

## 4. 高分子合成化学における進歩

### 4.1 モノマーの合成

大阪大学工学部 大平 愛 信  
 応用化学教室

最近の合成樹脂、合成繊維の飛躍的な発展は目をみはるばかりで、人間の生活そのものまでも根底から変貌させつつあることは齊しく認めるところであるが、それら合成樹脂、合成繊維の多角的な生産増加は当然それらの原料であるモノマーの多角的な生産増加を誘引するとともに、そのモノマー合成工業自身の中に鋭角的な技術革新を宿命づけ、いまや世界の化学工業にモノマー合成工業のしめる比重は加速度的増大の一途を辿っている。そしてモノマー合成工業の最も顕著な変革は、原料面と技術面に大きくあらわれ、石炭、カーバイドから石油への転換およびその新原料に対する積極的なプロセス開発に集約されているといっても過言ではあるまい。右の観点から合成樹脂および合成繊維の代表的なモノマーの幾つかをとりあげ解説を試みる。

#### 4.1 オレフィン類

##### 4.1.1. エチレン

従来、エチレンは主としてエタノールの脱水や石油精製工業の廃ガス中にふくまれるエチレンの分離回収によって製造されてきた。しかし、近年エチレン系石油化学製品の需要が急激に増大するにしたがい、安価にしてかつ大量のエチレンを製造する技術が要求されるようになるとともにエチレン製造原料として天然ガス、合成石油副生ガス、製油所ガス、ナフサ類、灯油およびガス油などが積極的にとりあげられてきた。そしてその製造法は、天然ガスまたは分解および改質装置より得るガス中のエタン、プロパンを熱分解する方法と軽油または重油の熱分解または接触分解によって生成するガス中のエチレンを分離する方法に2大別される。現在、工業的に行なわれている主な製造法を重点的にのべると、管式熱分解法、カタロール法、ペブルヒーター法、部分燃焼法、サンドクラッカー法等がある。管式熱分解法 (Coil cracking process) は、もっとも広く採用されている方法で、これに Stone & Webster 法、Foster-Wheeler 法、Lummus 法、Kellog 法、Koppers 法等がある。原料

として各種のガスまたは軽質液状油が一般に用いられ、特殊加熱炉中の熱分解反応管を外部より均一に加熱し、予熱された原料をスチームとともに管中をとおして熱分解し、エチレンとプロピレンを製造する。分解温度は700~800°C、圧力は1~2 atmで、接触時間は大体0.6~1.3秒である。現在わが国で稼働しているエチレン製造装置は主として本法を採用し、上記 Stone & Webster 社の設計によるものである。原料による経済性は各国事情によって異なり、たとえば米国のような製油能力の大きい国では製油所ガスであるエタンやプロパンを分解するのが有利であるのに反し、英国や日本のように製油所ガスの供給が少い国ではナフサやガス油のような液状原料を分解するのが有利である。カタロール法 (Catarole process) は、英国の Petrochemicals 社で開発された技術で、銅系触媒使用下に石油留分の熱分解および脱水素環化によるエチレンおよびプロピレンならびに芳香族炭化水素を製造する方法で、反応温度は630~650°C、圧力は1.5~3.5 atmで原料としてナフサが使用される。ペブルヒーター法 (Pebble heater process) は、移動床式特殊分解法の1つで、熱媒体として耐熱性のペブルを用い、これを加熱して軽質炭化水素と接触させ、分解する方法でエチレン収率が高い。(本法は米国の Phillips petroleum 社によって開発された技術である)。サンドクラッカー法 (Sand cracker process) も移動床式特殊分解法の1つで、熱媒体として粒状の砂を使用し、原料としてガス状または液状炭化水素のみならず未脱硫の原油をふくめた高沸点炭化水素を用いることができるのが特色である。約400°Cに予熱された原料を過熱水蒸気とともに分解反応塔に通し、750~850°Cに加熱された熱砂と0.3~0.6秒接触させ分解される。本法の特色は、その生成ガス中のプロピレン対エチレンの比を0.3~0.8の広範囲にかえることができることである。

本法は、西独の Lurgi 社と Rhurgas 社により開発された技術で、西独で大規模に工業化されている。部分燃焼法 (Partial combustion process) は、第二次世界大戦中独の I.G 社で合成石油からの副生エタンを3モル倍の酸素共存下に850~900°C、0.5 atmで分解し、70

9%収率でエチレンを合成したのにはじまる技術で、送入原料を酸素または空気の一部燃焼させ、この燃焼熱で原料を分解させる方法である。最近、UOP社(米)が大気圧下で空気を使用する方法を開発し、プロパンの転化率79.5%、分解ガス中のエチレン18.0%の結果をえている。

#### 4.1.2 プロピレン

最近、プロピレン系石油化学製品の需要が急激に増大するとともに、安価にして大量のプロピレンの製造が強く求められるようになってきた。プロピレンは、原油から直接とれるスタビライザー・ガス、軽質揮発油からの精製ガスおよび湿性天然ガス等から分離されるLPG、重質揮発油の改質ガス、軽油や重質油の分解ガス等のPP留分からの分離によっても製造されるが、現在プロピレンは主として前項のエチレン製造のさいの分解ガス中に10~18wt%ふくまれているものを、吸収法、ハイパーソープション、低温分離法および深冷分離法等によって精製している。(ただし、ポリプロピレン、グリセリンおよびイソプロパノール等の合成原料以外の高純度のプロピレンを必要としない合成のさいにはPP留分をそのままプロピレン源として使用する)。

