

「多環芳香族化合物架橋型イオン交換樹脂の性能評価
および多環芳香族化合物の選択的置換基導入に関する研究」

平成 26 年 3 月

佐 倉 克 彦

	目次	頁
緒論		1
第1章 イオン交換樹脂とは		10
1-1 イオン交換樹脂の構造		10
1-2 イオン交換樹脂の分類		13
1-2-1 陽イオン交換樹脂		13
1-2-2 陰イオン交換樹脂		15
1-2-3 両性イオン交換樹脂		17
1-2-4 キレート樹脂		18
1-2-5 合成吸着剤		19
1-3 架橋度とイオン交換樹脂の性能		19
1-4 架橋度の変更以外でイオン交換樹脂の性能を変化させる試み		20
1-5 イオン交換樹脂の用途		20
第2章 ビスフェノールA 製造用触媒としての陽イオン交換樹脂		21
2-1 ビスフェノールA 製造プロセス		21
2-2 ビスフェノールA 製造用陽イオン交換樹脂触媒の課題		21
2-3 新規ビスフェノールA 製造用陽イオン交換樹脂触媒の開発方針		22
第3章 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の合成		24
3-1 ジビニルベンゼン架橋型陽イオン交換樹脂の合成		24
3-1-1 スチレンとジビニルベンゼンとの共重合体の合成		24
3-1-2 スチレンとジビニルベンゼンとの共重合体のスルホン化反応		24
3-2 ジビニルビフェニル架橋型陽イオン交換樹脂の合成		25
3-2-1 スチレンとジビニルビフェニルとの共重合体の合成		25
3-2-2 スチレンとジビニルビフェニルとの共重合体のスルホン化反応		25

3-3	ジビニルナフタレン架橋型陽イオン交換樹脂の合成	26
3-3-1	スチレンとジビニルナフタレンとの共重合体の合成	26
3-3-2	スチレンとジビニルナフタレンとの共重合体のスルホン化反応	26
第4章	多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の物性測定	28
4-1	見掛け密度と水分	28
4-2	総交換容量	28
4-2-1	湿潤総交換容量	28
4-2-2	乾燥総交換容量	29
4-3	多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の物性測定値のまとめ	29
第5章	多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の物性解析	31
5-1	芳香環へのスルホン酸導入率の算出	31
5-2	架橋度と見掛け密度との関係	32
5-3	架橋度と水分との関係	32
5-4	架橋度と総交換容量、乾燥交換容量	36
5-5	架橋度と芳香環へのスルホン酸基導入率との関係	39
5-6	多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の物性解析のまとめ	39
5-6-1	架橋度の影響	39
5-6-2	架橋剤を多環芳香族化合物とした影響	40
第6章	多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂のビスフェノール A 製造触媒としての性能評価	44
6-1	触媒活性評価	44
6-1-1	実験条件	44
6-1-2	多環芳香族架橋型陽イオン交換樹脂の触媒寿命比較	44
6-1-3	考察	46
6-1-4	まとめ	46

6-2	触媒寿命評価	47
6-2-1	実験条件	47
6-2-2	多環芳香族架橋型陽イオン交換樹脂の触媒寿命比較	47
6-2-3	考察	50
6-2-4	まとめ	50
6-3	触媒強度と反応器の圧力損失	51
6-3-1	陽イオン交換樹脂を固定床型流通式反応器に充填した時の圧力損失	51
6-3-2	陽イオン交換樹脂充填層の弾性変形度測定条件	51
6-3-3	陽イオン交換樹脂充填層の弾性変形度測定結果	52
6-3-4	考察	54
6-3-5	まとめ	54
6-4	圧力損失の測定	54
6-4-1	圧力損失測定条件	54
6-4-2	圧力損失測定結果	54
6-4-3	考察	56
6-4-4	まとめ	56
第7章	多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂のビスフェノールA製造用触媒としての結論	57
7-1	多環芳香族化合物架橋剤の効果	57
7-2	最適架橋度	57
7-3	まとめ	57
第8章	2-メチル-6-アセチルナフタレンの選択的合成法に関する研究	58
8-1	研究概要	58
8-2	従来の2-メチル-6-アセチルナフタレンの合成技術	58

