

バナジウム触媒による芳香族炭化水素の空気酸化

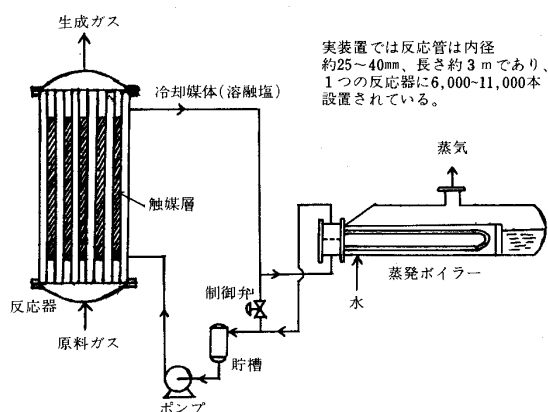
安井 博

I. はじめに

ふつう炭化水素を空気、厳密には空気中の酸素を用いて完全に酸化した場合、炭化水素は燃焼して炭酸ガスと水を生成する。しかし炭化水素分子の一部を、選択的に酸化すれば、有用な化学工業製品の原料である酸化生成物すなわち有機酸素化合物を得ることができる。この技術の魅力は、原料となる物質とくに空気中の酸素をほとんど無尽蔵に入手し得ることおよび原料の炭化水素を豊富な化石燃料から容易に分離して使用し得ることである。したがって種々の炭化水素を原料とし、各種の触媒と反応条件をそれぞれえらぶことによって、いろいろな種類の酸化生成物を生産することができる。このためこれらの空気酸化に関する研究は、古くから数多く行なわれている。

本稿では原料である炭化水素を芳香族炭化水素に限定し、触媒としてバナジウム酸化物触媒を使用した場合の気相空気酸化反応における種々の酸化生成物の生成機構とその性状等について述べる。なお、気相空気酸化には反応形式として、固定法・流動法があるが、本稿ではもっとも一般的に採用されている固定法による酸化について述べることにする。この固定法において使用される反応装置は、酸化反応がすべてはげしい発熱反応であるため、外部冷却型多管式反応器である。すなわち管状反応器に固定床触媒を充填し、その外周に無機溶融塩(ナイター)を循環させて反応熱を除去する装置である。すなわち図-1に示すとおりである。¹⁾

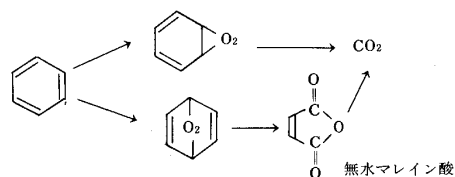
図-1 外部冷却型多管式反応器



II. ベンゼンの空気酸化

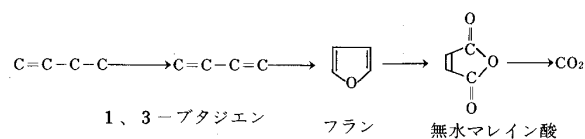
芳香族炭化水素の中で最も簡単なベンゼンを空気酸化した場合はベンゼン環が開裂して無水マレイン酸を生成する。この場合の触媒は、通常 V_2O_5 に MoO_3 と P_2O_5 を加えた成分をシリカーアルミナ担体に含浸したものが使用されている。²⁾ 一般に反応は空気に混合した原料ベンゼンを約 $400^\circ C$ で触媒と約0.1秒接触せしめることにより行なわれる。このときのベンゼンの転化率は85~95%、無水マレイン酸の選択率は50~60%である。³⁾

このベンゼンから無水マレイン酸への酸化過程は、次式のように推定されている。⁴⁾



なおその後、この反応において助触媒として MoO_3 の代りに SnO_2 または、 WO_3 、 TiO_2 などを使用すると、さらに無水マレイン酸の選択性向上することが報告されている。⁵⁾⁶⁾

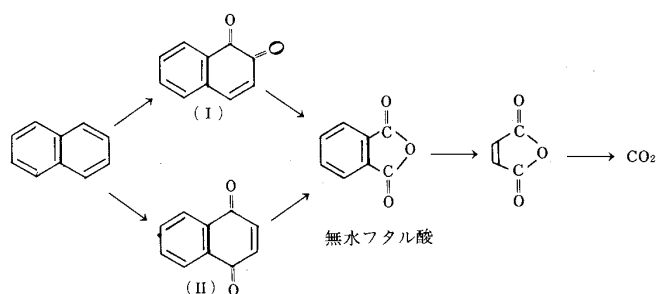
その他、無水マレイン酸の新しい合成法として石油留分であるB-B留分(ブタン-ブテン)、または石油ナフサ分解時に生成する副生ブテンを原料として空気酸化する方法が、いくつか企業化されている。⁷⁾⁸⁾この際C₄成分のうち原料として有効なものは、n-ブタン、1-ブテン、2-ブテン、1,3-ブタジエンであり、側鎖をもつイソブタン、イソブテンは構造的にみて適当ではない。このとき使用される触媒はV₂O₅に対して1~2倍モルのP₂O₅を添加したV₂O₅-P₂O₅触媒を基本にして種々の助触媒たとえばTi, Mo, Sbなどの酸化物を加えたものが使用され、1,3-ブタジエンを原料とした場合、無水マレイン酸の収率が約50%であり、⁹⁾1-ブテンまたは2-ブテンを原料にした場合は12~15%の収率しか得られない¹⁰⁾ことが報告されている。1-ブテンを原料とした場合の無水マレイン酸の生成経路は、次のように推定されている。¹¹⁾



III. ナフタリンおよび0-キシレンの空気酸化

ナフタリンおよび0-キシレンは、何れもV₂O₅系触媒による空気酸化によって主として無水フタル酸を生成する。しかし何れを原料にした場合も副生物が多く、生成した粗フタル酸の精製が困難である。したがって高純度の無水フタル酸を高収率で得るための触媒の検索が必須であり、今日まで多くの研究が行なわれている。

従来、ナフタリンから無水フタル酸を製造する際に用いられる触媒としては一般にV₂O₅-K₂SO₄-シリカゲル担体(ねりこみ型)触媒が使用された。そしてナフタリンの空気酸化は次の酸化過程にしたがって進行すると推定されている。¹²⁾¹³⁾



