



技術解説

芳香族化成品中間体の工業プロセスの変遷

平 嶋 恒 亮*

化学工業製品の製法の変遷はまた原料と経済性、合成技術、装置材質の歴史の結果である。これらをすべてに互り述べるのは膨大な紙数を要するので、極く限られた主要な化成品中間体の製法の変遷と現状について簡単に述べるにとどめる。

基本的な原料のベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタリンの生産量を表1に示す。表2はUSA、西欧、日本における、この主要3原料の用途である。それぞれの国、地域の特徴が現われている。

基本的な芳香族単環化合物、BTXすなわちベンゼン、トルエン、キシレンは石油（主にナ

フサ）およびコークス炉ガスより分離される。エチレン生産が盛んなUSAではベンゼン含量の低いリフォーマーガソリンより分離しなければならず、安定供給、需要変動に応じるため、表2に示したようにアルキルベンゼン特にトルエンの脱アルキル化による生産が盛んである。

日本、西独のようにコークス製造の盛んな国では石炭原料のベンゼンが10~15%を占める。

エチルベンゼンおよびスチレン

エチルベンゼンの主用途はスチレンで、スチレン製造に要求される規格は、純度>98%, bp. 134~137°, d. 0.8676~0.8684, ベンゼン含量1

表1. 主要原料の生産量 (1,000t / y, 1985)

	ベンゼン	トルエン	o-キシレン	p-キシレン	ナフタリン
U S A	4,460	2,250	310	1,940	170
カナダ	635	310	—	—	20
ブラジル	500	—	80	75	—
西独	1,580	370	210	230	120
英国	740	80	—	270	—
フランス	630	40	60	50	30
イタリア	490	120	100	235	15
ベネルックス	1,100	140	50	110	—
USSR	2,000	850	—	—	140
ポーランド	250	—	—	—	50
東独	300	150	—	—	—
日本	2,280	830	180	720	175
インド	100	—	—	—	—
中国	450	200	—	—	—
メキシコ	—	220	45	110	—
ポルトガル	—	—	30	70	—
スペイン	—	—	30	20	10
ユーゴスラビヤ	—	—	30	60	—
台湾	—	—	50	150	—
韓国	—	—	—	—	20
その他	1,985	840	125	260	200
計	17,500	6,500	1,300	4,300	950

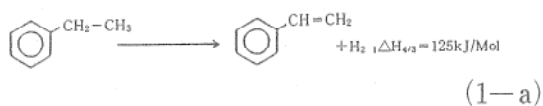
*平嶋恒亮 (Tuneaki HIRASHIMA), 大阪市立工業研究所所長

表2 主要地域におけるベンゼン、トルエン、ナフタリンの用途

	USA	西 欧	日 本(%)
ベンゼン			
エチルベンゼン	57	45	54
シクロヘキサン	14	16	20
クメン	19	22	12
その他	10	17	14
トルエン			
ベンゼン	58	—	10
溶 媒	23	38	46
T D I	9	19	7
フェノール	3	14	—
クレゾール類	—	—	7
カプロラクタム	—	8	—
その他	7	21	30
ナフタリン			
無水フタル酸	60	40	71
農 薬	13	—	—
洗剤、鞣し剤	19	15	5
殺虫・消毒剤	4	9	—
染料・顔料	—	29	11
その他	4	7	13

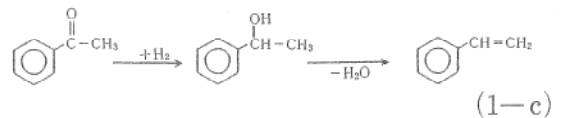
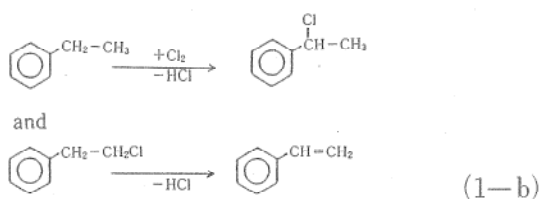
%以下である。主たる製法はベンゼンのエチレン (>99%) によるエチル化で、液相法 (例えばAlkar法—UOP, BF₃/Al₂O₃) と気相法 (1980年以降ゼオライト触媒使用, 例えばBoil-Badger法) がある。消費量は3.6Mt/y (USA), 800,000t/y (USSR), 1.0Mt/y (オランダ), 1.6Mt/y (日本, 台湾, 韓国), 1.03Mt/y (西独)—1985。

スチレンの種々の製造法を式1に示す。エチルベンゼンの脱水素による場合には等温法と断熱法がある (1—a)。等温法には反応器能力に10万t/yの限界がある。

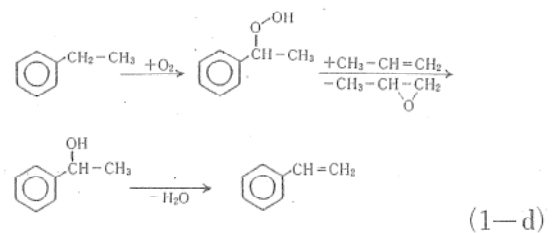


スチレンの品質は99.9wt%, ベンツアルデヒド含量50ppm以下, C_s, C₆芳香族, 500—1,000ppm以下が要求される。

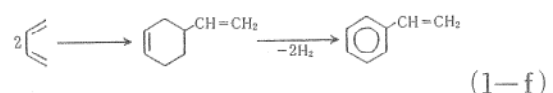
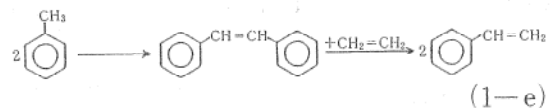
スチレンの他の製法はエチルベンゼンの側鎖クロル化・脱塩酸 (1—b) やアセトフェノンの還元・脱水法 (1—c) は工業的価値がない。プロ



ピレンオキシドの需要がある地域ではHalcon法でエチルベンゼンを空気酸化してヒドロパーオキシドとし, 次にプロピレンと反応してプロピレンオキシドとメチル・フェニルカービノールにし, このカービノールをチタン触媒で脱水 (180—280°) してスチレンとする方法が工業化されている (1—d, Atlantic Richfield, Shell/Netherland, Alcludia/spain, 日本オキシラン)。他に, トルエンを酸化的にスチルベン



とし, 次にエチレンと反応して2モルのスチレンとする (metathesis) 方法 (1—e), プタジェンの2量で4—ビニルシクロヘキサンとし, 酸化的脱水素でスチレンとする方法 (1—f) もあ