8-3	本研究の目的	60
8-4	実験例	
8-4-1	塩化アセチルと塩化アルミニウム触媒との混合物に 2-メチルナフタレンを添加する系	60
8-4-2	塩化アセチルと2-メチルナフタレンとの混合物に 塩化アルミニウム触媒を添加する系	62
8-5	まとめ	64
第9章	p-ベンジルビフェニルの選択的合成法に関する研究	66
9-1	研究概要	66
9-2	従来のp-ベンジルビフェニルの合成技術	66
9-3	本研究の目的	67
9-4	実験例	67
9-5	実験結果	67
9-6	結果	69
9-7	まとめ	70
	結論	71
	参考文献	73
	謝辞	75

一方、ナフタレンは2個のベンゼン環が1辺を共有した構造を持ち、10個の炭素原子が同一平面にある代表的な多環芳香族化合物である。ナフタレンはベンゼンより π 電子が非局在化するため親電子置換反応を受けやすく染料の中間体として利用されている。

図4に石炭化学から得られるナフタレンの製造プロセスを記載した³⁾。また、図5にナフタレンから誘導される各種工業製品の流れを記載した⁴⁾。

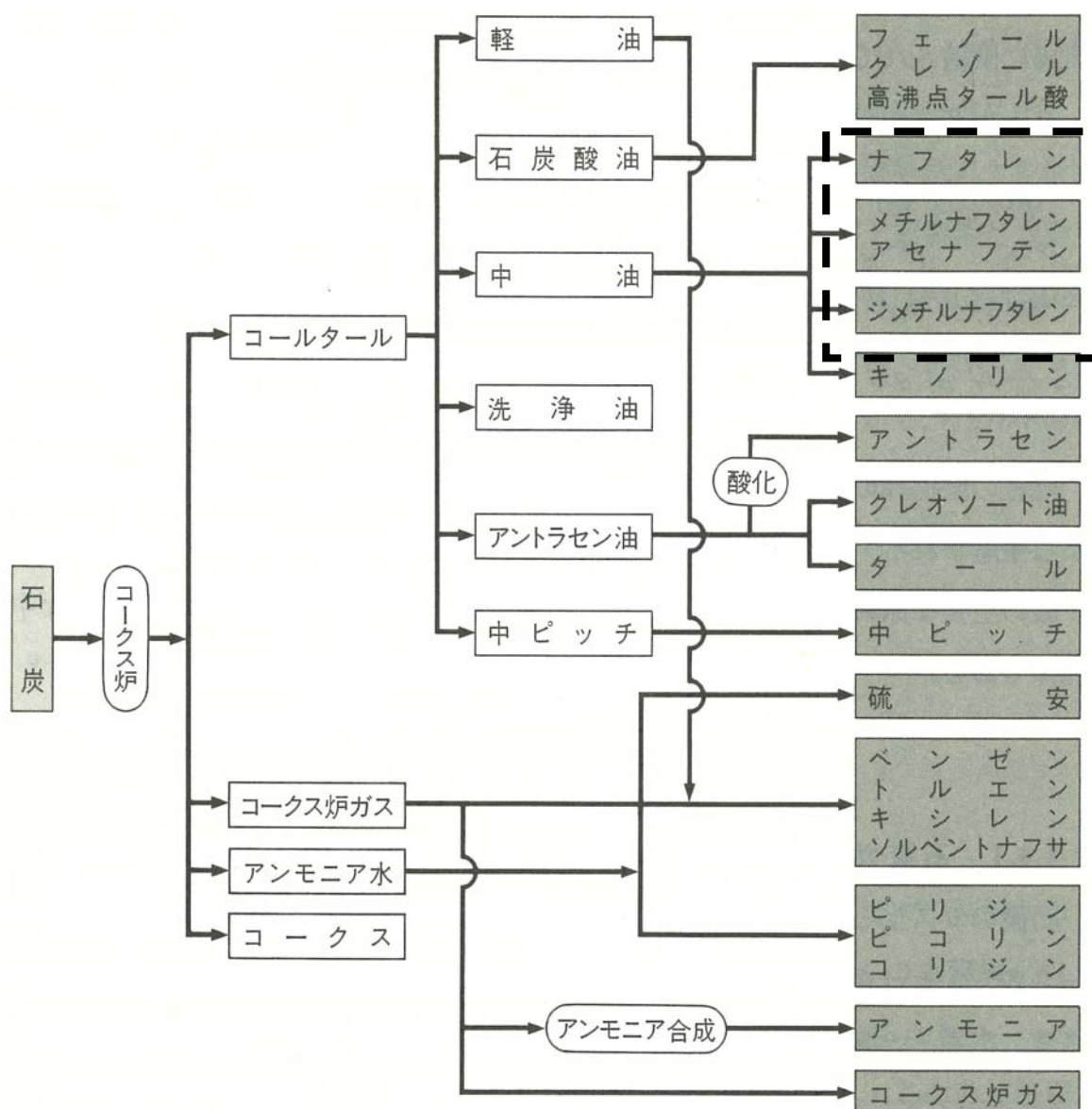


図4 石炭化学からナフタレン誘導体の製造プロセス

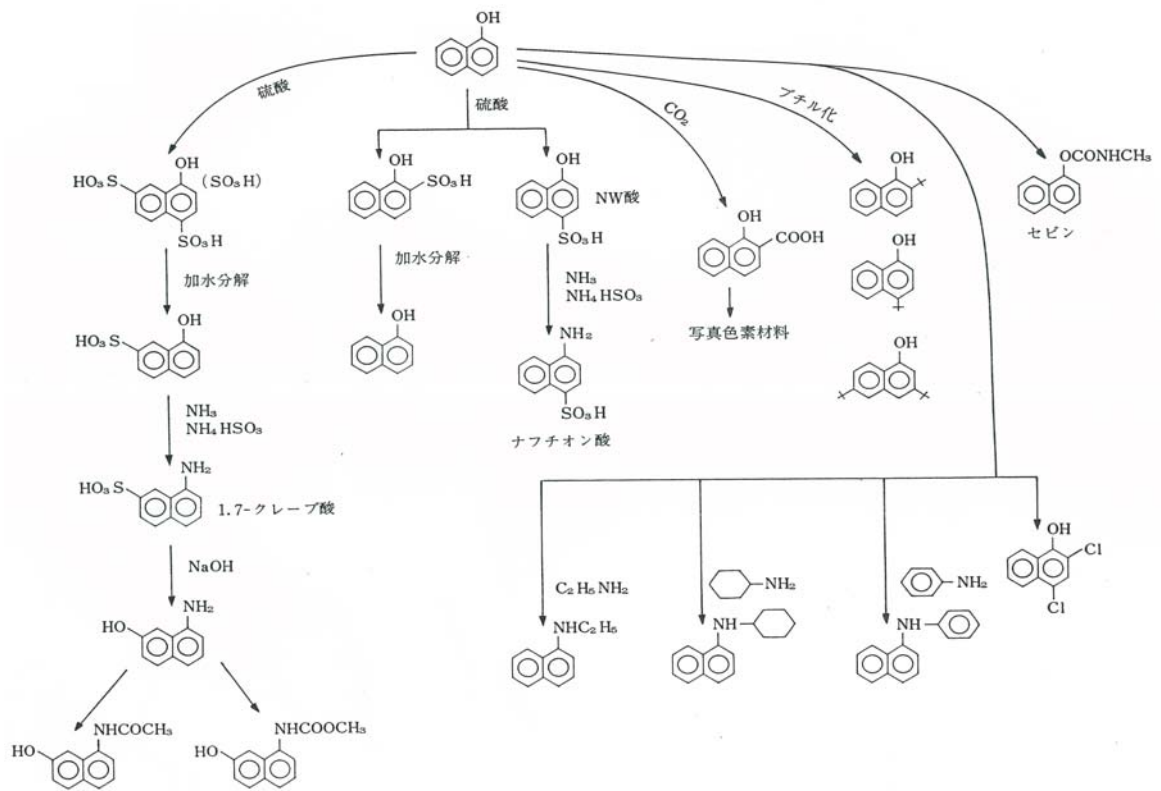


図 5-2 ナフタレンから誘導される各種工業製品の流れ (2)