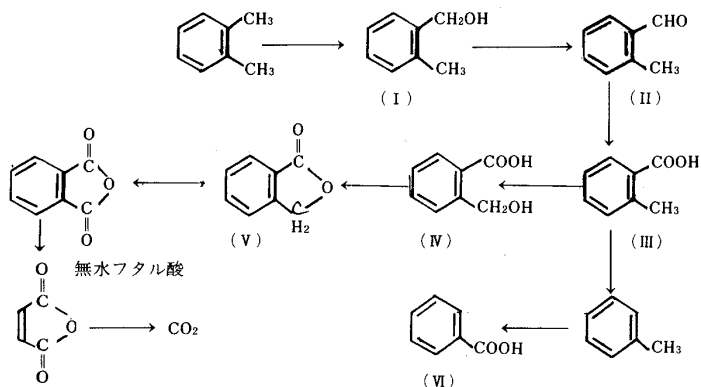
このとき中間生成物として生成するナフトキノンのうち、1,2-ナフトキノン(I)は直ちに無水フタル酸に変換するため酸化生成物である粗無水フタル酸中に存在が認められない。これに対し1,4-ナフトキノン^{註)}は無水フタル酸への変換が遅いため粗無水フタル酸中に副生物として残存し、またその一部は熱により重合して樹脂状のピッチに変性する。

註) ナフタリンを空気酸化することによって1,4-ナフトキノンを得るための触媒の検索も多く行われており、一部にはすでに実用化され、工場規模で1,4-ナフトキノンの製造が行われている。このナフトキノン製造のための触媒は、無水フタル酸製造用触媒の活性を若干低下せしめ、中間物である1,4-ナフトキノン生成の選択性を与えたものが使用される。例えばV₂O₅-アルカリ金属硫酸塩(またはピロ硫酸塩)に、W, Ti, Zr, Cr, Feなどの硫酸塩を添加し、けい藻土やシリカゲルの担体に担持した触媒が用いられている。¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾その他、V₂O₅-K₂SO₄に酸化ホウ素B₂O₃を加えて、シリカゲル担体と混合し成型(ねりこみ型)した触媒が1,4-ナフトキノン生成に有効であることが筆者らによって見出された。¹⁹⁾上記各種の触媒を使用した場合、いずれの場合もかなり多量の無水フタル酸と重合物である黒色ピッチの生成が認められる。したがって、何れの触媒を使用したときも1,4-ナフトキノンの収率は約50%以下である。

一方、0-キシレンを原料とした無水フタル酸製造の場合は一般にV₂O₅をSiC担体に含有した触媒を用いて空気酸化が行なわれている。このときの酸化経路は次式のように進行すると推定されている。²⁰⁾

この酸化経路によれば、0-キシレンは各種の中間生成物を経て、無水フタル酸およびその他の副生物を生成することが推定される。

すなわち、0-キシレンは、まず0-メチル



ベンジルアルコール (I) を生成するが、この化合物は直ちに *o*-トルアルデヒド (II)、*o*-トルイル酸 (III) を経由して、*o*-ヒドロキシメチル安息香酸 (IV) に変換し、さらにフタリド (V) を経て無水フタル酸を生成する。しかし、一方では *o*-トルイル酸 (III) の脱カルボキシルが行なわれ安息香酸 (VI) を副生する。

この酸化過程から、*o*-キシレンの空気酸化の場合には主生成物である無水フタル酸以外にフタリド、安息香酸、無水マレイン酸などの副生物がかなり多く生成することが認められている。

したがって、工業的に無水フタル酸を大量に製造する場合には、ナフタリン、*o*-キシレンいずれの原料を使用する場合も生成物中の副生物をできるだけ少なく (酸化生成物である粗フタル酸の捕集、精製が容易にできる) しかも主

生成物である無水フタル酸を高い収率で得るための高選択性、高活性の触媒の開発が望まれる。

近年、原料がナフタリン、*o*-キシレンのいずれの場合にも適用できる高活性触媒として、 V_2O_5 とこれに多量の TiO_2 (アナターゼ型) を加えた混合物質を非多孔質の担体に薄層として被覆した従来の触媒^{註)} と異なる新しいタイプの触媒が、BASF社によって発表され、以後この触媒を基本として、これを改良した多くの触媒が続々と報告されている。

これらの触媒を使用した無水フタル酸製造法に関する多くの特許のうち、おもなものを表-1 にまとめて記す。

註) 従来の空気酸化触媒は、次のいずれかの方法によって調製されている。²¹⁾ したがって本文に示された薄層として非多孔物質担体に触媒成分を被覆した触媒はまったく新しいタイプの触媒と考えられる。

(1) 触媒成分である一種または二種以上の金属塩水溶液 (たとえば V_2O_5 の場合はおもに V_2O_5 のシュウ酸水溶液が用いられる。) に多孔質の担体 (たとえば、シリカ・アルミナ・珪藻土など) を浸して金属塩を担体中含浸させ、乾燥後空気で焼成して触媒として使用する。(含浸法)

(2) 一種または二種以上の触媒金属の塩と担体原料物質の均一溶液に沈でん剤を加え、担体と触媒金属の水酸化物の均一混合物をつくり、これを成型、乾燥後さらに空気で焼成して触媒とする。(共沈法、ねりこみ型)

表-1 V_2O_5 - TiO_2 系触媒による無水フタル酸の製造に関するおもな特許

出願人・特許No.	触媒 (組成および担体)	実施例 (反応条件および生成物)
<p>BASF</p> <p>日特公 昭46-6975 無水フタル酸の製法</p> <p>昭46-39844</p> <p>芳香族炭化水素を酸化するためのバナジウムおよびチタン含有酸化触媒</p>	<p>V_2O_5 1~40wt.%, TiO_2(アナターゼ) 60~99wt.% を含有する物質を全触媒の V_2O_5 含量が0.1~1.5wt.% となる量を用いて径4~6mmの不活性非多孔質担体*(表面積3m²/g以下、球形)に0.02~2mmの厚さに被覆した触媒</p> <p>*…この担体は溶融珪酸塩、磁器、酸化アルミニウム、炭化珪素など。</p>	<p>内径25mm, 長さ3mの鉄製反応管を使用</p> <p>原料 <i>o</i>-キシレン 40g/m³空気</p> <p>塩浴温度 400℃</p> <p>生成物収率</p> <p>無水フタル酸 110~112wt.%</p> <p>その他若干量の無水マレイン酸 (<i>o</i>-キシレン原料の場合 無水フタル酸139.6wt.%のとき 理論収率100%)</p>