るが, 何れも工業化されていない。スチレンの製造法はエネルギー, 原料, 副産物の価格により決まる。エチルベンゼンの生産能力並びにスチレンの生産量を表3に示す。

フェノール

フェノールは1834年, F.F.Rungeによりコールタール中に発見された。古典的なスルホン化—アルカリ熔融法は1825年, M.Faradyが開発し, 1867年, C.A.WurtzとA.Kekuleが改良したものを, Bayer, Monsantoが更に工業プロセスに改良した (2—a)。ポーア戦争から第1次大

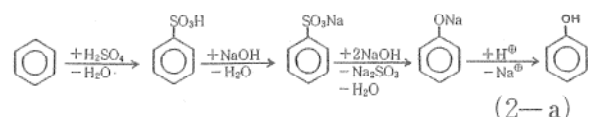
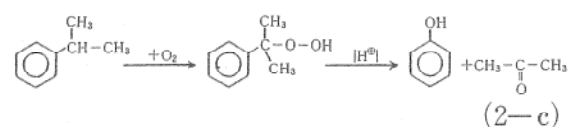
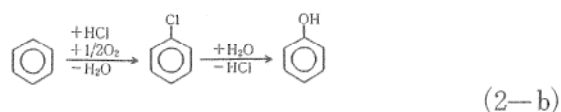


表3 エチルベンゼン生産能力とスチレン生産量
(1,000t / y, 1985)

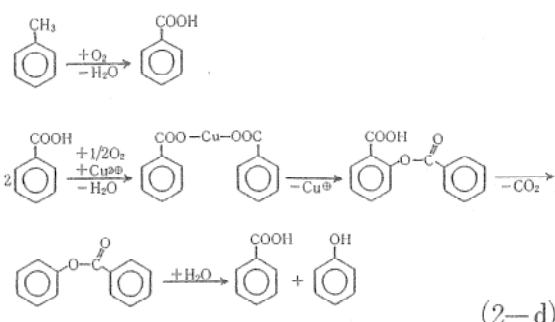
			エチルベンゼン	スチレン
U	S	A	4,200	3,400
カ	ナ	ダ	750	500
ブ	ラ	ジ	320	240
フ	ラ	ン	590	—
西		独	1,100	1,000
オ	ラ	ン	1,300	370
英		国	300	230
イ	タ	リ	—	290
ス	ペ	イ	120	90
U	S	S	1,280	940
サ	ウ	ジ	350	—
日		本	1,500	1,400
韓		国	100	80
オ	ス	ト	140	240
台		湾	400	110
そ	の	他	1,550	410
	計		14,000	9,800

戦にかけて火薬としてピクリン酸の需要が高くなり、大規模な工業となった。基本的には100%硫酸を過剰に用いてベンゼンをスルホン化しNaOHまたはNaHSO₃ (SO₂として回収、後に中和に使用)で中和し、鑄鉄製釜で多量のNaOHと共に320~340°で熔融し、Naフェノラート溶液とする。これをCO₂またはSO₂で中和し、水を留去しフェノールを得る。本法の欠点は大量のNa₂SO₃を副成し、廃水処理に多額の投資を要する上に、反応が高度に腐食性のため設備維持コストが高いものになる。

1920年代以降、フェノール樹脂、ε-カプロラクタム、ビスフェノールAの原料としてフェノールの需要が高まり、1930年代初期にベンゼンのオキシクロル化—アルカリ分解法 (2-b, Rashig法, : L. Dusart, と Ch. Bardyにより1872年に報告), とクメン法 (2-c) が工業化され始めた。Rashig法では275°に加熱したアルミナ担体上の銅触媒にベンゼン(大過剰), 空気HCl混合物を接触させて、クロルベンゼンを得る。ポリクロルベンゼンの生成を抑制するため



転換率は15%が限度である。5~8%のジクロルベンゼンを副成する。未反応のベンゼンをリサイクルし、o-およびp-ジクロルベンゼンを回収する。次に、クロルベンゼンと蒸気を450~500°でリン酸カルシウム (アパタイト) 触媒と接触させ、フェノールとする。転換率は10~12%である。未反応クロルベンゼンをリサイクルし全転換率を90~93%を達成している。その後Dowにより第2段階が改良され、転換率は85%に向上した。この反応の副成物がジフェニルエーテルで、ダウサームの商品名で知られている熱媒油はジフェニルエーテル73.5%, ビフェニール26.5%の混合物である。本法は1970年以降、クメン法の本格化により工業的価値を失った。これと並行して開発されたトルエン酸化法 (2-d, Dow) は今日でも稼働している。反応式に示すように安息香酸を経由して収率85~90



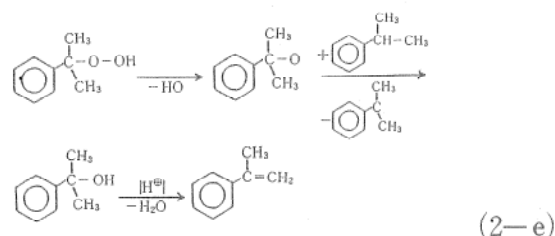
%でフェノールが得られる。本法の経済性はトルエン価格に依存している。ガソリンのオクタン価上昇の要求などによる芳香族の需要の増大がトルエン価の不安定要因である。クメン法はフェノールの大量の需要に応える方法としてトルエン価のような変動要因が無く、石油化学より大量に供給されるプロピレンとベンゼンより、当時戦略物資と同等の価値があり、ブタノール酸酵で生産されていた高価なアセトンを安価に併産出来る有利な条件があるため1950年初期よりBP及びHerculesが大規模に工業化を始めPhenol Chemieが更に改良を加えて今日、フェノール製造の大部分を占める方法となった。

原料のクメンの製法には気相法, 液相法がある。気相法ではリン酸シリケートを触媒とし250~350°, 高純度プロピレン30~45bar, C₆H₆ / プロピレン = 5 / 1で反応する。アルキル化は発熱反応である。反応制御とリン酸の担体固

着性を良好にするため蒸気が用いられる。選択率は96~98mol%に達する。リン酸触媒はトランスアルキル化を起こさない。液相法では硫酸、塩化アルミ、あるいはHFを触媒とし、高純度プロピレン/プロパンガスを用い~7bar, 30~40(HF, 50~70°)で反応する。

クメンの工業品品質はフェノール製造の要求を基準としている。純度99.9%以上、プチルベンゼン、プロピルベンゼン、エチルベンゼンの含量はそれぞれ500ppm以下、硫黄含量2ppm以下、オレフィン200~700ppm以下である。

クメンの空気酸化は90~100°, 6bar, Na₂CO₃溶液, pH. 7~8で行う。クメンヒドロパーオキサイド濃度が~30%となると酸化を止め、蒸留でクメンを除き、クメンヒドロパーオキサイドを濃縮し濃度を65~90%とする。沸点で40%硫酸を0.1~2%加え、クメンヒドロパーオキサイドの酸触媒分解を行う。このときアセトンの気化で反応混合物が冷却され副成物生成が抑制できる。反応混合物を希NaOHまたはフェノール・アルカリ液で中和、蒸留精製する。無機物の生成が僅かである。反応式(2-e)に示す