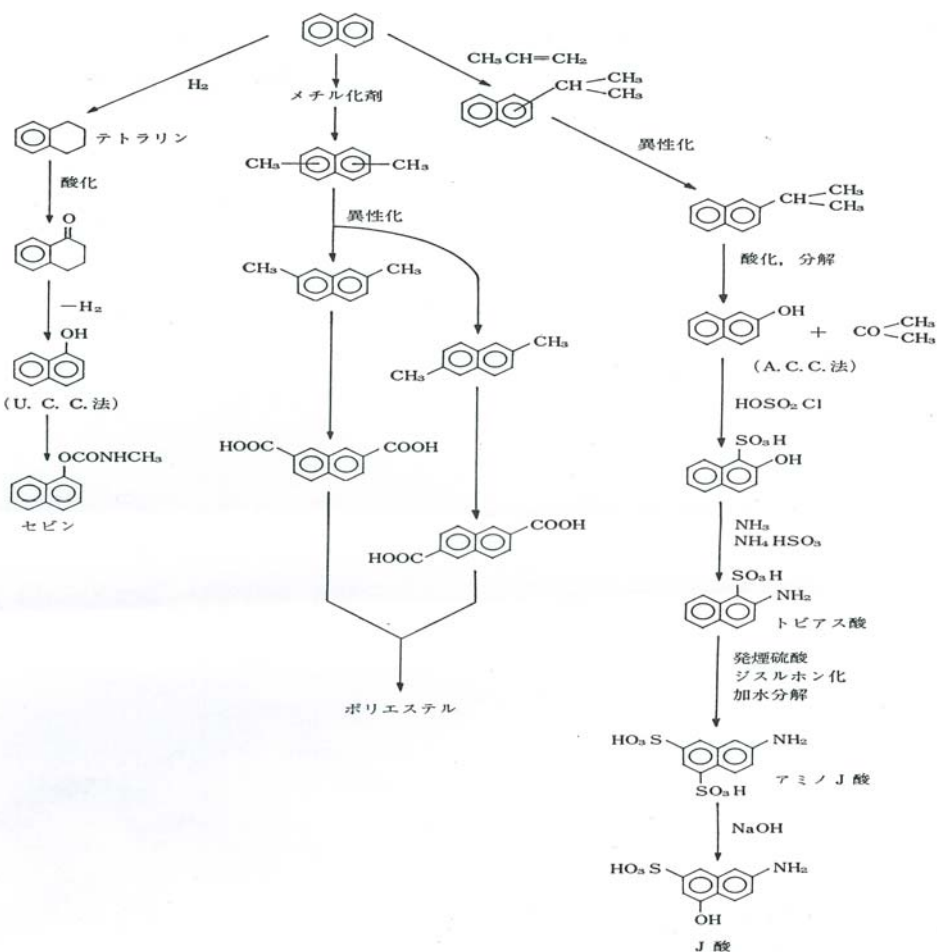
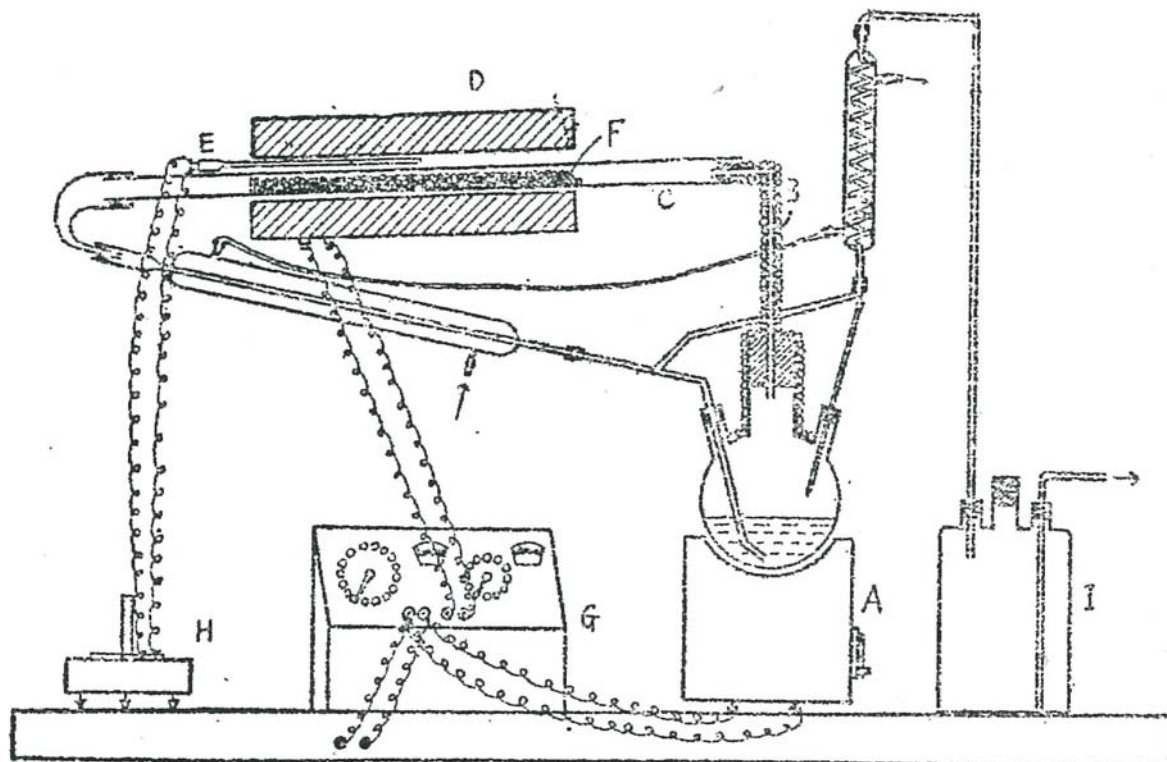


