

氏 名	重 康 素 夫 しげ やす もと お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 81 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ハロゲン化合物を開始剤とするP-キシレンの液相空気酸化 に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 竹 崎 嘉 真 教 授 市 川 克 彦 教 授 福 井 謙 一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はハロゲン化合物を開始剤とし金属を触媒に用いて P-キシレンを液相空気酸化しテレフタル酸を合成する反応の工業化に必要な諸条件を決定すべく行った基礎研究について述べたもので、序論および5篇32章より成っている。

序論では P-キシレンの空気酸化によるテレフタル酸の製造法を概説し液相酸化がテレフタル酸合成法のうちで今日工業的に最も有望な方法であるにもかかわらず、研究報告は少なく不明の点が多いことに言及し、本研究各編の目的と実験法の概要を説明している。

第1篇では臭素触媒を用いる P-キシレンの液相空気酸化の反応過程の探求を行う。第1章は緒言で臭素触媒を用いた時の P-キシレンの酸化反応の特質たとえば反応生成物、反応過程、ヒドロペルオキシド(HPO)の生成および分解反応等特に工業的条件下における反応因子については知られていないことを述べ、これを探索する本編の目的を明らかにしている。第2章では各種生成物を分離確認して、反応中間物は、P-トルアルデヒド、P-トリル酸、テレフタルアルデヒド、P-アルデヒド安息香酸、HPO よりなり、副生物はホルムアルデヒド、P-クレゾール、P-トルアルデヒドを構成成分とする樹脂状物質、低級炭化水素などであることを明らかにしている。また臭素触媒(テトラブロモエタン)は臭素イオンに分解していることを見い出している。第3章では本酸化反応の過程を追跡して本反応が P-キシレン→P-トルアルデヒド→P-トリル酸→P-アルデヒド安息香酸→テレフタル酸の各段階を経由する逐次反応であることを見出している。第4章では HPO の生成および分解反応におよぼすハロゲン類、金属塩類、低級脂肪酸類の効果を系統的に研究し、HPO 生成反応については (1) ハロゲンのうち特に臭素は著しく HPO 生成を促進するが、ヨウ素、フッ素は逆に之を押え負効果のあること、(2) 従来自動酸化の負触媒とされている Cu 塩では HPO 生成がむしろ大であること、(3) 低級脂肪酸には促進効果があることを見出し、さらに HPO 分解反応については、(1) ハロゲン触媒(とくに臭素)は大きな分解能を有すること、(2) 脂肪酸類も分解促進効果のあることを見出している。また各種の金属塩類の HPO 分解効果を系統的に分類した。第5

章は工業的条件下における本酸化反応に及ぼす種々の反応因子についてしらべたもので、(1) 酸素分圧が 0.5atm 以下では工業的に操業不可能であること、これ以上の圧力では分圧の依存性は小さい、(2) 反応温度はもっとも重要な要因で、低温領域 (150°C 以下) では反応が律速となり、高温領域では酸素の溶解が律速となること、前者の温度領域では反応は P-トリル酸で停止し工業的に意味がない、(3) 反応溶媒としてプロピオン酸、ラク酸を用いると夫らの分解がおこり使用不可能であるが酢酸と混合して用いると安定性が増大し定量的に近いテレフタル酸を与える、また臭素触媒を用いる酸化では、脂肪酸のカルボキシル基に隣接する水素の攻撃は受けないが、末端メチルは攻撃を受けるなどの新知見を得ている。