出願人・特許No.	触 媒 (組成および担体)	実 施 例 (反応条件および生成物)
<p style="text-align: center;">B A S F</p> <p style="text-align: center;">日特公 昭46-39845</p> <p>V₂O₅およびTiO₂ を含 有する担持触媒</p>	<p>前記特許の触媒成分 V₂O₅および TiO₂の全量(100%とする)に対し、 0.01~50wt.%のLiO₂および/また はAl₂O₃および/またはZrO₂を添加 した触媒成分を前記特許と同様の不 活性非多孔質球状担体にうすい層に 被覆した触媒</p>	<p>反応装置は前記特許と同じ 原料 o-キシレン 40 g / m³空気 塩浴温度 400℃ 生成物収率 無水フタル酸 110~112wt.% 副生物 フタリド 約3.5wt.% 無水マレイン酸 約0.01wt.%</p>
<p style="text-align: center;">B A S F</p> <p style="text-align: center;">日特開 昭49-89694</p> <p>o-キシロールまたは ナフタリンを無水フタ ル酸に酸化するための 担持触媒</p>	<p>上記と同様の触媒成分V₂O₅とTiO₂ (アナターゼ) に対して0.01~0.15 wt.%のNaまたはKを硫黄不含化合 物の形で含有する物質を同様の不活 性非多孔質担体に薄層で被覆させた 触媒</p>	<p>反応装置は前記特許と同じ 原料は o-キシレン, ナフタリン いずれも使用できる 原料 o-キシレンのとき 40 g / m³空気 塩浴温度 390℃ 無水フタル酸収率 111wt.% 1年間運転後も収率は同じ</p>
<p style="text-align: center;">B A S F</p> <p style="text-align: center;">日特開 昭51-114391</p> <p>バナジウムおよびチタ ンを含有する担持触媒</p>	<p>1~30wt.%のV₂O₅と70~99wt.%の TiO₂(アナターゼ) および/または ZrO₂を含む活性物質を外径8mm, 長さ6mm, 壁の厚さ1.5mmの不活性 非多孔質の環状担体に0.13mmの厚さ で被覆させた触媒</p>	<p>原料 o-キシレン 40 g / m³空気 塩浴温度 370℃ 無水フタル酸収率 115wt.% 圧力損失か少ない 0.33ゲージ気圧</p>
<p style="text-align: center;">B A S F</p> <p style="text-align: center;">日特開 昭52-52884 昭51-49189</p> <p>酸化バナジンおよび二 酸化チタンを含有する 担持触媒</p>	<p>V₂O₅ 1~39.9wt.%およびTiO₂ 60~ 98.9wt.%を含む触媒活性物質に0.1 ~10wt.%のRbおよびSbの混合物 (Rb : Sbの混合原子比1 : 2.5~1 : 30) を添加した成分を前記特許と同じ不活性非多孔質環状担体に薄層で被覆させた触媒</p>	<p>反応装置は同じ 原料 o-キシレン 40 g / m³空気 塩浴温度 360~450℃ 触媒(I)はV₂O₅-TiO₂にRb, Sbを 添加したもの 触媒(II)はV₂O₅-TiO₂にRbのみを 添加したもの 触媒(III)はV₂O₅-TiO₂にSbのみを 添加したもの 操業100日目の結果 無水フタル酸収率 触媒(I)…114.1wt.% " (II)…108.1wt.% " (III)…111.0wt.%</p>

出願人・特許No.	触 媒 (組成および担体)	実 施 例 (反応条件および生成物)
		<p>この触媒はナフタリン原料も適用できる。なお1, 2, 4, 5-テトラアルキルベンゼンからピロメリット酸無水物生成にも適用できる。</p>
<p>Wacker - Chemie (Heyden) 日特開 昭47-18785 無水フタル酸製造用触媒</p>	<p>不活性で表面積の小さい非多孔質の径約8mmの球または円筒体の担体1ℓ当り触媒物質(TiO_2 : V_2O_5の重量比4~5 : 1) 30~50gの被覆量となるよう有機結合剤(スチレン/アクリレート, ビニルアセテート/ビニルラウレートなど)を用いて被覆せしめ, 400℃で焼成してつくった表面積15~100m^2/gを示す触媒</p>	<p>反応管は内径25mm, 長さ3m以上 鉄製 原料 o-キシレン 40g/m^3空気 塩浴温度 380℃ 無水フタル酸収率 100~106wt.% 副生物 フタリド 0.02wt.%以下</p>
<p>Wacker - Chemie (Heyden) 日特公 昭51-42096 無水フタル酸の製法</p>	<p>上層触媒…前記(日特開 昭47-18785)と同じ組成のV_2O_5-TiO_2触媒成分にリン酸水素カリウムまたはピロ硫酸カリウムなどを1%添加し, 不活性非多孔質球状担体(珪酸マグネシウム, セラミック, コランダムなどの球)に被覆したカリウムイオン含有触媒 下層触媒…カリウムイオンを含有しないV_2O_5-TiO_2成分のみを同じ担体に被覆した触媒</p>	<p>反応ガスが上方から下方に流れる常用の反応管(内径25mm, 長さ3m以上)にまず, 1~1.8mの層で下層触媒を充填し, 次にその上に1.2~2mのKを含有する上層触媒を充填する。 この方式によれば原料としてo-キシレンを用いてもナフタリンを用いても高収率で, 無水フタル酸を得ることができる。 実験例を次に示す 原料: ナフタリン(純度98.3%) 40g/m^3空気 塩浴温度 409℃ リン酸水素カリウム2%を有する触媒1.5m+添加物なしの触媒1.5m 担体はいずれもセラミック球8mm 無水フタル酸収率99% 粗製生成物中のナフトキノン0.15%。 層長2.6mの添加物なしの触媒を用いたとき, 塩浴温度360℃で同じ純度の生成物を生じた。しかし無水フタル酸収率は90%。なおカリウム含有触媒単独を同条件で用いたが無水フタル酸は生成しなかった。</p>
	<p>上層触媒…V_2O_5 1モルに対してTiO_2 0.1~30モルおよび硫酸セシウム(Cs_2SO_4) 0.001~0.1モルの割合</p>	<p>内径25mの鉄製反応管の上部に上層触媒(V_2O_5 : TiO_2 : Cs_2SO_4 = 1 : 10 : 0.0075モル比) 390mlを充填し, 下</p>