図5-3 ナフタレンから誘導される各種工業製品の流れ (3)

ナフタレンやビフェニルは2個のベンゼン環を有するためベンゼンより親電子置換反応性を受ける炭素原子の位置が多く、誘導体化した材料の物理的強度、光学的性質等も異なることが知られている。例えば、ポリエステル樹脂 (PET) の基本骨格となっている単環芳香族化合物のテレフタル酸を2環芳香族化合物誘導体である2,6-ナフタレンカルボン酸に置き換えたポリエチレンナフタレート樹脂 (PEN) は剛直性が高く機械的強度、耐熱性、寸法安定性、気体透過性等の点で優れた特徴を有することが知られている。^{7,8)}

このように多環芳香族化合物は主要な工業原料として幅広く利用されているので、本研究では単環芳香族化合物のベンゼン誘導体に対する多環芳香族化合物のナフタレンやビフェニル誘導体の性能を評価することを目的とした。具体的にはビスフェノールA (BPA

) 製造用スルホン酸型陽イオン交換樹脂触媒の架橋剤を従来のベンゼン誘導体であるジビニルベンゼン (DVB) からナフタレンやビフェニル誘導体であるジビニルナフタレン (DVN) やジビニルビフェニル (DVBP) 等の多環芳香族化合物に変えた場合の性能評価について検討した。併せてベンゼンより親電子置換反応を受ける炭素原子の位置が多いナフタレンやビフェニルから工業的に有用な化学製品を高い選択率で合成する手法についても研究したので報告する。



- | | | |
|------------------|-------|--------------|
| A 電熱器 | D 電気爐 | G トランス |
| B 石棉 | E 熱電對 | H ミリヴォルトメーター |
| C 石英管(1000×24mm) | F 接觸劑 | I ガス溜(1l) |

図6 ベンゼンの熱縮合によるビフェニルの合成方法

第1章 イオン交換樹脂とは

1-1 イオン交換樹脂の構造

イオン交換樹脂は架橋した三次元の高分子母体にスルホン酸基や四級アンモニウム基のような官能基を導入した化学構造を持つ合成樹脂である。大部分のイオン交換樹脂に用いられている高分子母体はスチレンとジビニルベンゼン（DVB）との共重合体で工業製品としては $300\sim 1,180\ \mu\text{m}$ の球状粒子が標準となっている。この架橋共重合体はビニル基を1個有するスチレンと2個有するDVBを混合し、水中で懸濁重合して合成される。