第2篇は P-キシレンの液相空気酸化における金属触媒の効果に関する研究で第1章は緒言である。第2章は種々の金属塩単独または臭素触媒と組み合わせた系の触媒活性を系統的に検討してその酸化活性の序列を明らかにし、また Cu 塩以外に、Sn および Zn 塩が Cu と同程度に負触媒効果を示すがその機能が Cu と異なること、正効果を示す金属塩類に第2の正効果を示す金属を添加すると負触媒として働く場合があることなどを見出している。第3章では Co または Mn 塩の添加濃度と触媒活性の関係を検討し、同一のイオン濃度において Co は Mn の2倍のカルボン酸生成能を有し、また Co 塩には酸化妨害物質の生成を抑制する効果が存在する事を見出している。第4章では金属塩触媒と臭素触媒との組み合わせ効果についてしらべ、金属塩に臭素触媒を組み合わせると著しく活性が大となり、またテレフタル酸の最大収率を与える触媒系は Co(II)-Mn(II)-臭素系触媒で、Co(II)-臭素または Mn(II)-臭素系では濃度を増大しても前者に匹敵する効果はないことを指摘している。第5章では Co 塩と Mn 塩との相互作用を研究して、Co 塩に Mn 塩を少量添加した触媒を用いると、それぞれを単独で用いる場合に比較して著しく酸化活性が増大する現象いわゆる共同効果を見出している。

第3篇は P-キシレンの液相空気酸化におけるハロゲン類の触媒活性を調べたもので第1章は緒言である。第2章ではハロゲン類の触媒活性を比較して、その順位は $\text{Br} \gg \text{F}$, $\text{Cl} > \text{I}$ となることを見出し、これは HPO 生成活性の順すなわち水素引き抜き活性に対応することを述べている。ここで Br 成分が最も強力な触媒であることがわかったので、次に第3章では種々の無機、有機の臭素化合物類についてしらべた結果、(1) 無機臭化物はその種類により活性の相違は認められず、臭素と組み合わせるべき陽イオンの影響はないこと、(2) 有機臭化物には活性に差があることを見出しこれは C-Br 結合の解離の難易によるものと推定している。第4章では臭素触媒濃度の影響を検討して、臭素成分は開始反応に必要な量だけ存在すればよく、それ以上濃度を増加しても効果のないこと、また酸素吸収速度におよぼす臭素濃度の依存性は小であることを認めた。第5章は反応系にハロゲン化酢酸を添加して反応開始剤と溶媒を兼ねそなえたものとして工業的に使用が可能かどうか検討したもので(1)クロル酢酸 $\gg$ ブロム酢酸の順に酸化妨害作用をもつこと、しかも、(2) ハロゲンの置換数が増加するにしたがい(解離恒数が大きいほど) 妨害作用も著しいことを見出した。

第4篇は金属触媒の活性化状態に関する 2, 3 の知見をまとめたものである。第1章では従来液相酸化の金属イオン触媒は HPO に対する Redox サイクルに関与するものとされているが、金属塩触媒の状態として、Co 塩に例をとると Co(II) と Co(III) のいずれに活性の本質があるのかについては、研究者によって意見が異っているのでこの問題を検討することを述べ、第2章ではまず Co(III) および Mn(III) を

合成し夫らの本酸化条件下における諸性質をしらべて、低級脂肪酸は Mn^{2+} の酸化速度および Mn^{3+} の還元速度を促進する働きをもち、その効果は $C_3 > C_4 > C_2$ の順で解離定数の小さい方が大であること、水は Mn^{3+} の還元速度を大とすること、臭素触媒は高原子価金属イオンの再生反応を促進する働きを有することなどを認めている。第3章では $Co(II)$ および $Co(III)$ による低温酸化を行い、酸素吸収速度および Co^{3+} 濃度を追跡した結果、触媒の活性状態は Co^{2+} が Co^{3+} となる過程であることを見出している。また臭素成分の存在する系では時間経過にしたがい反応初期において $Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+}$ の濃度変化があらわれるという特異現象を認めている。なお臭素成分の組み合わせの有無にかかわらず、 $Co(III)$ と $Co(II)$ との間の活性の相違は見られないが活性の本質についてはなお多くの残された問題があることを指摘している。第4章では工業的酸化条件下において $Co(III)$ または $Mn(III)$ を添加して酸化する方法を試みいずれも低原子価の金属塩との間に相違はみられないことを明らかにしている。