出願人・特許No.	触 媒 (組成および担体)	実 施 例 (反応条件および生成物)
<p>川崎化成</p> <p>日特公 昭49-34672</p> <p>無水フタル酸の製造法</p>	<p>で混合された触媒成分を不活性担体 (軽石, 溶融アルミナ, シリコンカーバイドなど) に担持させた触媒</p> <p>下層触媒…アルカリ金属を含まず V_2O_5 および TiO_2 を含有する触媒成分を不活性担体に担持させた触媒</p>	<p>部に下層触媒 ($V_2O_5 : TiO_2 = 1 : 10$モル比) 195mlを充填する</p> <p>原料 ナフタリン (純度97%) 45 g / m³ 空気</p> <p>塩浴温度 380℃</p> <p>無水フタル酸収率 102.4% 副生無水マレイン酸収率 3.0% ナフトキノン収率 0.6%</p> <p>上層触媒のみを使用したとき</p> <p>原料 ナフタリン (純度99%) 40 g / m³ 空気</p> <p>塩浴温度 400℃</p> <p>無水フタル酸収率 94 % 無水マレイン酸収率 2.0% ナフトキノン収率 9.0%</p> <p>下層触媒のみを使用したとき</p> <p>原料 ナフタリン (純度99%) 40 g / m³ 空気</p> <p>塩浴温度 350℃</p> <p>無水フタル酸収率 84.7% 無水マレイン酸収率 3.8% ナフトキノン収率 0%</p>
<p>三井東圧化学</p> <p>日特公 昭48-26749</p> <p>無水フタル酸の製造方法</p>	<p>上層触媒…高選択触媒 触媒活性物質 ($V_2O_5 : TiO_2 : K_2SO_4 : H_2O = 45 : 15 : 2.4 : 40$重量部) を 240重量部の不活性非多孔質担体に担持した触媒</p> <p>下層触媒…高活性触媒 触媒活性物質 ($V_2O_5 : TiO_2 : Li_2SO_4 : H_2O = 45 : 15 : 1.8 : 40$重量部) を 220重量部の不活性非多孔質担体に担持した触媒</p>	<p>反応管上部に上層触媒 240重量部, 下部に下層触媒220重量部を充填する</p> <p>原料 ナフタリン 35 g / m³ 空気</p> <p>塩浴温度 400℃</p> <p>無水フタル酸収率 101.8重量% 副生無水マレイン酸収率 4.5モル% ナフトキノン収率 0.1モル%以下</p>
<p>三井東圧化学</p> <p>日特公 昭49-41035</p> <p>無水フタル酸製造用酸化触媒</p>	<p>硫酸バナジル (乾燥粉末状) を 400~420℃で4~6時間焼成して得られる酸化バナジウム組成物 (酸化バナジウムに対し2~3モル比の無水硫酸を含み, 酸化バナジウムは4価のバナジウムを主体として残りが5価のバナジウム)</p> <p>酸化チタンおよび硫酸カリを重量で</p>	<p>酸化バナジウム組成物 (V_2O_4 37.5% V_2O_5 5.2%, SO_3 57.2%, V_2O_4 と, V_2O_5 に対する SO_3 のモル比は2.7)</p> <p>45 g に K_2SO_4 2.4 g, TiO_2 15 g を加え泥状で混合し, 3.8mm × 3.8mm の円筒状不活性担体240gに塗布し, 乾燥したものを触媒とする。</p> <p>実験例は次のとおり。</p>

出願人・特許No.	触 媒 (組成および担体)	実 施 例 (反応条件および生成物)
<p>三井東圧化学 日特公 昭49-41035</p> <p>無水フタル酸製造用酸化触媒</p>	<p>15:3~8:0.2~1.0の割合で混合した触媒組成物を粒径2~6mmの不活性非多孔質担体(アランダム、カーボランダム等比表面積1mm/g以下)に塗布付着した触媒</p>	<p>原料 ナフタリン 35g/m³空気 塩浴温度 390℃ 無水フタル酸収率 102.1重量% 副生無水マレイン酸収率 4.4モル% α-ナフトキノン収率 0.65モル%</p>
<p>日本触媒化学 日特公 昭49-41036</p> <p>無水フタル酸製造用触媒</p>	<p>V₂O₅-TiO₂に酸化ニオブ(Nb₂O₅)酸化リン(P₂O₅)さらにこれに酸化カリウム(K₂O), 酸化セシウム(Cs₂O)の中の一つまたは二種を添加して、シリコンカーバイドを主体とする担体(Al₂O₃として10重量%以下でSiC含量が50重量%以上, 見掛気孔率10%以上の担体)に担持させた触媒。この触媒は工業的に安定でしかも長期間高水準の収率を保ち得る触媒として開発した。</p>	<p>触媒活性物質(組成比TiO₂:V₂O₅:P₂O₅:K₂O:Nb₂O₅=100:2.15:0.5:0.15:0.25<重量比>)8gを100ccの担体に担持させた触媒を用いる。実験例は次のとおり 原料 α-キシレン(純度99%) 37g/m³空気 塩浴温度 370℃ 無水フタル酸収率 116.6重量% 副生無水マレイン酸収率 5.9重量%</p>
<p>日本触媒化学 日特公 昭49-41271</p> <p>無水フタル酸製造用触媒</p>	<p>前記, 日特公 昭49-41036に記した触媒活性物質に希土類元素酸化物, ZnO, Tl₂Oのうち1種または2種以上を添加し, これを不活性担体に担持した触媒。</p>	<p>V₂O₅とTiO₂の混合物(V₂O₅:TiO₂=10:90重量比)に対してP₂O₅1.5wt.%, Cs₂O 0.5wt.%, Nb₂O₅ 10wt.%になるようにつくられた触媒成分8gを100mlの不活性担体に担持させた触媒を基本にして, これに各化合物を添加した触媒を使用した。実験例は次のとおり。 原料 α-キシレンの場合 40g/m³空気 触媒:基本触媒にV₂O₅+TiO₂ 100%に対しEr₂O₃ 3.5wt.%添加した触媒 塩浴温度 385℃ 無水フタル酸収率 115.6wt.% 副生フタリド収率 0.013% 安息香酸 0.02% 原料 ナフタリンの場合 33g/m³空気 触媒:基本触媒にV₂O₅+TiO₂ 100%に対しTl₂O₃ 4wt.%添加した触媒 塩浴温度 410℃ 無水フタル酸収率 102.1wt.%</p>