ように2次反応でラジカル機構で副成する α -メチルスチレンを分離、利用している。フェノールの製造の他の方法として1時、シクロヘキサンを酸化し、シクロヘキサン/シクロヘキサノール混合物とし、触媒(Pt or Ni)で脱水素する方法をMonsantoが実施したことがある。しかし酸化物の精製が困難なため中止された。

タールより分離したフェノールも経済性が高い場合には使用できる(東欧産が多い)。工業用フェノールの品質は純度99%以上、水含量1%以下が要求される。 ϵ -カプロラクタム、ビスフェノールAの製造原料として使用するにはカルボニル化合物の混入を極度に低くすることが必要である。フェノールに含まれる不純物は製法で異なる。クメン法ではアセトフェノン、 α -

メチルスチレンであり、Raschig法ではクロロフェノール、タールからは含N, S化合物である。

クメン、フェノールの生産量並びに地域による用途の比較を表4に示す。

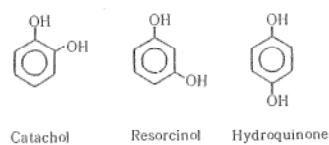
表4 クメン、フェノールの生産量(1,000t/y, 1985)と用途

			クメン	フェノール
U	S	A	1,500	1,250
カ	ナ	ダ	—	—
ブ	ラ	ジ	150	100
フ	ラ	ン	230	125
西		独	430	410
オ	ラ	ン	240	100
英		国	180	125
イ	タ	リ	420	285
ス	ペ	イ	100	80
U	S	S	585	520
ル	ー	マ	145	100
日		本	370	260
韓		国	—	—
オ	ース	トラ	—	—
台		湾	—	—
そ	の	他	150	145
	計		4,500	3,500

フェノールの用途	USA	西 欧	日 本 (%)
フェノール樹脂	38	28	45
ビスフェノールA	22	21	29
カプロラクタム	17	22	—
アジピン酸	—	2	—
キシレノール類	5	—	—
アニリン	—	—	12
その他	18	27	14

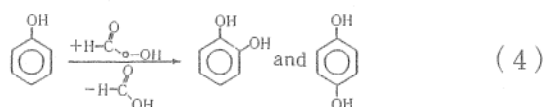
カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン

(3-a, b, c)



Catechol Resorcinol Hydroquinone (3-a, b, c)

カテコール：古くはピロカテコールと呼ばれていた。従来はフェノール-*o*-スルホン酸あるいは-*o*-ハロゲンフェノールのアルカリ下加水分解、エーテル抽出、蒸留で製造されていた。現在ではフェノールを過酸で酸化するヒドロキノン製造過程の副産物で需要が賄える状態にある。



レゾルシン：現在，ベンゼン-*m*-ジスルホン酸のアルカリ熔融法と*m*-ジイソプロピルベンゼンのHockのフェノール合成法とで実施されている。

ベンゼン-*m*-ジスルホン酸のアルカリ熔融法 (Hoechst法) はスルホン生成を防ぐため Na_2SO_4 を加えた液体 SO_3 中でベンゼンを 150° でベンゼン-*m*-ジスルホン酸にスルホン化する。 SO_3 を気化，回収し，流動床乾燥器で濃アルカリ水溶液で中和，電気加熱型鋳鉄反応器中で 350° ， NaOH と熔融し，得られるレゾルシン・ジナトリウム塩を水に溶かし，硫酸で酸性としてジイソプロピルエーテルで抽出する。精製には真空蒸留する。*m*-ジイソプロピルベンゼンのHockのフェノール合成法はアルカリ熔融に伴う多量の無機物の生成を回避できるが，2つのイソプロピル基の存在により多種の副生成物を生じ，更に反応速度がかなり遅く，単位当たりの生産性が低い。またジ・ヒドロパーオキサイドが不安定であるなど欠点が多く反応工程管理に高度な技術が要求される。この方法を世界で実施しているのは三井石油，住友化学のみである。

ヒドロキノン：古典的方法は硫酸中でアニリンを MnO_2 あるいは $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ で酸化し，中間体ベンゾキノン希塩酸中で鉄屑で還元

(Bechamp法) する。現在でも中国，印度で実施している。Good Year や三井石油ではジ・イソプロピル法 (Hock法) を用いている。Rhone Poulenc 法ではリン酸の存在でフェノールを過酸 (例えば過蟻酸) で酸化する。この方法ではカテコールとヒドロキノが生成する。カテコール量がある量以下に出来ない(4)。ベンゼンの電解酸化法があるが未だ工業化されていない。実験室的には高純度のヒドロキノンが高い選択率で得られる。

ニトロベンゼン類

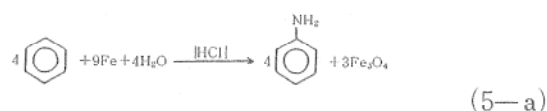
ニトロベンゼンの工業的製法は混酸 (40% HNO_3 , 40% H_2SO_4 , 20% H_2O) 相とベンゼン相の異相系反応で主にニトロ化は酸相で起こる。 60° ， $\text{HNO}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ モル比 0.94~0.98 で行う。ニトロ化は発熱反応で，ポリニトロ化合物やフェ

ノール構造のニトロベンゼンの酸素含有化合物を副成する (これはアルカリ水に溶ける)。これらの副成物は高温になると分解するためしばしば爆発事故を起こしている。十分な攪拌と適切な温度コントロールが必要である。現在，大規模なものではバッチ法から連続法に変わりつつある。今日では10万t/yのプラントが稼働している。

m-ニトロクロルベンゼンはクロルベンゼンのニトロ化では収率が低いのでルイス酸 (FeCl_3) の存在でニトロベンゼンのクロル化を行い，医薬，色素の原料 *m*-クロルアニリン製造に用いる。

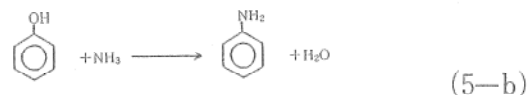
アニリン類

古典的な鉄と塩酸を用いる Bechamp 法が今でも酸化鉄顔料の製造のためニトロベンゼンの還元に使われている (5-a)。水素化によるア



ニリンの製造は流動床あるいは固定床によるガス相連続還元が主流である。流動床法ではシリカゲルに銅を担持し触媒とする A. C. C. 法や BASF 法 (270° , 1.8bar)，銅/軽石 (pumio) 触媒の Lonza 法 (ニトロベンゼンを 2~15bar の水素中にスプレー， $250\sim 300^\circ$)，固定床法では硫化ニッケルを触媒とする Bayer 法 ($300\sim 470^\circ$) がある。