#### 4.1.3 ブテン類

ブテン-1および-2は、工業的には主としてn-ブタンの脱水素により製造され、それにはUOP法、Houdry法、Phillips法などがある。UOP法およびPhillips法では触媒をつめた細管を多数平行にならべ外部に燃焼ガスを送って加熱する。圧力はほぼ1気圧、600°Cで操作され、転化率30~35%、循環収率約75%でブテンがえられる。Houdry法は熱容量の高い不活性物質(アランダム等)を触媒粒と混合して触媒床の熱容量を高め、脱水素時に熱を放出するように設計され、600°C、圧力150mm Hg、液空間速度1~1.5で反応される触媒は主としてアルミナを担体とする酸化クロム系のもので、触媒の再生は各法とも独自の工夫がなされている。(その外クラッキング法でもえられる。)純度の高いブテン-2をうるには正-ブチレン(1-ブテン混合物)の接触異性化法による。

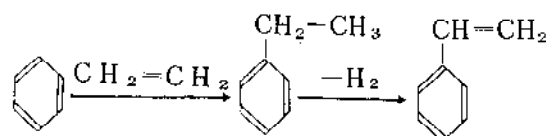
イソブテンは、工業的にはn-ブテンと同様にイソブタンの接触脱水素によって製造されるが、特別に純粋なイソブテンをつくる際には石油精製ガスのC<sub>4</sub>留分を選択的に希硫酸に吸収して分離し、加熱してイソブテンを再生する。

#### 4.1.4 スチレン

スチレンの製造法は数多くあるが、現在最も広く工業化されている方法にエチルベンゼンの脱水素法がある。原料のエチルベンゼンは、石油類の熱分解や改質によ

てもえられるが、一般にはエチレンをベンゼンにアルキル化してえている。このアルキル化に無水塩化アルミを触媒とし、95°C、5lb/in<sup>2</sup>の反応条件での連続液相反応と、加圧下で磷酸またはシリカアルミナを触媒とする気相反応とがある。気相アルキル化法で最もよく知られているのにUOP法がある。本法は固体磷酸を触媒とし、230~325°C、40~60atm、エチレン対ベンゼン=0.2~0.25で反応させる方法で、耐蝕性の装置が不要で、触媒が安くかつ取扱い易く、エチレンに対する収率が97~99%に達するので塩化アルミより有利であるが、しかし副反応防止のためエチレンに対し多量のベンゼンを使用するのでベンゼンに対する一回通過収率が低い欠点がある。最近、注目をひいているのに石油精製の副産物としての低濃度(約10%)のエチレンが使用できるAlkar法がある。本法では触媒として弗化硼素と鉄錳金属弗化物の錯塩と弗化水素の混合物が使用されるが、この触媒は安定で取扱い易く、かつ腐蝕性がないことが有利である。

上記のようにして合成したエチルベンゼンを大過剰の水蒸気の存在下に脱水素触媒上に約600°Cで通し選択的に脱水素してスチレンを製造する。



本脱水素反応においては、生成スチレンの約7倍重量の水蒸気を使用されるが、これは本反応が吸熱反応であるので反応熱を供給するため、触媒上に生成する炭素と反応して触媒の耐久力を増大させるためおよび生成スチレンは重合しやすいので反応温度を下げる必要があり、そのため反応中のエチルベンゼンの分圧を低下させるためなどの理由による。本法では一般には3~4成分またはそれ以上の多成分よりなる触媒が用いられ、活性成分としてFe, Ni, Co, Mn, Cr, Zn, Mg, Be, Cuなどの酸化物、促進剤としてK, Rb, Csなどの酸化物、水酸化物、塩類、安定剤としてAl, Mg, Ca, Bi, Sn, W, Moなどの酸化物、また希沢剤としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, MgO, アスベストなどの適当な組合せでつくられ、その詳細に関しては不明であるが一般にはShell社の105型触媒が広く採用されている。脱水素反応収率は約90%で、一回通過収率および選択率はそれぞれ35~40%、および90~92%程度である。

#### 4.1.5 ブタジエン

i) n-ブテン法。n-ブテンを脱水素する本法は、戦後以来ブタジエン製造の主流をなしてきたが、後述の他の製造法の進出により漸次後退していくようである。原

料ブテンを、約560°Cに予熱された循環ブテンとともに過熱水蒸気(700°C)と混合し、触媒床のある反応器で、約600°C、100mmHgで反応させる。本反応の触媒としてよく知られているものに **Esso 1707型** ( $\text{MgO} 72.4\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 18.4\%$ ,  $\text{CuO} 4.6\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} 4.6\%$ ), **Shell 105** ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 90\%$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 4\%$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 6\%$ ) および **Dow B** 触媒などがあり、各触媒によって若干反応条件を異にしている。たとえば、**Dow B** 触媒では温度 520~630°C、水蒸気/炭化水素比 18、ブテン空間速度 90~100/hr、1 回通過転換率30%で収率は 92~94%といわれている。