第5篇は各種添加物質の酸化反応におよぼす影響を調べたものである。第1章は緒言で、本研究における酸化法を工業的に実施する場合の多くの解決すべき問題点の内特に水（第2章）、反応母液（第3章）、カルボニル化合物（第4章）、無水酢酸（第5章）、ベンゾイルペルオキシド（第6章）および P-クレゾール（第7章）の影響の検討が必要な事を述べている。これらの結果 (1) 水を添加すると HPO 生成および分解速度の減少などにより反応の進行を妨害すること、(2) 反応母液は約30%を限度としてその中に含有している副生物の影響なしに工業装置において経済的循環使用が可能であること、(3) 活性ラジカルを提供しやすいと考えられるカルボニル化合物、ベンゾイルペルオキシドを添加しても本酸化系では効果を示さないこと、(4) 水は酸化の妨害をするので、反応中無水酢酸を加えて反応生成水を順次酢酸（酸化溶媒）とすることにより、反応が円滑に進行するのではないかという想定のもとに無水酢酸共存下に反応を試みた結果は期待に反して強い妨害作用を示すこと、(5) P-クレゾールは添加量 0.025wt % 以上では妨害作用を示すので、工業装置の操作はこの値以下に管理する必理のあること、などを明らかにしている。

結言においては以上各編を総括しこの研究により従来その詳細が不明であった本法の工業化が可能になったことを述べ、又空気酸化という石油化学工業上重要なプロセスの一般的解明についても基礎的な知見が多く得られたことを指摘している。

論文審査の結果の要旨

近年ポリエステル系合成繊維の工業が隆盛になるにつれ経済的にテレフタル酸を合成することが重要な課題となっている。その内 P-キシレンを原料とし現在工業的に実施されている数種類の酸化法はいずれも一長一短があり、最も有望と考えられるプロセスとしては、臭素触媒を用いる一段空気酸化法（いわゆる SD 法）があげられる。しかしこの方法に関する研究報告は殆んどなく特に工業的操作条件やその条件下における反応の様相については全く不明である。このような実情のもとに、この論文では、まず本酸化反応の特質を詳細にしらべ、種々の反応因子についてその影響を研究し、工業化の基礎的資料を得んとしたものである。即ち反応生成物を分離同定し、これに基いて反応過程の追跡を行ない、P-キシレン→P-トルアルデヒド→P-トリル酸→P-アルデヒド安息香酸→テレフタル酸の如く中間体としてヒドロペルオキシドを経由する逐次反応形式をとることを初めて定量的に明らかにした。さらに本酸化反応の特徴であ

るハロゲン類の反応開始効果ならびに重金属触媒をその種類と効力とについて系統的に検討し、前者では効果が $\text{Br} \gg \text{F}$, $\text{Cl} > \text{I}$ の順となり、陽イオンによらぬこと及び有機臭素化物では C-Br 結合の強さに従って活性が低下することや最低の必要にして十分な開始剂量を決定したこと、また、開始剤と溶媒を兼ねそなえたハロゲン化酢酸の添加効果をしらべこれらが酸化妨害効果をもつために工業的に使用不可能であることを見出した。後者では多数の金属塩を触媒活性の観点より3種類に分類し、活性と密接な関連のあるヒドロペルオキシドの生成および分解速度と対比しながら研究を進め Co が特に有効な触媒で Mn がこれにつぐがこの2種類の金属塩を共に用いるといわゆる共同効果により各々単独の場合に比し更に優れた活性を示すこと、低級脂肪酸溶媒にはヒドロペルオキシドの生成および分解促進効果の存在することなどを見出している。

次に金属触媒の活性状態に関する研究を行い金属塩が低原子価から、高原子価へ移行する状態が酸化に貢献していることを認めるとともに臭素触媒共存下では反応の経過に伴い例えば $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$ 間の変化が交互におこるといふ特異現象を見出している。

さらに工業装置の操業に際して問題となる種々の不純物副生物の反応におよぼす影響を調べて特に反応に重要な障害を与える物質を確認しその安全限度を確定した。

これを要するに本論文はハロゲン化合物および重金属塩を触媒とし、低級脂肪酸を溶媒として用いる P-キシレン の新しい空気酸化法についてその反応の特質を基礎的に解明し各反応因子をとり出してその効果を特に工業化の最適条件という観点より吟味し実操業を可能ならしめる基をきづいたもので学術上工業上寄与する所が少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。