今日では安価なフェノールのアンモノリシスによる Halcon 法 (5-b) によるアニリン製造が



経済的であり，三井石油，Aristech 等で実施されている。シリカーアルミナあるいはシリコン・ボロオキシドにバナジウムあるいはタンゲステンを担持したものを固定床触媒とする。ジフェニール，トリフェニルアミン，カルバゾールを副成する。設備費がニトロベンゼン法に比べて安価である。

クロルベンゼンのアンモノリシス (Dow法) は以前稼働していたが，今日では実用性を失な

っている。アニリンの生産国は限られている。

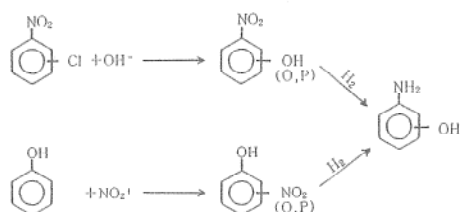
ニトロベンゼン、アニリンの国別生産能力を表5に示す。

表5 ニトロベンゼンの生産能力とアニリンの生産量 (1,000t/y, 1985)

			ニトロベンゼン	アニリン
U	S	A	650	570
カ	ナ	ダ	—	—
ブ	ラ	ジ	15	—
フ	ラ	ン	—	—
西		独	240	200
ベ	ル	ギ	200	110
英		国	160	115
ポ	ルト	ガ	70	50
ス	ペ	イ	—	—
U	S	S	—	—
ス	イ	ス	—	15
日		本	90	175
韓		国	—	—
オ	ース	トラ	—	—
イ	ン	ド	20	—
そ	の	他	225	165
	計		1,700	1,400

o-, m-及びp-アミノフェノール

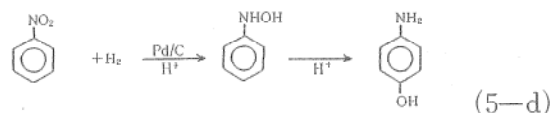
相当するクロルニトロベンゼンのアルカリ性求核置換またはフェノールの温和なニトロ化 (o-/p- = 55/45%, 水蒸気蒸留分離) で得られるニトロフェノールの接触還元 (Pd/C) で製造される (5-c)。o-アミノフェノールは色素、農薬



(5-c)

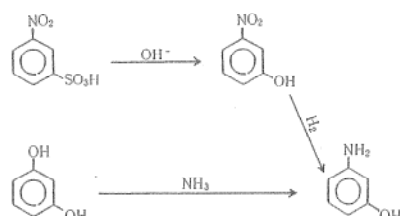
の原料である。p-アミノフェノールは医薬、写真現像剤、色素の原料として大きな需要がある。特にp-acetylamino phenol (paracetamol) は温和な鎮痛剤で、世界市場は27,000t/yに達するためフェノールのニトロ化で生産するとo-体/p-体のバランスが取れないため、大部分はp-ニトロフェノールの還元ではなく、ニトロベンゼンの接触還元 (Pd触媒) を硫酸中で行い、中間体ヒドロキシルアミンをBamberger転位して製造している (5-d)。p-クロルニトロベンゼンの加水分解が補助的に用いられる。

色素、農薬、医薬に広い用途があるm-アミ



(5-d)

ノフェノールはニトロベンゼンのスルホン化で得られるm-ニトロベンゼンスルホン酸のアルカリ熔融、次いで還元、あるいはレゾルシンのアンモノリシスで製造される。(5-e)



(5-e)

安息香酸

16世紀初期にB. de. Vigeneveにより Gum Benzoin中に存在することが見付けられていた。19世紀中期まで、医薬用の安息香酸は天然物より分離されていた。最初の工業的製法はナフタリンの酸化で得られる無水フタル酸の脱炭酸によった(1863年)。1877年に、A. W. Hofmannは馬尿酸より合成した。

安息香酸は第2次大戦の終わる頃までナフタリンの1段階酸化法で製造されていた。すなわち、ナフタリンを酸化亜鉛触媒、340°で酸化し、ガス相で生成フタル酸を脱カルボキシル化する方法であるが、安息香酸への転換が不十分で、水にフタル酸を溶解し分離する工程が必要であった。また液相中 (220°) 液体無水フタル酸に蒸気を吹き込み、酸化ニッケルあるいは酸化銅触媒で脱炭酸し安息香酸を製造していた (Montanto)。今日ではトルエンの空気酸化法が工業的製造の主流である。先に述べたように安息香酸の主用途はかつてはフェノールの製造であったが、現在はベンゾイルクロライド、食品保存料、防錆剤 (不凍液用) 等である。

イタリアではPd触媒 (170°, 15bar) で安息香酸を水素化し、シクロヘキサン-カルボン酸とし蒸留精製後、ニトロシル硫酸と反応してε-カプロラクタムが製造されている (Snia Viscosa)。

年間生産高はUSAで8万トン (1985年) に達する。これはまだフェノール製造原料の需要があるためである。安息香酸の用途の大きな部

分はベンゾイルクロライド製造用（主として過酸化ベンゾイル用）であり、西欧では60%を占める。

トルエン・スルホン酸

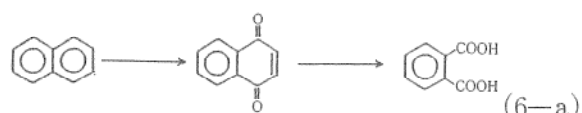
トルエンのスルホン化は SO_3 またはクロルスルホン酸を用いて行われている。スルホン基の位置は反応条件で制御できる。トルエンを90～95%硫酸で、95～100°でスルホン化するとトルエン-4-スルホン酸、75～85%，2-スルホン酸、10～20%，3-スルホン酸、2～5%の反応混合物が得られ、これを66～70%硫酸で晶析-精製するとトルエン-4-スルホン酸が分離できる。40°以下でスルホン化するとトルエン-2-スルホン酸が主に生成する。トルエン-3-スルホン酸はトルエン・モノ・スルホン酸混合物を140～200°で異性化して製造する。大規模な製造装置では SO_3 でスルホン化を行い、廃酸量を僅かにしている。トルエン-4-スルホン酸は鑄造用鑄型に用いられるフランあるいはフェノール樹脂の硬化促進剤として65%溶液が使用される。ナトリウム塩45%溶液はアルキルベンゼンスルフォネートの粘度低下を目的に洗剤の基本材料として用いられている。

過剰のクロルスルホン酸をトルエンと反応するとき、低温（～0°）ではトルエン-2-スルホンクロライドが主として生成し、高温では4-体が～80%に達する。トルエン-2-スルホンクロライドは曾て、甘味剤（サッカリン）の原料であった。中間体、トルエン-2-スルホンアミドが発癌性のため現在使用されていない。西独ではこのアミド含量が10～25ppm以下であれば市販を許可されている。トルエン-スルホンアミド異性体混合物はメラミン-フォルマリン樹脂の可塑剤に用いられる。