出願人・特許No.	触 媒 (組成および担体)	実 施 例 (反応条件および生成物)
		副生ナフトキノン収率1.5wt.%
日本触媒化学 日特公 昭51-45577 ナフタリンの接触気相酸化法	V ₂ O ₅ 100モルに対し, TiO ₂ 1,300モルAg ₂ O 1~20モルおよびK ₂ O, Rb ₂ O, Cs ₂ O, Tl ₂ O群から選ばれた1種以上も合計で1~20モルさらにこれにCrO ₃ , WO ₃ , Fe ₂ O ₃ , CoO ₃ , SnO ₂ , P ₂ O ₅ , Sb ₂ O ₃ , CeO ₂ , UO ₃ 群から選ばれた1種以上を合計0~20モル含有させた触媒物質を定形または不定形塊状不活性担体に担持させた触媒	実験例は次のとおり 原料 ナフタリン (99%純度) 33 g / m ³ 空気 塩浴温度 380℃ 使用触媒の組成 V ₂ O ₅ : TiO ₂ : K ₂ O : Ag ₂ O : CrO ₃ : Cs ₂ O : CeO ₂ = 100 : 200 : 5 : 5 : 5 : 0.5 : 0.5 無水フタル酸収率 104.0wt.% 副生無水マレイン酸収率 1.9wt.% ナフトキノン 3.3wt.%

IV. モノアルキルベンゼンの空気酸化

側鎖に1個のアルキル基をもつ各種のモノアルキルベンゼンは、V₂O₅系触媒を使用して空気酸化した場合、まず側鎖が酸化され、ついで芳香族環の酸化開裂がおり、種々の酸素化合物を生成することが知られている。

各種のモノアルキルベンゼンをV₂O₅-MoO₃-軽石担体触媒^{註)}を用いて、反応温度300~500

℃の条件で空気酸化を行なった場合に得られた酸化生成物を表-2に示す。²²⁾

註) この触媒は、メタバナジン酸アンモニウムとモリブデン酸アンモニウムの混合水溶液を軽石に含浸せしめた後空気焼成して調整した。

なお、この表-2に示されたそれぞれの酸化生成物の生成機構について、詳細な研究結果が報告されている。²²⁾²³⁾²⁴⁾

表-2 各種モノアルキルベンゼンの空気酸化結果

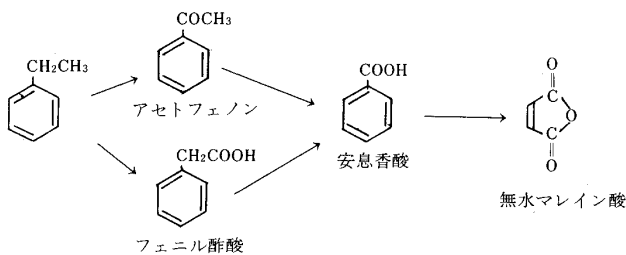
触媒: V₂O₅-MoO₃-軽石

原 料	反応温度(℃)	酸 化 生 成 物
トルエン	300	安息香酸、無水マレイン酸
エチルベンゼン	300	安息香酸、無水マレイン酸
n-プロピルベンゼン	400	安息香酸、無水マレイン酸 無水フタル酸
イソプロピルベンゼン	400	安息香酸、無水マレイン酸
n-ブチルベンゼン	400	安息香酸、無水マレイン酸 無水フタル酸
sec-ブチルベンゼン	400	安息香酸、無水マレイン酸 無水フタル酸
tert-ブチルベンゼン	400	無水マレイン酸 無水フタル酸 (痕跡)

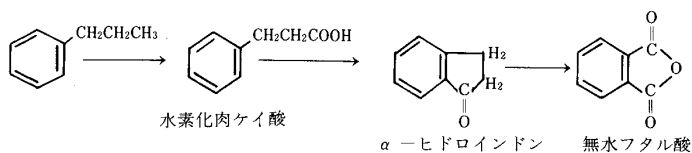
表-2に示した各酸化生成物の生成機構はそれぞれ次のように推定されている。

トルエンを空気酸化した場合は、まず側鎖のメチル基が酸化されてベンズアルデヒドを生成し、ついで安息香酸を生成する。この安息香酸の一部はさらに脱炭酸によりベンゼンとなり、これがベンゾキノンを経て無水マレイン酸を生成する。²⁵⁾この機構はトルエンの空気酸化において、一度熔融したV₂O₅にBi₂O₃を添加した触媒を用いたとき、酸化生成物としてベンズアルデヒドのみが得られること²⁶⁾からも類推できる。

エチルベンゼン酸化の場合は、トルエン酸化の場合と同様に、まず中間生成物としてアセトフェノンまたはフェニル酢酸を生成し、次いでこれらが安息香酸、さらに無水マレイン酸に変換することが推定されている。²³⁾



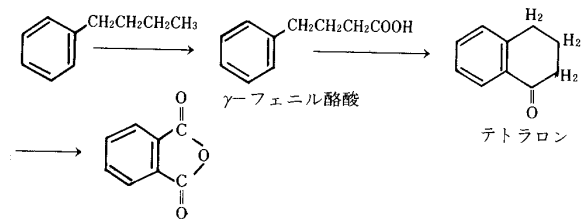
n-プロピルベンゼン酸化の場合は、前記トルエンおよびエチルベンゼン酸化の場合と同じ生成物である安息香酸、無水マレイン酸を生成するが、そのほか無水フタル酸を生成することが認められている。この無水フタル酸の生成機構は次のように推定されている。すなわちn-プロピルベンゼンから、まず水素化肉桂酸が生成し、これが閉環して²⁷⁾²³⁾α-ヒドロインドンを形成し、ついでこれが酸化により無水フタル酸に変換すると考えられている。



この機構によれば、側鎖の炭素鎖が閉環できないイソプロピルベンゼンを空気酸化した場合は無水フタル酸を生成しない。(表-2)