図1-1にスチレンとジビニルベンゼン共重合体の化学構造を示す。また図1-2にはイオン交換樹脂の粒子構造を示す。

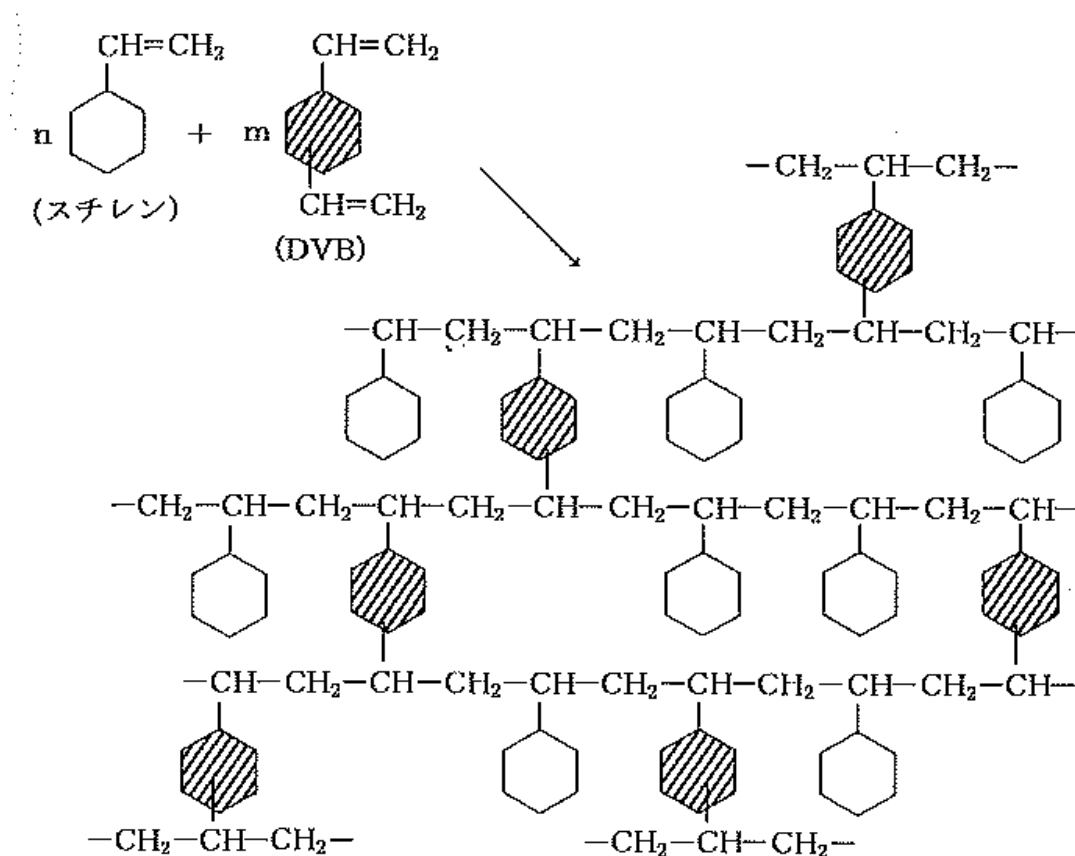


図1-1 スチレン、ジビニルベンゼン共重合体の化学構造



図 1 - 2 イオン交換樹脂の粒子構造

この共重合高分子母体に化学反応で官能基を導入してイオン交換樹脂が製造される。導入されたスルホン酸基や四級アンモニウム基のイオン交換基は化学結合で高分子母体に結合しており、自由に移動することができないので固定イオンと呼ばれ、イオン交換基と電気的に中和している異符号の可動性イオンは対イオンと呼ばれる。

図 1 - 3 に本論文の研究主体となるスルホン酸型陽イオン交換樹脂の構造模型図を示す。図 1 - 2 は平面的な化学構造で示したが、実際には図 1 - 3 のようにイオン交換樹脂は伸縮性のあるポリスチレン鎖が架橋しながら不規則に絡まりあった複雑な立体構造を持っている。