ii) **n-ブタン法**。n-ブタンを脱水素する本法は、n-ブテンが航空ガソリン原料としての用途が増大するにつれ、すなわち n-ブテン法の後退とともに重要性が急激に増大してきた。本法には、n-ブタンをまず n-ブテンに脱水素し、さらにこれを脱水素してブタジエンとする 2 段法と、n-ブタンから直接ブタジエンを合成する 1 段法とがあるが、**Houdry** 社によって開発された 1 段法が最近では最も広く採用されているので、これについてのみ述べる。原料 n-ブタンを、循環ブタンおよびブテンとともに混じり約580°Cに予熱し、反応、放出、再生の 3 基からなる脱水素反応器に通し反応時間 7~15 分反応させる。触媒は活性アルミを担体とする酸化クロム (18~20%) で、一回通過当りのブタジエン収率は 11.5 wt % で、収量は 52% である。

iii) その他の製法。天然ガスからえられるメタンの熱分解によってアセチレンをつくり、これとホルムアルデヒドとのレペ反応により 1,4-ブチンジオールをえ、水添環化してえられるテトラヒドロフランを脱水してブタジエンをうる **Anic 法** (伊)、エタノールの酸化によりアセトアルデヒドを合成し、アルデヒドとアルから脱水素・脱水反応によりブタジエンをうる方法 (これはソ連で現在実施されており、それに **Ostromislensky 法** と **Lebedev 法** とがある) およびナフサのクラッキングでエチレンを製造するさいに副生する  $\text{C}_4$  留分中のブタジエンを溶剤で抽出する方法などがある。

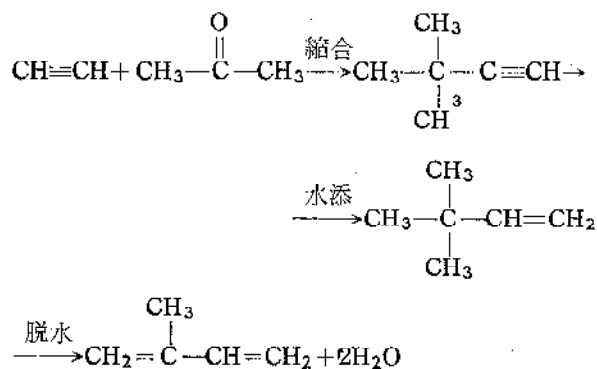
#### 4.1.6 イソブレン

イソブレンの製造法は数多くあるが、現在最も重要視されている幾つかについてのべる。

i) **イソペンタン-イソアミレン法**。イソペンタンやイソペンテンを脱水素してイソブレンを製造するプロセスに **Houdry 法** がある。本法は、温度 1000~1500°F、液時空間速度 1.5~3.5、減圧度 22~24 inch/Hg、アルミナ-クロム触媒を使用下に脱水素し、高純度のイソブレンを製造する方法であり、原料がガソリン中の  $\text{C}_5$  留分 (イソペンタン 59.3%, イソペンテン 30.5%) のとき 58.6 モル% の収率でイソブレンがえられるが、原料のイ

ソペンタンと約 3 倍量の n-ブタンとの混合ガスを同時に脱水素して、ブタジエンの併産をおこなう方がイソブレン収率 (61.0 モル%) が高い。上と同様にイソアミレンとブテンの混合ガスからイソブレンとブタジエンを併産するプロセスに **Shell 法** がある。本法においても 99% 純度のイソブレンがえられる。

ii) **アセトン-アセチレン法**。

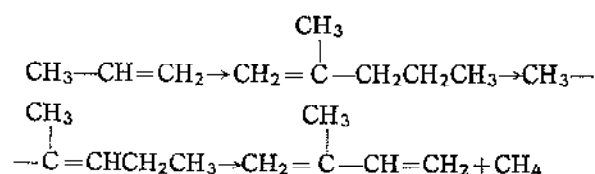


上式に示されるように、アセチレンとアセトンを縮合させて 92~95% 収率でメチルブチノールを合成し、これを部分水添してメチルブテノール (96~100%) 収率を、さらにアルミナ触媒下に 290~300°C で脱水すれば 86~88% 収率でイソブレンがえられる。本邦においても研究されたことがあるが、原料のコスト高により工業化にはいたっていない。なお、本法の別法ソ連としての **Favorskij 法** がある。

iii) **イソブテン-ホルムアルデヒド法**。本法は、フランス国立石油研究所によってなされた方法で、イソブテンとホルムアルデヒドを酸触媒下に 210°F で縮合 (**Prins 反応**) させてメタジオキサンを合成し、これを 750°F 以下で接触分解してイソブレンをうる。

この改良法として、シリカ-アルミナ触媒上に、イソブテンとホルムアルデヒドの 6 : 1 モル比の混合ガスを 250~350°C、接触時間 2 秒以下で通すと消費されたホルムアルデヒドに対し 86~87% の収率でイソブレンがえられる 1 段法がある。本法は、ソ連、米国のみならず本邦においても工業化が検討されている。

iv) **プロピレン法**。本法は米国の **Goodyear-Scientific Design** によって開発された技術でユーテイリイテイの点で高く評価されている。本法の最も問題になる点はプロピレンの二酸化で、ニッケル-アルミナ触媒下に 240°C、700 psi で反応させるとか、トリプロピルアルミニウムを触媒とする反応などで難点を解決している。二酸化によってえられた 2-メチル-1-ペンテンをシリカ-アルミナ触媒下、150~300°C で 2-メチル-2-ペンテンへ異性化し、さらに水蒸気、微量の臭化水素と混合し 650~800°C で熱分解するとイソブレンがえられる。