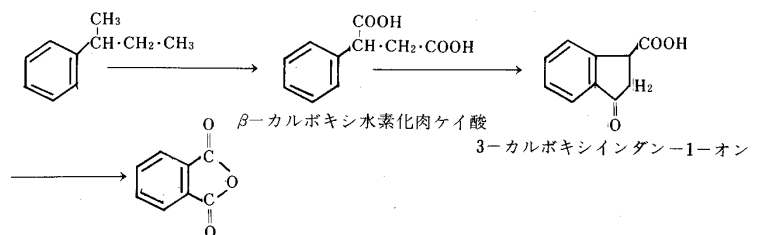
n-ブチルベンゼン酸化の場合は、n-プロピルベンゼンの場合とまったく同じ酸化生成物が得られる。したがって、この場合の無水フタ

ル酸生成機構は次のように中間物としてγ-フェニル酪酸とテトラロンを生ずる機構が考えられている。



このとき中間物として生成するγ-フェニル酪酸は、ポリリン酸や塩化アルミニウムの存在によって容易に閉環し、テトラロンを生ずることがすでに知られている。²⁸⁾²⁹⁾この閉環は上記空気酸化条件でもおこることが実証され、²⁴⁾前記の無水フタル酸機構が推定された。

sec-ブチルベンゼンの空気酸化の場合は、表-2に示すようにn-プロピルベンゼン、n-ブチルベンゼンの酸化の場合と同様に安息香酸、無水マレイン酸、無水フタル酸を生成する。このときの無水フタル酸の生成機構は、原料であるsec-ブチルベンゼンの構造が、n-プロピルベンゼンの側鎖n-プロピル基にメチル基がついた形をしているため、次式に示すようにn-プロピルベンゼンから無水フタル酸を生成する機構とほとんど同じと考えてよい。²⁴⁾



tert-ブチルベンゼンを空気酸化した場合は表-2によると、安息香酸、無水フタル酸をほとんど生成せず無水マレイン酸のみの生成が認められている。このことは、この空気酸化条件では、tert-ブチル基の脱アルキルが容易におこるためであり、^{註)}脱アルキル後のベンゼン環が酸化されて無水マレイン酸を生成するものと考えられる。²⁴⁾

註) 側鎖アルキル基のα位の炭素が第3級炭素である場合は容易に脱アルキル反応がおこる。

たとえばtert-ブチルベンゼンは酸性白土触媒を用

いて450°Cに加熱すると容易に脱アルキルすることが知られている。³⁰⁾

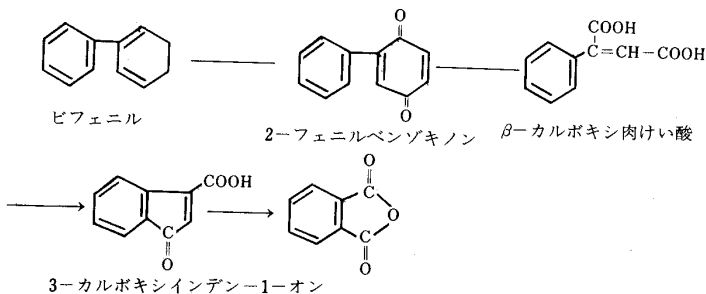
なお、アルキルベンゼンの側鎖アルキル基のα位炭素が第2級であるsec-ブチルベンゼンまたはビフェニルを、V₂O₅系触媒を用いて接触的に空気酸化する際

(1) V₂O₅にK₂SO₄を加えた触媒を使用したとき。³¹⁾

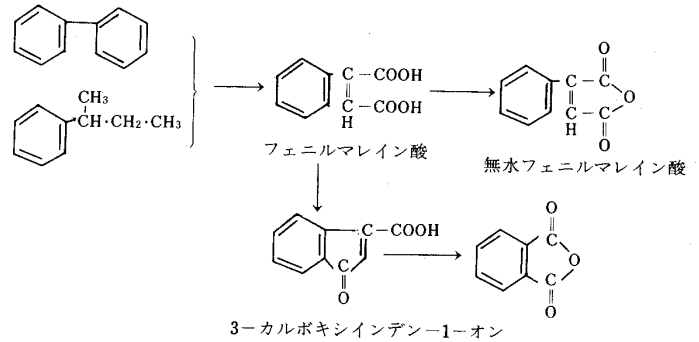
(2) 原料(sec-ブチルベンゼンまたはビフェニル)と同時に送入する空气中に少量のSO₂を添加したとき。³²⁾

(3) 酸化生成物中に未反応物質が残存するような条件で酸化したとき。³³⁾

(1)、(2)、(3)いずれの場合も30~50重量%の収率で無水フェニルマレイン酸を生成することが認められた。また、この時同時に、安息香酸・無水マレイン酸、および少量の無水フタル酸を生成することが認められた。これらのことから無水フェニルマレイン酸は、sec-ブチルベンゼンやビフェニルが酸化されて無水フタル酸を生成する際の間中生成物であることが推定される。したがって、この酸化反応の場合は前述のsec-ブチルベンゼンから無水フタル酸を生成する機構および、従来、次式のように報告されているビフェニルの空気酸化による無水フタル酸の生成機構と異なり、フェニルマレイン酸を中間体として無水フタル酸を生成する機構が考えられる。従来示されているビフェニルの空気酸化の進行過程は次式に示すとおりである。³⁴⁾



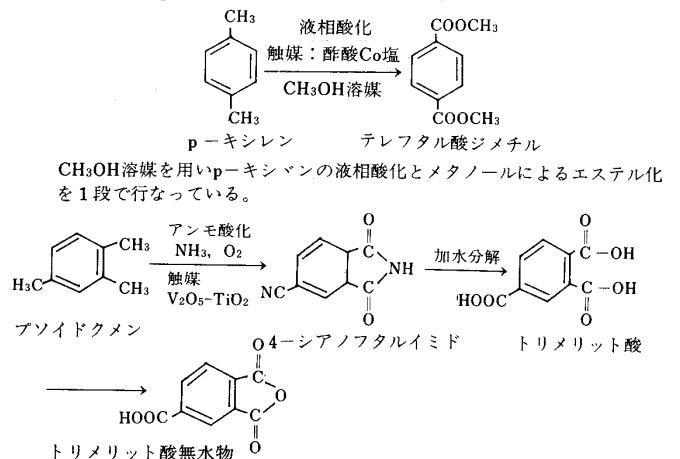
これに対しフェニルマレイン酸を中間生成物とする無水フタル酸の生成機構は、次のように推定される。