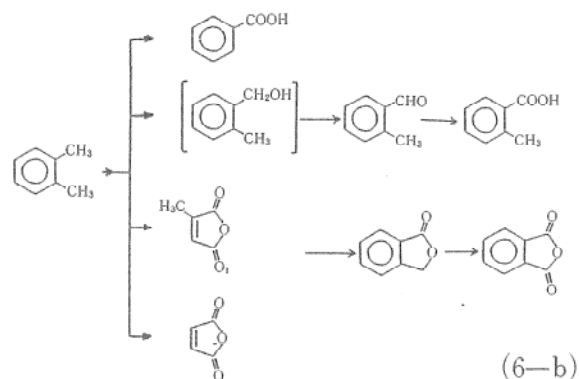
フタル酸

1836年、A. Laurentがナフタリン酸化物中にフタル酸を発見し、ナフタリン酸と命名した。その後、1869年、C. Graebeがo-ベンゼン・ジ・カルボン酸であることを確定した。フタル酸はフルオレスセン、エオシン、フェノールフタレインなど染料製造原料としての需要の増大に

よりBASFが製造を開始したのが1872年である。始めはナフタリンを MnO_2 と塩酸で酸化した。収率は5～7%であった。その後酸化剤にクロム酸と発煙硫酸を用いるようになり、収率も15%に向上した。1891年インジゴの工業的合成法の開発途上でE. Sapperが画期的な硫酸水銀触媒法を発見した(6-a)。この方法は1925年まで使用されていた。第1次大戦(1914～1918)



中、A. Wohl (独)、H.D. Gibbs, C. Conover (USA)が独立に V_2O_5 触媒によるナフタリンの接触気相酸化法を開発した。大戦中フタル酸の輸入途絶対策として熱伝導媒体に水銀を用いるナフタリンの高温気相酸化法が、長期にわたる特許係争の末実用化された(1917)。他方ドイツのBASFでは10% V_2O_5 、20～30% K_2SO_4 、60～70%多孔質シリカより成る触媒を開発し、これを円柱状に充填した多管式反応器（反応温度107～117°）で実用化した。熱制御に塩浴が使用された。フタル酸の需要の増大と石油化学の進展にともない1944～1945年にOronite Chem. Co. (Standard Oil, USA)がo-キシレンの酸化によるフタル酸の製造を開始した。低空孔率担体（シリカあるいはシリコンカーバイド）に7～8% V_2O_5 をコートした触媒を用い、反応温度は450～600°と高い(6-b)。



今日のフタル酸製造の現状は生産量の約80%をo-キシレンを原料としたものが占め、残りがナフタリンを原料としている。我が国ではコークスの生産が多いため約40%がナフタリン原料である。USA、西独ではナフタリンが色素、医農薬に多く用いられるので、大部分がo-キシ

レンに依っている。

フタル酸の製造（ナフタリン、*o*-キシレンより）には液相酸化と気相酸化法がある。前者は高選択率、高転換率の長所がある反面、反応後処理に溶媒分離が必要であるのが大きな短所である。今日、フタル酸の大量需要に応じた生産体制には高ガス処理量が可能である気相法が最適で、スチームによる反応熱除去法、粗生成物の沈降、回収法、精製法の改良による高収率化などの技術開発により気相酸化法のみが工業的実施されている。

反応は多管反応器（径25mm, 25,000本のものがある）固定床法で行われる。触媒は V_2O_5 主体で塩類（ K_2SO_4 など）を加え、酸化物（ TiO_2 など）と混合して担体にコートしたものである。触媒担体の形状は初期の円柱状ペレットから、今日では磁器粉末、マグネシウムシリケート、石英、シリコンカーバイド製の平滑、多孔質球状ペレットに変わり空間速度は遥かに増大している。この担体表面に V_2O_5/TiO_2 の極薄相を形成する。接触時間は0.15~0.3sec, 寿命は2~4年。反応温度により低温法と高温法がある。低温法はBASF (Von Heyden触媒) の開発によるもので、*o*-キシレンは150°に予熱し、空気と共に下方流下で多管反応管に供給する。*o*-キシレン（またはナフタリン）濃度は60~70g/ $N\ m^2$ で、爆発限界範囲（44g/ $N\ m^2$ ~335g/ $N\ m^2$ ）内にある。このため高負荷で反応器を運転し、厳密な熱管理が行われている。反応熱制御は $KNO_3/NaNO_2$ (59/41wt%, mp.141°) の共融塩浴を用い、廃熱は高压蒸気の発生に使用し、高いエネルギー効率を得られている。収率は理論の80%（純*o*-キシレン100gより108g, ~4% 無水マレイン酸）である。

高温法はUSAで開発された。フラッシュ点が空気/*o*-キシレン：456°, 空気/無水フタル酸：580°であるので、爆発のリスクを避けるため、450°, 高空間速度、短接触時間で稼働している。熱媒は初期に水銀を用いたが、1940年以降は上記共融塩浴を用いている。

o-キシレンの液相酸化は気相酸化の開発で工業的意味を失っているが、未だ、1970年代初期からのRhone Poulencの1プラント（19,000

t/y）が稼働している。このプラントのプロセスはRhone Poulenc / Progil開発プロセス、で反応を3段階にし6bar, 150~165°で行う。爆発の危険を避けるため廃ガス中の酸素濃度を2%以下に制御している。

工業用の精製フタル酸の物性は：凝固点130.8°, 純度99.8%, 無水マレイン酸含量：max. 0.05%, 安息香酸含量：max. 0.1%である。表6には世界の無水フタル酸の生産量を国別に示し

表6 無水フタル酸の生産量 (1,000t/y, 1985)

U	S	A	400
カ	ナ	ダ	20
ブ	ラ	ジ	70
フ	ラ	ン	75
西		独	210
英		国	70
イ	タ	リ	90
ス	ペ	イ	30
U	S	S	220
オ	ス	ト	30
日		本	280
韓		国	60
オ	ス	ト	20
ユ	ー	ゴ	40
そ	の	他	485
		計	2,100

た。西欧、日本ではその生産量の60%がフタル酸エステルに、USAでは55%が使用されている。他に20%がアルキッド樹脂、20%が不飽和ポリエステル樹脂に使用され、残りが色素などである。