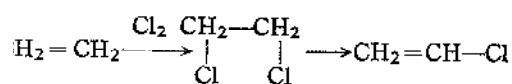


これと似た方法に、エチレンとプロピレンをトリエチルアルミニウム触媒下に共二量化し、えられた2-メチル-1-ブテンを脱水素してイソプレンとする方法などがある。

## 4.1.2 ピニル・モノマー

### 2-1 塩化ビニル

塩化ビニルの製造は、現在わが国ではアセチレンと塩化水素との気相反応によっている。すなわち、活性炭（またはシリカゲル）に  $\text{HgCl}_2$  または  $\text{ZnCl}_2$  を吸着させた触媒を使用し、 $120\sim 200^\circ\text{C}$  でアセチレンと塩化水素とを反応させると、収率90%以上で塩化ビニルがえられる。しかし原料アセチレンはカーバイドからえているため当然コスト高はまぬがれず、安価な原料への転換がせまられた。ここに登場したのが天然ガスや石油の熱分解によってえられアセチレンすなわち石油アセチレンである。石油アセチレン製造法に、ザクセ法、Montecatini法、SBA法、ウルフ法、ヘキスト法、坩法など多くのプロセスがあることは周知の通りである。しかし石油アセチレンには副生物の利用をあわせ考えなければならない問題がある。これに対し、大規模に生産されかつ低廉となりつつあるエチレンを基礎原料とする塩化ビニルの製造法（EDC法）が急激に抬頭し、世界各国で大規模に工業化されつつある。EDC法は、エチレンと塩素とから二塩化エタンの製造および二塩化エタンの力性ソーダまたは熱分解による塩化ビニルの製造の二段階よりなっている。



二塩化エタンの製造は気相法または液相法によってなされる。気相法では、エチレンと塩素とを温度  $80\sim 135^\circ\text{C}$  で触媒を含む反応管に通し約90%収率で二塩化エタンをえている。本法における触媒として一般にはシアンカリ、塩化アルミ、塩化鉄水溶液を蒸発固化したものを、また低濃度のエチレンを使用する場合には、無水塩化カルシウム単独、またはこれにバリウム、ストロンチウム、コバルト、ニッケルなどの塩化物を添加したものを使用する。液相法では、塩化第二鉄を触媒とし、温度  $30\sim 50^\circ\text{C}$ 、1気圧以上で二塩化エタン溶解中でエチレンと塩素とを反応させる。しかし液相法では塩素の置換反応はさけ難く、三塩化エタンなどが副生する。

上のようにつくられた二塩化エタンを脱塩化水素にすれば塩化ビニルがえられる。約6%濃度の力性ソーダ水溶液に過剰の二塩化エタンを混合し、 $140\sim 160^\circ\text{C}$ 、 $100\sim 175\text{ psi}$  で短時間反応させると、95%収率で塩化ビニルが製造されるが、食塩が同時に生成するため塩素利用の点から後述の気相法に比して経済的に不利である。気相法では、無触媒下では  $450\sim 650^\circ\text{C}$ 、加圧下に反応させ、軽石、陶土、活性炭などの触媒存在下では  $300\sim 400^\circ\text{C}$ 、加圧下に反応させ、好収量で塩化ビニルが合成される。

その他の製造法として二塩化エタン熱分解法とアセチレン法を組合せた Monsanto法などがある。これは二塩化エタンの熱分解ガスを二塩化エタンで洗滌し生成塩化ビニルを吸収し、塩化水素を含むガスをアセチレンと反応させて塩化ビニルをつくる方法である。

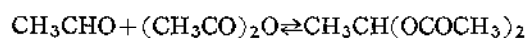
最近、坩研究室でエチレンと塩素とからの一段による塩化ビニルの直接合成法が確立され注目を集めている。

### 2-2 酢酸ビニル

酢酸ビニルの製造法にはよく知られる通り古くから基礎原料としてアセチレンを使用し、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Zn}$  塩などを触媒とし液相で酢酸と反応させる方法と、活性炭を担体とする酢酸亜鉛を触媒とし気相で酢酸と反応させる方法とがあり、広く工業化されてきた。しかし、アセチレンを基礎原料とする一連の化学工業がアセチレンの非経済性のため新原料への転換を考えざるをえない立場に追い込まれている現況からみて、非アセチレン法に重点をおいてのべる。

#### i) アセトアルデヒド-無水酢酸法

本法は、セラニーズ社より開発され工業化されているプロセスで次式に示されるようにアセトアルデヒドと無水酢酸とからエチリデンアセテートを合成し、これを脱酢して酢酸ビニルを製造する二段法である。

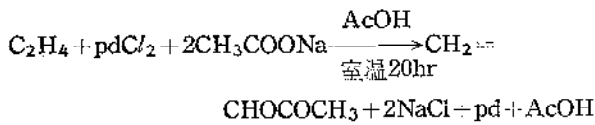


すなわち、アセトアルデヒドとその1.5モル倍以上の無水酢酸とを塩化第二鉄（1%濃度）の存在下、室温で  $1\sim 1.5\text{ hr}$  反応させると90%以上の収率でエチリデンアセテートが合成される。これを無水酢酸40%溶液としベンゼンスルホン酸（2%）を触媒とし、室温  $24\text{ hr}$ 、ついで  $140^\circ\text{O}$ 、数時間反応させると70%以上の収率で酢酸ビニルがえられる。本法が企業として成立するのは、セラニーズ社でのプロパン-ブタン直接酸化工業の総合企業の一環として企業化されているためである。