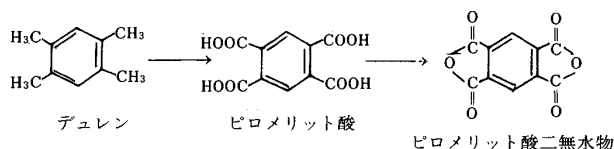
V. ポリアルキルベンゼンの空気酸化

2個の側鎖アルキル基をもつジアルキルベンゼンのうち、o-異性体とくにo-キシレンの空気酸化については、IIにおいて詳述した。o-異性体以外のm-、p-各ジアルキルベンゼンは、いずれも液相酸化によるのみカルボン酸を生成することが知られている。すなわちp-キシレンは、硝酸酸化または酢酸溶媒中で酢酸コバルト-酢酸マンガンを触媒とする液相酸化によってテレフタル酸を生成し、またm-キシレンも同じ触媒による液相酸化によって、イソフタル酸を生成する。³⁵⁾

さらにメチル基を3個有するトリメチルベンゼンのうち、p-ソイドクメン(1, 2, 4-トリメチルベンゼン)からは、トリメリット酸が得られるが、酸化方法としては、おもに硝酸酸化または前記と同じ液相酸化によるものである。³⁶⁾ なお気相酸化による方法としては、V₂O₅にTiO₂を添加した触媒を用いてアンモ酸化を行ない、このとき生成した4-シアノフタルイミドを加水分解してトリメリット酸を得る方法が報告されている。³⁷⁾



さらにメチル基を4個以上もつポリアルキルベンゼンのうち、デュレン(1,2,4,5-テトラメチルベンゼン)は、 V_2O_5 触媒の使用により気相空気酸化によってピロメリット酸を生成することが知られている。³⁸⁾ たとえば $V_2O_5-Cr_2O_3$ 触媒に GeO_2 を添加した触媒を用いたとき純度98%のピロメリット酸が135.6重量%の収率で得られることが報告されている。³⁹⁾

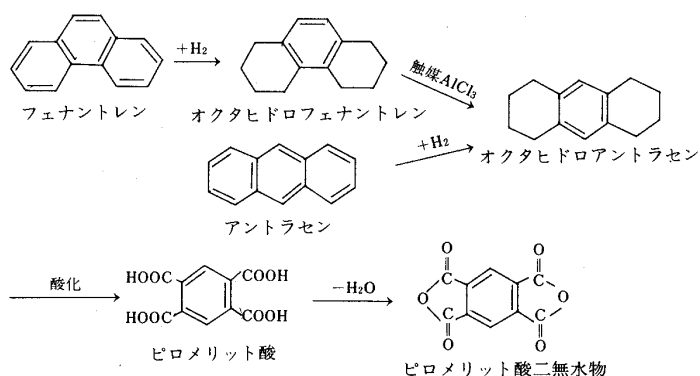


なお、デュレン以外にもベンゼン核の1, 2, 4, 5-位にアルキル基をもつ化合物であれば空気酸化によってピロメリット酸を得ることができる。

たとえば、アソイドクメンをトランスアルキル化することによってメチル基を導入したり、プロピレンによるアルキル化を行なってイソプロピル化したり、またはクロロメチル化によってクロロメチル基を導入すること等によって1, 2, 4, 5-置換体をつくり、これを空気酸化して、ピロメリット酸を生成することができる。⁴⁰⁾

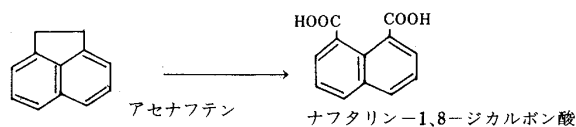
さらにペンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼンなどのポリアルキルベンゼンを、 $V_2O_5-K_2SO_4-TiO_2$ 、または、 V_2O_5 -石英などの触媒を用いて空気酸化した場合、ピロメリット酸二無水物を約35%の収率で得たとの報告がある。⁴¹⁾

その他、三環芳香族炭化水素の場合、アントラセンの水素化物であるオクタヒドロアントラセンは、 V_2O_5-SiC 触媒を用いた空気酸化により、ピロメリット酸を生成すること、およびフェナントレンの場合は、その水素化物であるオクタヒドロフェナントレンを $AlCl_3$ などのルイス酸触媒によりオクタヒドロアントラセンに変換せしめ、ついで前記のように空気酸化することによってピロメリット酸を生成し得ることが報告されている。⁴²⁾



その他、アントラセンを V_2O_5 系触媒によって空気酸化しアントラキノン製造のための触媒およびそのプロセスについての研究は数多く行なわれ、この工程はすでに一部実用化されている。これらの事項については既に筆者による詳細な報告がある⁴³⁾ので本稿では述べない。

その他の多環芳香族炭化水素としては、アセナフテンを $V_2O_5-TiO_2$ 触媒によって空気酸化した場合、ナフタリン-1, 8-ジカルボン酸を生成したとの報告がある。⁴⁴⁾



VI. おわりに

芳香族炭化水素は、コールタール成分および石油改質油中の分解ガソリン成分として豊富に得られるため、多くの種類の化学製品原料として広く利用されている。本稿で記した芳香族炭化水素から得られる各種のカルボン酸もまた多くの種類の間原料として主要な地位を占めている。おもな芳香族カルボン酸の用途は次とおりである。

すなわち無水マレイン酸はその大半が不飽和ポリエステルとくにガラス繊維強化による熱硬化性樹脂原料として使用されているが、一方ではマラチオンなどの除草剤原料として、またシス型のマレイン酸を異性化して得られるトランス型のフマル酸を食品酸味剤として使用するなど広範囲な用途をもっている。

次に無水フタル酸は、その大部分が C_4-C_{10} アルコールとのフタル酸エステルの製造に用い

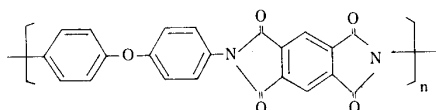
られている。このフタル酸エステル（フタレート）は、おもに合成樹脂の可塑剤として利用されている。可塑剤とは、硬くて脆い熱可塑性樹脂を弾力性に富んだ樹脂に変える役目をするものであり、とくにこのフタレートは塩化ビニル樹脂の各種用途に適した性状を付与するのに重要な役目を果している。