テレフタル酸

1930年カローザスはフタル酸とグリコールよりポリエステル合成を試みたが紡糸に成功しなかった。1939年Calico Printed AssociateeのJ. R. Whinfield, J. T. Dicksonがテレフタル酸を用いてポリエステルの紡糸の成功した。ポリエステルの工業プロセスの開発はICI (1949年), Du Pont (1953年)と相次いで成功した。原料であるテレフタル酸の製造法の開発には種々の困難な点があり、開発過程でそれぞれの国企業の特徴があらわれた。ポリエステル繊維の製造には高純度のテレフタル酸の供給が必要であるにもかかわらず、テレフタル酸が殆どの溶媒に溶解せず、熔融もできず、蒸留不能であったために、初期の技術では精製工程が複雑であ

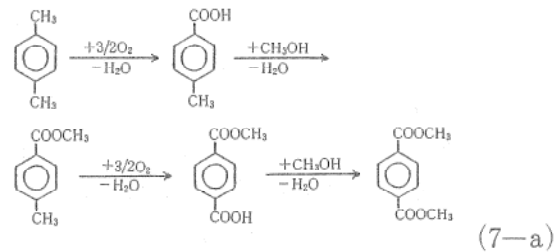
った。精製法として西独，日本が選んだ方法はジメチルテレフタレートとし，結晶化精製，あるいは蒸留精製法であった。USAはテレフタル酸の直接精製法をとった。日本は始め，安価なナフタリン（鉄鋼業）を原料とする無水フタル酸よりHenkel I，II法でテレフタル酸を製造した関係で，1960年代初期まではジメチルエステル法が支配的であったが，その後直接精製法が増大した。

初期，テレフタル酸の製造はp-キシレンの硝酸酸化を主としていた。希硝酸（30～40%）中156°，10barで酸化する。生成するNOを再使用した。この方法で得られるテレフタル酸に窒素含有化合物が含まれ，純度向上が非常に困難であった。次いでAmco法が開発された。この方法では酢酸中，触媒に酢酸コバルト，NaBr-CBr₄を用い，175～230°13～35barでp-キシレンを空気酸化する。空気を理論量より多く供給し副生成物を減少させ，反応熱を酢酸の気化で除去し反応制御している。滞留時間は30分～3時間，変換率95%以上，収率～90モル%，テレフタル酸が晶析する。Eastman-Kodak法は基本的にはAmco法と同じであるが，酸化促進剤としてアセトアルデヒドを添加し，東レ法はパラアルデヒドを添加する。臭素化合物を触媒に使用するため反応器材料に高価な Hastelloy あるいはチタンを使用する。

粗TPA中に4-カルボキシベンズアルデヒドが含まれていると着色が起こる。水添によりp-メチル安息香酸とする。1官能性化合物（安息香酸，メチル安息香酸，等）が含まれると重合が抑制され，重合度が低下するので除去しなければならない。ポリマー用TPAは4-カルボキシベンズアルデヒド25ppm以下，酸価676±2mg KOH/g酸と決められている。

重合に適したTPAの製造のため1950年代初期ジメチルテレフタレート（DMT）の製法が開発された（Chemische Werke Witten法，後にDynamite Nobel & Herculesにより改良）。このプロセスではp-キシレンをp-メチル安息香酸に始め酸化し，次にメチルエステルとする。次に第2のメチル基を酸化（容易に進行）し，TPAモノメチルエステルとなる。これをメタ

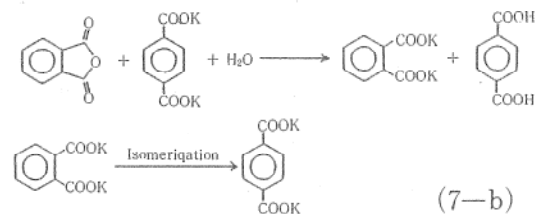
ノールでメチル化しジメチルエステルとする（7-a，Dynamit-Nobel/Witten法）。



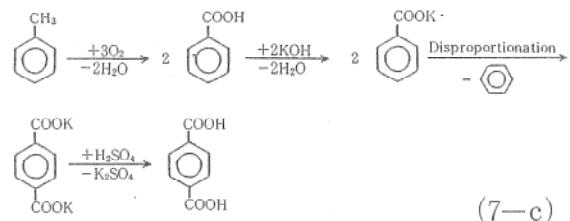
リサイクルするp-メチル安息香酸と共に，p-キシレン，空気，触媒を酸化反応器に供給する。酸化条件は140～170°，4～7bar，反応熱の除去は水，p-キシレンの気化で行う。エステル化は反応混合物を液状に保ちつつ，メタノールで200～250°，20barで行う。生成物を蒸留によりp-メチル安息香酸と粗TPAジメチルに分離しp-メチル安息香酸を酸化反応器に戻す。粗TPAジメチルを蒸留，メタノール再結で繊維用TPAに精製した後30段カラムで蒸留する。収率～87モル%（mp.141°）。

トルエン，フタル酸を原料とする方法

無水フタル酸のカリウム塩を10～50bar CO₂ 圧，350～400°でTPAジカリウム塩に異性化するHenkel I法は1970年まで（特に日本で）稼働していた（7-b）。Henkel II法は日本で多く使



用されている方法で，トルエンをCo触媒で空気酸化して安息香酸とし，そのカリウム塩を，CdあるいはZn酸化物の存在で450°，CO₂ 圧下，不均化反応によりベンゼンとTPAとする方法である（7-c）。



TPAジメチルエステル（DMT）の殆どすべてがトランスエステル化でTPAジグリコールエステルとし，更に縮合工程を経てポリエス

テル繊維，フィルムとなる。DMTのトランスエステル化ではメタノールの回収が必要である。TPAのエチレングリコールエステル化が高収率で達成されるようになり，今日では世界的にはTPAプロセスが主流でDMTプロセスは補助的な地位にある。ただ地域的な差が大きい。

(表7)