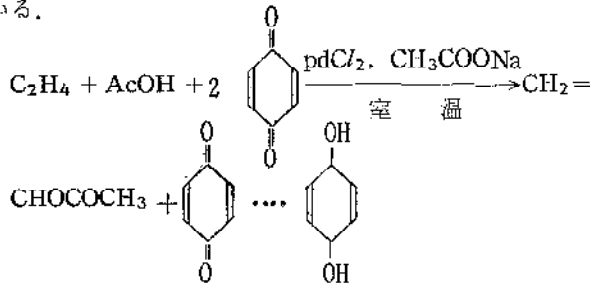
#### ii) エチレン酸化法

塩化パラジウム存在下、エチレンの酸化によるアセトアルデヒドの合成はヘキスト・ワッカー法として有名で

あるが、最近、ソ連のモイセフがエチレン-塩化パラジウム・コンプレックスと酢酸ソーダとの反応から酢酸ビニルが好収量で合成されることをみいだした。



上記反応において生成する還元パラジウムの酸化剤としてベンゾキノン（または銅塩）の使用をおこなっている。



本法が直ちに工業的意味があるとは速断できないが、エチレンを酢酸ビニル合成の基礎原料とした所が重要視される所以である。

なお、最近堤研究室にてエチレン・コンプレックスを経由しないエチレンの酸化による酢酸ビニルの新合成法が確立された。

### 2-3 アクリロニトリル

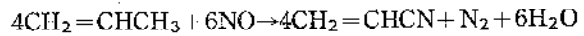
i) 青酸-アセチレン法。わが国において現在工業化されているものはいずれも本法によっていることはよく知られている所である。本法には気相法と液相法とがあり、最近石油アセチレンの伸長とともに気相法が再認識され始めたが、主として現在は液相法が採用されている。ニュラント触媒液 ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}$ ) に、70~90°C, pH 1 に保ちながら、アセチレンと青酸の混合ガス (10 : 1 モル) を吹込むと75%収率でアクリロニトリルが合成される。本法は簡単であるが、副生成物が多く、分離精製が困難だけでなく触媒の劣化を促進さす欠点がある。最近、この欠点をのぞく改良法として触媒水溶液の代りにラクタム溶媒を使用する方法などが考案されている。

ii) ソハイオ法。本法は The Standard Oil 社によって開発されたプロピレン一段法で、新界の注目を集めわが国でも数社が技術導入を計画中のようである。本反応は、隣モリブデン酸 ビスマス ( $\text{Bi}_9 \cdot \text{P} \cdot \text{Mo}_{12} \text{O}_{52}$ ) を触媒とする流動反応器を用い、 $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_3\text{H}_6 = 1 : 1 : 1$ , 空気 :  $\text{C}_3\text{H}_6 = 7.5$  よりなる混合ガスを453°C, 常圧, 接触時間7.8秒で反応させると50.2%の収率でアクリロニトリルが合成される。

従来、二段法 (プロピレン→アクロレイン→アクリロニトリル) として知られていた Distillers 社において

も一段法が提出されたが、ソハイオ法とほぼ同様である。

iii) デュポン法。本法は Du Pont 社により開発されたプロセスで、プロピレンを酸化窒素でニトロソ化し直接アクリロニトリルを合成する方法である。



シリカを担体とする銀系触媒下、450~500°Cの気相反応である。

iv) クナップザック法。

前述のソハイオ法およびデュポン法はいずれもプロピレンを基礎原料としたが、エチレンを基礎原料とするアクリロニトリルの合成法の最も古いものにエチレンオキシドと青酸からエチレンシアンヒドリンを経るエチレンシアンヒドリン法があるが工業的価値が低いため殆んど姿を消してしまい、かわってクナップザック法が登場した。本法はアセトアルデヒドと青酸からラクトニトリルを合成し、これと磷酸の2 : 1 モル混合物を1200°Cの燃焼ガスとともに分解炉に供給し、600~700°Cで1~2秒急激に熱分解をおこない、90%収率でアクリロニトリルを合成する。

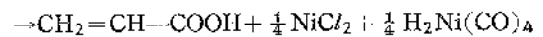
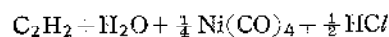
本法はエチレンの直接酸化によるアセトアルデヒドの合成 (ヘキスト-ワッカー法) が可能になった今日、エチレンを基礎原料とするアクリロニトリルの合成法として大いに注目をひいている。

しかし、エチレンと青酸とから一段法によるアクリロニトリルの合成法こそ本命ではないだろうか。

### 2-4 アクリル酸

アクリル酸の製法において、レッベ法出現以前にはエチレンシアンヒドリン法が唯一の工業的製法であり、現在では原料の酸化エチレンが大量かつ安価に製造できるところでのみおこなわれているにすぎない。

