	40	24.2
10	45.4	33.0
20	47.8	34.7
50	52.6	38.2
100	31.7	23.0

b 492°C

添加物 50mg	テレフタル酸 収量 (mg)	収率 (%)
KF	22.1	16.2
KCl	34.1	24.8
KBr	52.6	38.2
KI	31.7	23

c 444°C

添加物 50mg	テレフタル酸 収量 (mg)	収率 (%)
KF	44.3	32.2
KCl	46.4	33.7
KBr	57.0	41.4
KI	58.7	42.7

Table 5

フタル酸ジカリウム 200mg CdI₂ 50mg

反応温度 420°C 附近 反応時間 5min. 空气中

添加物 30mg	テレフタル酸 収量 (mg)	収率 (%)
Na ₂ WO ₄	74	53.9
KBr	69	49.5
BaCl ₂	60	43.7
H ₂ MoO ₄	59	43.0
CrO ₃	53	38.6
FeCl ₃	51	37.1
ZnCl ₂	50	36.4
Zn	47	34.2
—	46	33.5
V ₂ O ₅	45	32.8
CaCl ₂	44	32.0
MgCl ₂	44	32.0
Sr(NO ₃) ₂	42	30.6
AlCl ₃	41	29.9
MnCl ₂	37	27.0
PbO	36	26.2
Th(NO ₃) ₄	34	24.8
CaO	29.3	21.2
PbCl ₂	28	20.4

B フタル酸モノカリウム及びエステル塩を原料とした場合

フタル酸モノカリウム 200mg に触媒として CdI₂ を 20mg 加え、反応温度 390°C で炭酸ガスを通したときの時間的変化を Table 6 a に、触媒 50mg で、反応温度 444°C で炭酸ガス中及び 492°C で空气中の時間的変化を Table 6 b, c に示す。これらを Fig. 3 に併せて示したが、空气中 492°C でも収率に時間的変化がないのに比して、炭酸ガス気流中 444°C で時間的に収率が減少することは興味のあることである。又空气中 492°C の収率はフタル酸ジカリウムの同じ条件の収率の半分であるが、このことは COOK がベンゼン核より切れて後に反応するとするとジカリウムでは COOK が 2 個、モノカリウムでは COOK が 1 個であることにより説明される。

Table 7 にはフタル酸モノエステルカリウム塩の結果があげられているがいずれの場合も収率の低いことが知られる。このことは COOR 基の二つの酸素上の陰電荷が小さいから転位は促進されないと考える¹¹⁾と説明される。但しクロヘキシル基の場合の説明は明かでない。

C フタル酸を原料とした場合

この場合の結果を Table 8 に示すが、苛性カリ及び触

Table 6

フタル酸モノカリウム 200mg			
分類	反応時間 min.	テレフタル酸 収量 (mg)	収率 (%)
a	CdI ₂ 20mg	反応温度 390°C	CO ₂ 中
b	// 50mg	// 444°C	CO ₂ 中
c	// 50mg	// 492°C	空气中
a	30	29.8	18.3
	90	33.0	20.6
	180	46.7	28.7
b	5	52.3	32.3
	10	43.0	26.6
	20	34.0	21.0
	30	24.7	15.3
c	2	32.6	20.0
	5	35.7	22.0
	10	38.4	23.7
	30	34.0	21.0
	65	30.8	19.0

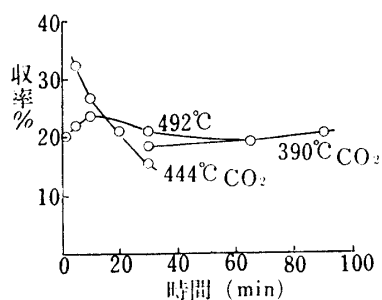


Fig 3

Table 7

CdI₂ 20mg 反応温度 390°C
反応時間 30min. CO₂ 中

原料 200mg	テレフタル酸 モノエステル (mg)	収率 (%)
モノメチルフタル酸カリ	10.9	7.0
モノブチルフタル酸カリ	0	0
モノシクロヘキシルフタル酸カリ	27.8	16.0

媒として CdI₂ を加えないとテレフタル酸は生成されない。苛性カリの代わりに炭酸カリでは少量生成されるが苛性ソーダ、塩化カリ、酢酸カリでは全く生成されなかった。又炭酸ガスを通さないときは収率は低下することがわかる。苛性カリの量により収率は変化し、その最高はフタル酸と苛性カリのモル比が 1 : 1 の場合であった。

Table 8

フタル酸 139mg CdI₂ 20mg
反応温度 390°C 反応時間 60min. CO₂ 中

添加物 (mg)	テレフタル酸 収量 (mg)	収率 (%)
KOH 23.4	11.4	8.3
// 54.6	23.7	17.0
// 54.6	8.4	6.0(空气中)
// 97.6	19.2	13.8
// 187.3	8.4	6.0
K ₂ CO ₃ 114.5	3.3	2.3
KCl 400	0	0
CH ₃ COOK 200	0	0
NaOH 200	0	0

IV 総括

- 1) フタル酸ジカリウムの原料の場合には CdI₂ とのモル比が 6 : 1 のときテレフタル酸収率は最高であった。反応温度は 444°C 附近が良好で、水分は触媒にあるとき多少影響された。その外触媒として CdI₂ に更に種々の添加物を加えて調べられた。
 - 2) フタル酸モノカリウムの原料の場合には同じ条件ではジカリウムのときの半分の収率であった。モノエステルカリウムの原料の場合の収率は低かった。
 - 3) フタル酸を原料とした場合、同じく CdI₂ の触媒で苛性カリをフタル酸と同モルを加えたとき最も収率がよかった。
- 本実験実施に当り田花、南崎、出谷、扶川諸嬢の御努力に対し深く謝意を表します。

文 献

- 1) 袈裟丸, 化学工業, 11, 546 (1960)
- 2) B. Raecke to Henkel Cie. Ger. Patents 936, 036 (1955)
- 3) B. Raecke. Angew Chem. 70 1 (1958)
- 4) R. L. Dannley, M Gppin. J. Am. Chem. Soc. 74 332 (1952)
- 5) N. N. Semenov. "Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity" 94, (1958) in Russian
- 6) 現在研究中
- 7) D. G. Jones, P. Smith to Imperial Chemical Industries Ltd. Brit. Patents 735, 300 (1955)
- 8) Y. Ogata, M. Tsuchida, A. Muramoto. J. Am. Chem Soc. 79 6005 (1957)
- 9) M. T. S. Dewar "The Electronic Theory of Organic Chemistry" (1949)
- 10) 上原, 化学工業, 9, 129 (1958)
- 11) 小方, 化学と工業, 11, 148 (1958)

(1960年7月11日受理)