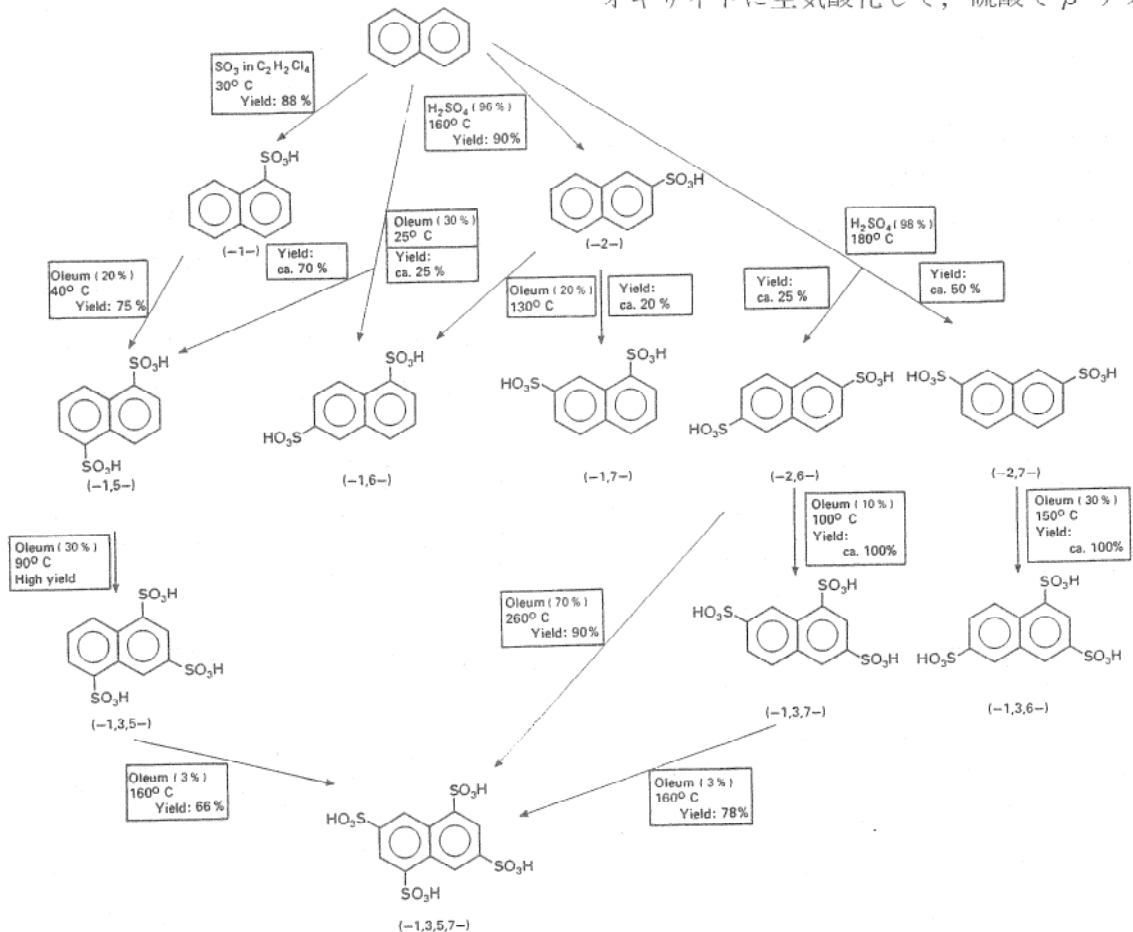
表7 テレフタル酸ジメチル(DMT)とテレフタル酸(TPA)の生産量 (1,000t/y, 1985)

			DMT	TPA
U	S	A	1,500	1,200
メ	キ	シ	180	260
プ	ラ	ル	60	75
オ	ラ	ダ	100	80
フ	ラ	ス	60	—
西		独	610	—
英		国	—	340
イ	タ	リ	115	80
ス	ペ	ア	60	90
日		本	330	850
韓		国	—	175
イ	ン	ド	50	—
台		湾	—	480
そ	の	他	635	65
	計		3,700	3,700

TPA製造の他の方法として，p-キシレンをV₂O₅触媒でアンモ酸化し，テレフタロジニトリル経由でTPAを合成する方法(Lummus)，トルエン・HF・BF₃錯体をCO圧下カルボニル化(Gattermann-Koch反応)し，錯体の分解晶析でp-メチルベンズアルデヒドとし，この酸化でTPAとする方法(三菱ガス化学)がある。

β-ナフトール

β-ナフトールの工業的製法は1) β-ナフタリンスルホン酸のアルカリ溶融，2) 2-i-プロピルナフタリンの酸化解裂である。主流は前者である。1)のアルカリ溶融ではナフタリンを硫酸でスルホン化しえられるβ-スルホン酸をナトリウム塩とし2.5モル比のNaOHと300~320度で溶融しβ-ナフトールとする。収率は~75%，精製は真空蒸留で行う。2)はAmerican Cyanamideが開発したもので1982年迄稼働していた。ナフタリンをプロピレンでインプロピル化し(リン酸触媒150~240°)，1-i-Pr体：2-i-Pr体=5：95に異性化，次いで110°でヒドロパーオキシドに空気酸化して，硫酸でβ-ナフトー



ルとする(Hock法)。収率~95%である。西独の生産能力は約50,000t/yで、中国は約7,000t/y, その他、ポーランド、ルーマニア、チェコスロバキアなどの諸国も生産している。我が国は生産能力を有するが、生産コストが高いため、大部分輸入していると思われる。

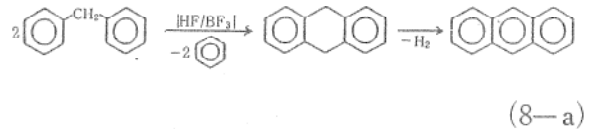
2,6-ジヒドロキシナフタリンはβ-ナフトールをNa₂SO₄共存で85~105でスルホン化(硫酸)して得られるシェーフ酸を295°でアルカリ溶解して合成する。

ナフタリンスルホン酸類——多種類のナフタリンスルホン酸類の合成法の概略を図1に示す。工業的スルホン化は鑄鉄あるいはガラスライニング反応器中硫酸で行う。最近ではスルホンの副成を防ぐため、Na₂SO₄を共存させる。また10°以下で、有機溶媒中、SO₃またはクロルスルホン酸で行う。SO₃を用いると廃酸量を激減でき、未反応SO₃を回収出来る。

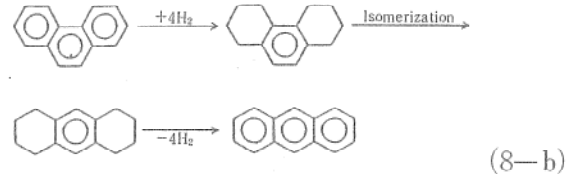
1-ナフトールの製造はαスルホン化酸のアルカリ溶解で製造されるが、他の方法として、ナフタリンの水添(液相, Ni触媒, 200°, 10~15 bar)で得られるテトラロンの自動酸化でテトラリンパーオキシサイドとし、これよりテトラロンと1-テトラロールとし、次いで脱水素(第1段階でNiまたはCu触媒で、気相, 200~325°でテトラロールをテトラロンとし、これを第2段階でPt触媒350~400°で脱水素する)で1-ナフトールとする。

アントラセン

アントラセンは高温コールタール中に十分存在し(アントラセン油留分(300~400°)に6%含有), 需要は2万t/yで、15万t/yまで供給可能と推定される。アントラセン油留分を晶析でアントラセンケーキ(含量25~30%), 真空蒸留で含量~50%(フェナンスレン, カルバゾール各2%含有)とし、極性溶媒(アセトン, シクロヘキサン/シクロヘキサノール, NMP等)で再結晶し、エチレングリコールと共沸蒸留, 再蒸留で精製する。他にジフェニルメタンのフリーデルクラフツ反応, 脱水素(8-a), やフ