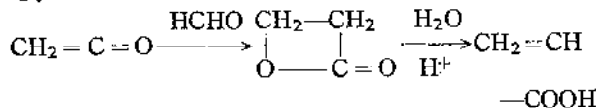
i) レbbe法。アセチレン、一酸化炭素および水を、 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{H}_2] \text{Ni} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  のような複雑なニッケル錯化合物を触媒として150~180°C, 30気圧で反応させるとアクリル酸が合成されるが、反応条件が高温高圧のためアセチレンによる危険およびアセチレンの高次反応物が副生する欠点があり、一方温和な条件で反応をおこなわせるために  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  触媒を使用すると、触媒が高価な上プロピオン酸が副生する。これらの欠点を改良した技術が Röhm & Haas 社により開発された。



加圧下40°Cで反応を開始させ、このときに生成するニッケルカルボニルの複雑な錯化合物を触媒としてアセチレン、一酸化炭素および水の接触反応をおこなわせる。

接触反応によりCOからできたアクリル酸はNi(CO)<sub>4</sub>よりのアクリル酸の約4倍量でしたがってNi(CO)<sub>4</sub>の原単位は殆まで低下する上にプロピオン酸の副生はほとんどない。なお、本法で水の代わりにアルコールを使用すればアクリル酸エステルがえられる。

ii) ケテン法。グッドリッチ法ともいわれ、酢酸またはアセトンからみちびかれるケテンを、硼酸系触媒の存在下にホルムアルデヒドと反応させてβ-プロピオラクトンを合成し、これを0℃以下でカ性ソーダ水溶液で開環し、ついで80℃で濃硫酸で脱水してアクリル酸とする。

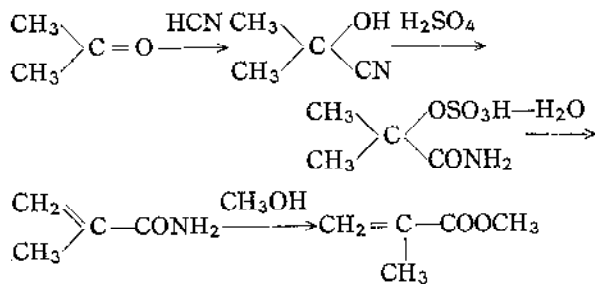


上記のβ-プロピオラクトンを硫酸存在下にアルコールと反応させるとアクリル酸エステルが合成される。

iii) その他の方法。アクリロニトリルの硫酸による加水分解や、プロピレンの酸化によってみちびかれるアクロレインを酸化銀を触媒とするアルカリ性での空気酸化による製造法などがある。

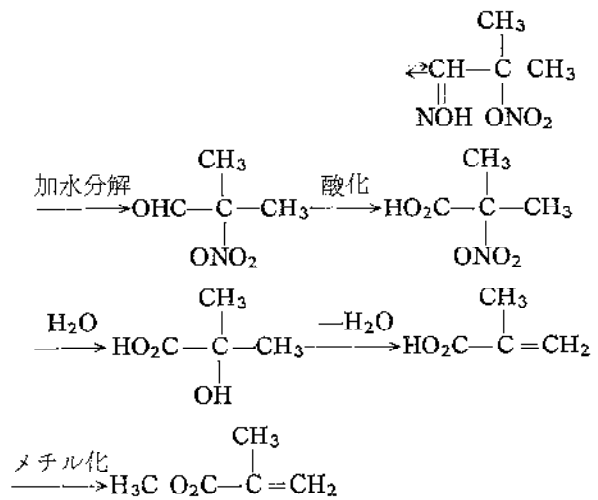
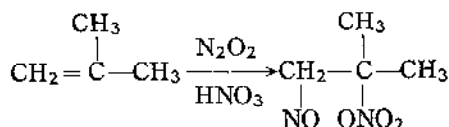
### 2-5 メタアクリル酸メチル

i) アセトンよりの合成法。アセトンとカ性ソーダ水溶液の混合液に、ガス状青酸をとおすと86~90%収率でアセトンシアンヒドリンがえられ、これを硫酸で加水分解し、脱水後メタノールでエステル化するとメタアクリル酸メチルが合成される。



本法は、世界各国で最も広く採用されている技術で、本法により大規模に生産されている。

ii) イソブテンよりの合成。本法は Escambia 法として知られているもので、メタアクリル酸メチルの新合成法として注目されている。イソブテンを硝酸中で過酸化窒素(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)と反応させると、下記のような反応過程をへてα-オキシイソ酪酸が80%の好収率で合成される。このオキシ酸を脱水、メチル化することによりメタアクリル酸メチルが容易に合成される。



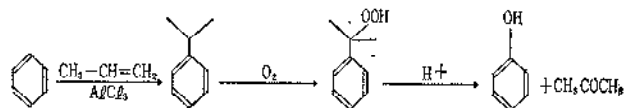
### 4.1.3 その他のモノマー

#### 3-1 フェノール

古くから工業化されているフェノールの製造法に硫酸化法、塩素化法およびラッシュヒ法があることはよく知られている所であるが、本稿においては石油化学の進展とともに開発されたクメン法とダウ法についてのべる。

i) クメン法。本法は、フェノールとともにアセトンを同時に併産することが特長で、世界各国で広く工業化されている。塩化アルミニウムを触媒として、1~数気圧、65~100℃でベンゼンをプロピレンでアルキル化して95~96%収率でクメンを製造する。(本法における原料プロピレンは、通常エチレンプラントのナフサ分解炉よりえられるC<sub>3</sub>留分を使用する。)