そのほか、この無水フタル酸は、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂およびフタロシアニン染料などの中間原料としても使用されている。またピロメリット酸二無水物は、無水フタル酸と同様に、ほとんどC₄~C₁₀アルコールとのエステルとして塩化ビニル樹脂用可塑剤に使用されるが、この可塑剤は塩化ビニル樹脂にとくに耐熱性、耐寒性を付与することが知られている。さらに耐熱性および耐薬品性にすぐれたポリイミド樹脂（ピロメリット酸二無水物と4、4'-ジアミノジフェニルエーテルから得られる）^{註)}の原料として注目されている。

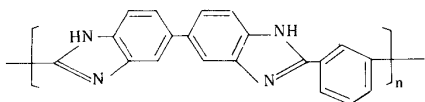
その他、液相酸化によって得られる芳香族カルボン酸であるイソフタル酸（原料m-キシレン）、テレフタル酸（原料p-キシレン）、トリメリット酸（原料プソイドクメン）も、それぞれ次に示すように利用されている。

すなわちイソフタル酸は高融点樹脂であるポリベンゾイミダゾール樹脂（イソフタル酸と3、4、7、8-テトラアミノビフェニルから得られる）^{註)}の原料として、テレフタル酸は代表的な合成繊維であるポリエチレンテレフタレート（ポリエステル：テレフタル酸とエチレングリコールから得られる）^{註)}の原料として、またトリメリット酸はピロメリット酸と同様に耐熱性・耐寒性を付与する塩化ビニル樹脂用可塑剤原料としてさらに接着性・光沢・耐薬品性にすぐれた水性塗料の原料として用いられている。

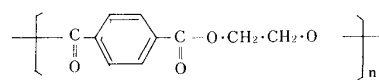
註)⁴⁵⁾ ポリイミド樹脂の構造



ポリベンゾイミダゾール樹脂の構造



ポリエチレンテレフタレートの構造



以上述べたように芳香族カルボン酸の化学製品原料としての利用範囲は、きわめて多岐にわたっており、将来ますます、その用途は拡大されていくであろう。そして、そのためには、これらのカルボン酸を、さらに収率よく製造するための新規な触媒の検索や、よりシンプルで、しかも効果的な酸化プロセスおよび生成する粗カルボン酸の有効な精製法の開発などが、今後の大きな課題として、ますます発展していくことが期待される。

引用文献

- 1) 佐久山, 有合化誌21, 824(1963)
- 2) Dixon, J.K. et al., "Catalysis" Vol.7, 183(1960) Rein hold Pub. Co., New York
- 3) Hydrocarbon Processing 52, (11), 146(1973)
- 4) Fakas, A., ibid. 49, (7), 124(1970)
- 5) 岡田他, "触媒研究発表会講演予稿集" 1984, 126
- 6) 多羅間, 有合化誌30, 116(1972)
- 7) Europ. Chem. News April 5(1973)
- 8) 伊藤, 有合化誌34, 505(1976)
- 9) 神村, 石油誌20, 627(1977)
- 10) Shimoda, T. et al., Bull. Chem. Soc. JPN. 58, 2163(1985)
- 11) 相他, 工化73, 165, 524(1970)
- 12) Eastern Scientific Research Inst. of Coal Chem., Brit. 1,388,807; CA83, 789,006(1975) Ger. Offen. 2,341,703; CA83, 96,862(1975)
- 13) Nekhorsheva, N. I. et al., USSR 382,604; CA79, 66,033a(1973)
- 14) 日本蒸留, US 4,035,399(1977)
- 15) 日本触媒化学, 日特開 昭47-343,353; 昭48-49746 日特開 昭53-116,045
- 16) 東ガス, 日特公 昭43-15063
- 17) 長谷部, 工化69, 300(1966)
- 18) Bayer, A.G., Ger. Offen. 2,532,365; CA86, 121057h(1977) Ger. Offen. 2,312,838(1974); CA82, 155959m(1975)
- 19) 新日化, 日特公 昭52-10831

- 20) Bernardini, F., et al., *Chim. Ind. (Milan)* **48**,
9 (1966); *CA***64**, 9630f (1966)
- 21) 田部, 清山他, “金属酸化物と複合酸化物”
p.337 (1978) 講談社
- 22) 日比野, 森田, *日化***78**, 1764 (1957)
- 23) 森田, *ibid.*, **79**, 1081 (1958)
- 24) 森田, *ibid.*, **79**, 1230 (1958)
- 25) 篠山, *工化***56**, 281 (1953)
- 26) Bhattacharyya, S.K., et al., *Indian J. Technol.*
1976, 14 (10) 492; *CA***87**, 52487e (1977)
- 27) Hillyer, J.C., *J.Org. Chem.* **17**, 600 (1952)
- 28) Snyder, H.R., *J. Am. Chem. Soc.***72**, 2965 (1950)
- 29) Woodward, R.B., *ibid.* **72**, 494 (1950)
- 30) 田中, *工化***55**, 340 (1952)
- 31) Sinclair Oil Corp., *US.* **3,704,251** (1972)
- 32) Dow. Chem. Co., *US* 3,919,259 (1975)
- 33) 安井, 太田, 日特公 昭49-35353
- 34) 森田, *日化* **79**, 1410 (1958)
- 35) 神谷, *石油誌* **13**, 623 (1970)
- 36) Scientific Design Co., 日特公 昭34-2666
US. 2,833,816
- 37) Sembeew, D.Kh., et al., *Deposited Doc.* **1974**,
VINITI 2172~2174, 11pp. (Russ)
- 38) 脇田他, *石油誌***13**, 938 (1970)
- 39) 帝人, 日特公 昭46-14332
- 40) 吉田他, *石油誌***16**, 23 (1973)
- 41) 千葉, 日特公 昭48-22436
- 42) *Ger. Offen.* 1,183,068; *Fr.* 1,426,897
- 43) 安井, *東海女子短期大学紀要* **7**, 3, 6 (1980)
- 44) Sembaev, D. Kh., et al., *Zh. Prikl. Khim.*
(Leningrad) **1977**, 50, 451
- 45) Weissemel, K., et al., 向山訳
“工業有機化学 —主要原料と中間体—”
p.305, 371, 373 (1981) 東京化学同人

(一般教育 化学)