エナンスレンの水添, 異性化, 脱水素(8-b)

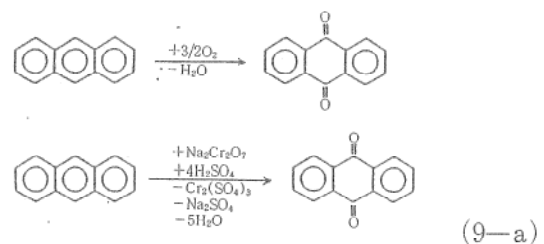


による合成法があるが、現状では工業的に意味が無い。アントラセンの新しい用途は水素の燃料化にある。マグネシウム・ハイドライドは11当たり150gの水素を含み、250~300°に加熱すると水素を放出する。マグネシウムとアントラセンのTHF中の反応で生成するMg-アントラセン有機金属錯体はマグネシウム・ハイドライド合成中間体である。

アントラキノ

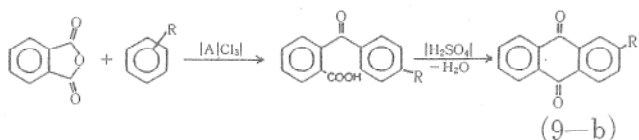
過酸化水素製造触媒用の2-エチルアントラキノンなど特殊な置換アントラキノンの合成にはフリーデルクラフツ反応が利用される。一般にアントラキノ誘導体の原料はアントラキノンである。その製法の主流はアントラセンの酸化である。

アントラセンの酸化は気相法と、液相法(重クロム酸, 硝酸)がある。気相酸化の触媒はアルカリ金属を添加した酸化バナジウムで95%純度のアントラセンの蒸気を空気と共に固定床多管反応器中で酸化する(380~420°)。排出ガスを冷却すると99%純度のアントラキノンが析出する。触媒をチタンあるいはリン酸で改質すると95%以下の純度のアントラセンも使用出来る(9-a, 日本蒸留, 収率80~95%)。副成物クロム

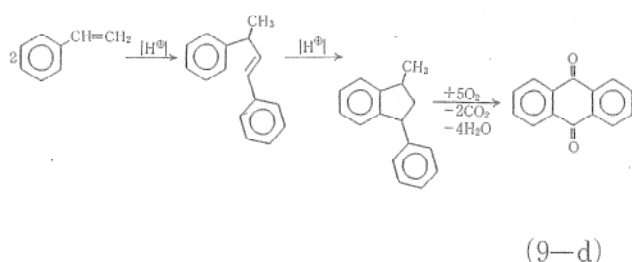
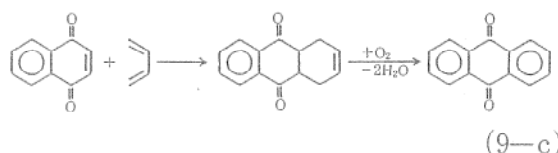


(Ⅲ) 硫酸塩が媒し剤として多量に必要な条件があると(西独), 重クロム酸による液相酸化が

有利である (11,000t/y, Bayer が稼働中)。鞣しの用途が大きい時、電気化学的酸化 ($\text{Cr(III)} \leftrightarrow \text{Cr(VI)}$, 12~16V) が用いられる。硝酸酸化はICIが採用している。インドではベンゼンと無水フタル酸のフリーデル・クラフツ反応 (45°以下, ベンゼン:無水フタル酸:塩化アルミ=1:1:2, 収率95%, 純度95%以上) が稼働している (9-b)。この方法には触媒



の損失, 廃棄物処理の問題がある。他に工業化可能なものとして, 無水フタル酸製造で副成するベンゾキノンとブタジエンの反応 (9-c), スチレンの2量化, 酸化による方法 (9-d) などが

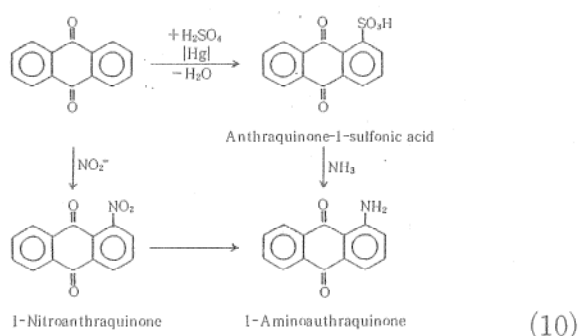


ある。全世界の生産能力は30,000t/yで, 40%がクロム酸酸化, 30%が気相酸化, 30%がフリーデル・クラフツ法と硝酸法である。

1-アミノアントラキノン

1-アミノアントラキノン は顔料, 染料の中間体として重要である。水銀公害が顕在化するまでは水銀塩を触媒に温和な条件でスルホン化して (20%発煙硫酸, 0.5% Hg, ジスルホン化を避けるため転換率50%で止める。120°) アントラキノン-1-スルホン酸を得ていた。未反応アントラキノン, 水銀触媒はリサイクルする。このアントラキノン-1-スルホン酸を加圧アンモノリシス (140~170°) し, スルホン基をアミノ基に置換し1-アミノアントラキノンとする。完全に

水銀触媒の回収をしても微量の水銀がアントラキノン-1-スルホン酸に含まれ, 廃水中に検出されるため日本では輸入アントラキノン-1-スルホン酸の使用も含めて, 完全に水銀法は廃止され, 代わりに高度な技術による革新的な製法が我が国で開発された。即ち, アントラキノンのニトロ化で1-ニトロアントラキノンとし, これを還元して1-アミノアントラキノンとする方法である。但し, 広範囲に爆発領域のあるアントラキノンの硝酸ニトロ化を安全に行うプロセスを開発 (硫酸の存在) が必要であった (未反応アントラキノン1%以下, 1-ニトロアントラキノン約75%, ジニトロアントラキノン約25%)。さらに, 高純度の1-アミノアントラキノンを得るには1-ニトロ体中に同時に生成し, 含まれるジニトロアントラキノンを除かねばならない。これをニトロ化生成物の段階で分離精製しようとしたBayerは爆発事故のより開発を中止した。住化は還元後に精製する方法をとり, 還元にも, 廃ガスより回収される Na_2S , あるいは NaHS を用い, 1-アミノアントラキノン を主とし, ジアミノアントラキノンなどを含む還元生成物をとし (定量的), 此れを高度技術で制御された真空蒸溜により高純度の1-アミノアントラキノン (純度~99%以上) が得られた (沸点, 1-アミノアントラキノン: 270°/15mmHg, 2-アミノアントラキノン: 300°/15mmHg), (10)。



おわりに

以上まとまりのないまま, 主要な有機化成品中間体の製法について思いつくまま記した。内容について多くの方々には異論もあることは十分に承知しております。私の偏見と独断で書き下したことでお許し願いたい。