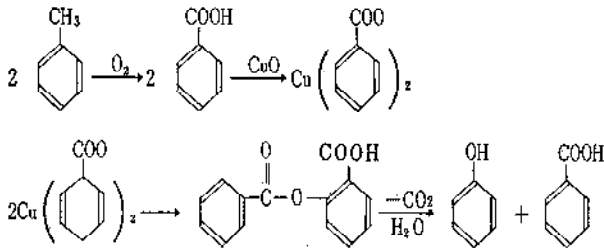
上記のようにして合成されたクメンを、数気圧、100℃付近で空気酸化し、クメンヒドロパーオキシドの濃度が20~30%に達するまで反応をおこなう。ついでヒドロパーオキシドを濃縮し、常圧45~75℃で酸触媒(硫酸、過塩素酸、亜硫酸ガス)の存在下に分解してフェノールとアセトンを合成する。



本法においては、フェノール1トン当たり約1トンのベンゼンおよび約0.6トンのプロピレンを要し、同時に約0.6トンのアセトンを産する。したがって、クメン法は、その経済性がプロピレンの入手およびアセトンの処理によって大きく左右される。

ii) ダウ法。1960年ダウ社(米)により本法によるフェノール製造計画が発表されて以来急に注目されるようになった。従来のフェノール製造法はすべてベンゼンを基礎原料としているのに対し、本法ではトルエンを

原料としているところが特色である。トルエンを液相空気酸化して安息香酸(収率85%)とし、これを溶融し、適量の触媒(酸化銅、安息香酸銅)と促進剤(Mg, Na)などの酸化物または安息香酸塩をこれに溶解せしめ、常圧200~250°Cで液相空気酸化して安息香酸フェニルとする。これを加水分解してフェノールと安息香酸をえる。



本法では、安息香酸よりフェノールの収率は87%で、フェノールにたいしてトルエンが1.3倍量必要であり、トルエン、ベンゼンの価格関係によってダウ法の他法にたいする経済的優劣がきまる。

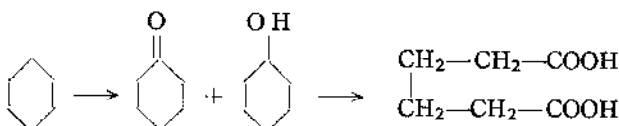
iii) その他の方法。ベンゼンの直接酸化によるフェノールの合成は最も望まれる所で、古くから多くの研究がなされたが生成フェノールがベンゼンより酸化されやすいという本質的な問題のため成功しなかったが、最近、Scientific Design社およびSchnectady Varnish社から別個に直接酸化法の技術が完成されたと伝えられ注目をひいているが、その詳細に関しては全く不明である。

一方、放射線照射によるベンゼンよりのフェノールの合成は目下研究段階でその工業化は遠い。

### 3-2 アジピン酸

フェノールを水素添加してシクロヘキサノールを製造し、さらにこれを硝酸化してアジピン酸を合成する方法は古くからおこなわれてきたが、シクロヘキサンが石油から直接に安価にしかも大量に供給されるようになった現在では過去のものとなった。

i) シクロヘキサンの二段酸化法。シクロヘキサンを、ナフテン酸コバルド触媒下、120~150°C、3.5~5気圧で液相空気酸化すれば、転化率10%、収率60~85%でシクロヘキサノールとシクロヘキサノンの混合物がえられる。この混合物を2モル量の硝酸(濃度50~40%)と70~80°Cで酸化バナジウム、酸化銅存在下に反応させると、90%以上の収率でアジピン酸が製造される。本法は、現在最も重要なアジピン酸の製造法である。

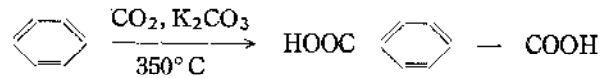


ii) その他の方法。シクロヘキサンの一段酸化によるアジピン酸の製造は、もっとも魅力があるため盛んに工業化試験が試みられているので、近い将来工業化されるであろう。またテトラヒドロフランのNi(CO)<sub>4</sub>触媒下、一酸化炭素とともに270°C、200気圧でレップ反応させると、70%収率でアジピン酸およびカプロン酸(20%)が合成される。しかし、原料テトラヒドロフランの入手の問題から本邦では有望でない。

### 3-3 テレフタル酸

パラキシレンの硝酸酸化法によるテレフタル酸の製造法は、硝酸を使用することによるコスト高、装置の腐蝕および品質の低下のため現在ではすでに過去のものとなりつつある。

i) ヘンケル法。本法は、ヘンケル社(独)で開発されたプロセスで、無水フタル酸、イソフタル酸、安息香酸等からテレフタル酸を製造する。たとえば、安息香酸をカリウム塩とし、400~450°C、炭酸ガス圧50気圧上で触媒(カドミウム、亜鉛、鉛等の酸化物)の存在下に反応させてテレフタル酸(82%収率)とベンゼンとを製造する。最近、本法によりベンゼンよりテレフタル酸がえられるようになった。



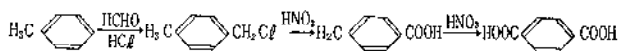
ii) S.D.法。溶剤(飽和脂肪酸)と触媒(鉄、ニッケル、クロム等の臭化物)の存在下、150~250°C、20~30気圧、パラキシレンを一段空気酸化すると87%収率でテレフタル酸がえられ、その製品純度も高く、工程も簡単であるため最も有利な方法とされている。

iii) イムハウゼン法。本法は、P-トリル酸よりテレフタル酸の反応が困難なためP-トリル酸の誘導体へることによりその困難性を解決しようとする多段階法である。すなわち、パラキシレンをC<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>の脂肪酸コバルトの存在下130~150°C空気酸化してP-トリル酸とし、これをメタノールでエステル化し、上記酸化条件でさらに酸化してテレフタル酸モノメチルエステルとする。

iv) オロナイト法。パラキシレン、水、硫黄およびアンモニアを200~350°C、70~250気圧で1時間反応させテレフタル酸を製造する方法であるが、酸化副生成物としてアンモニウム塩、アミド等ができるため、それらの分離が困難である。

v) グロスキンスキイ法。本法はグロスキンスキ社(独)により開発途上にある技術であり、トルエンからテレフタル酸が製造されるので大いに注目を集めている。

る。トルエンをパラホルムアルデヒドと濃塩酸でクロルメチル化し、えられるP-クロルメチルトルエンを硝酸と空気で酸化してテレフタル酸を合成する。



しかし、上記クロルメチル化において、副生成物として相当量のO-クロルメチルトルエンができるため、最終酸化生成物にフタル酸がかなり副生するのが問題である。

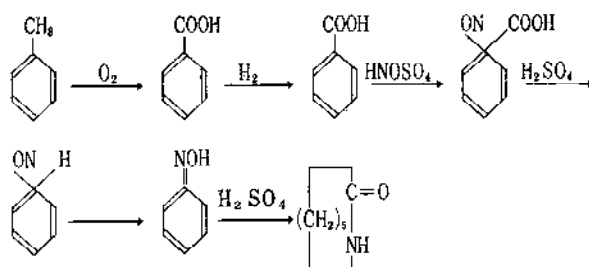
### 3-4 カプロラクタム

従来工業的に実施されているフェノール法では総合収率が85~90%と良好であるが、フェノールおよびヒドロキシルアミンのコスト高と副生硫酸量がカプロラクタムの4~5倍量と多い点が欠点となっている。

i) 空気酸化法。ベンゼンの水添または石油からえられるシクロヘキサンを、液相150°C、10kg/cm<sup>2</sup>、ナフテン酸コバルト存在下空気酸化するとシクロヘキサノンとノールがほぼ等モルえられるが、その軟化率は10%程度と低い。軟化率を高めるとアジピン酸その他の副生物の生成割合が増大してくるが、最近、Zimmer社(独) Inventa社(スイス)など数社が改良法を発表し、副生物の生成を抑制しつつ軟化率を向上させた。

ii) ニトロ化法。Du Pont社ではすでに本法によるカプロラクタムの量産をおこなっている。本法は、シクロヘキサンを液相または気相で硝酸によりニトロ化してニトロシクロヘキサン(収率50~60%)とし、これをCr-Zn-Ag-C系混合触媒を用いて130~105°Cで還元して94%収率でオキシムをえている。

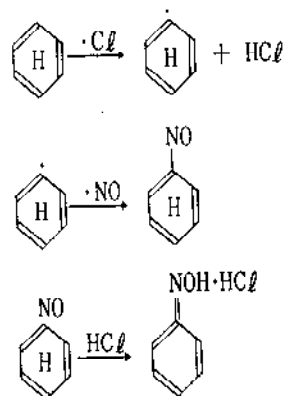
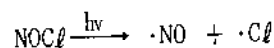
iii) スニア法。本法は、ベンゼンまたはシクロヘキサンより安価なメルエンを基礎原料とするところに特色あり、スニアビスコーザ社(伊)により開発された技術である。トルエンをコバルトおよびマンガンの有機塩の存在下加圧下に酸化して80~95%収率で安息香酸をえ、これを接触還元してヘキサヒドロ安息香酸を合成する。ついでこれを50°C以下でニトロシル硫酸と混合し60~70°Cまで徐々に昇温し、ニトロソ化、脱炭酸およびベックマン転位の3反応を同時におこないラクタムを合成する。(転化率55~70%、収率80~90%)。本法における欠点は、ラクタム化反応においてニトロシル硫酸のほかかなりの発煙硫酸を使用するため、ラクタムに対して5.5~6倍量の硫酸が副生することである。



### iv) 光ニトロソ化法。

塩化ニトロシル(または酸化窒素)とシクロヘキサンの光化学反応においてかなりの好収率でシクロヘキサノオキシムがえられることはかなり古くから知られ斯界の注目をひいていたが、ニトロソ化にともなう各種副反応の抑制および多量の光量を必要とする光化学反応技術の確立という難関があるため長い間見送られていた。最近、よく知られる通り先の問題点を解決した東洋レーヨンによりPNC法として工業化される運びに致った。

本光ニトロソ化の反応過程は次のようである。



本反応におけるオキシムの収率は、シクロヘキサンおよび塩化ニトロシルに対しそれぞれ95~97%である。本合成法は、原料が比較的安価で、他合成法に比し反応工程が少くしかも高収率で経済性が高いが、塩化ニトロシルの腐蝕性および光反応に消費する電力が大きいという欠点があるが漸次その欠点も改善されている由である。