重合時に 2 官能性モノマーである DVB の添加量を増加させると鎖の分枝が多く網目

が密な構造となり、DVBの量を少なくすると分枝の少ない網目の大きな構造が得られる。このようにDVBは網目の結び目の役割を果たすので架橋剤と呼ばれ、この添加量をもって網目構造の粗密を表す尺度としている。

DVB%[(DVB(重量)/全仕込モノマー(重量)×100)]を架橋度と呼んでいる。⁹⁾

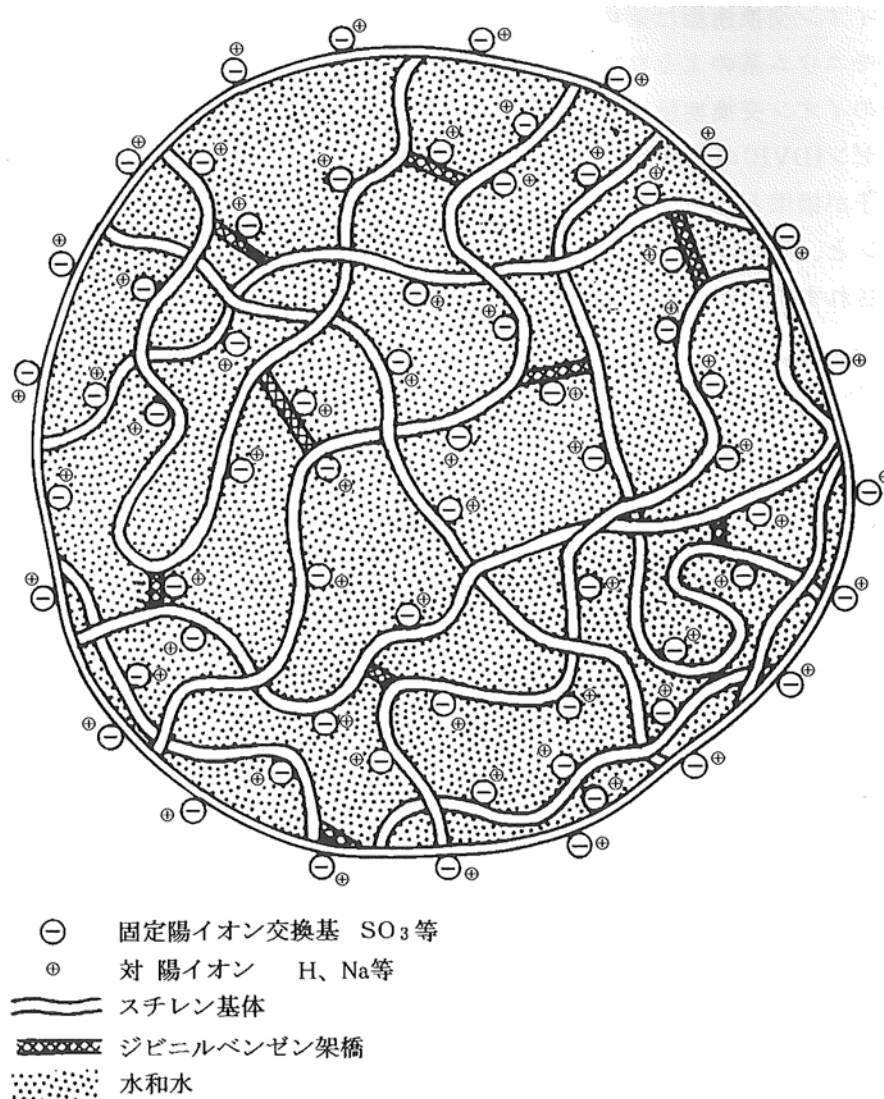
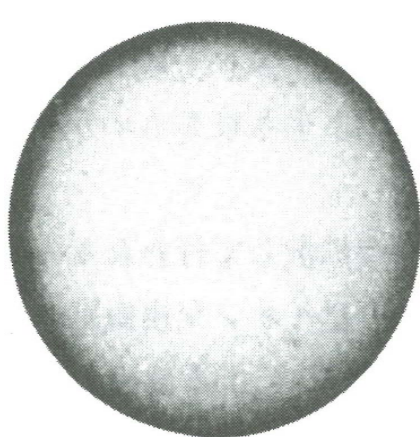
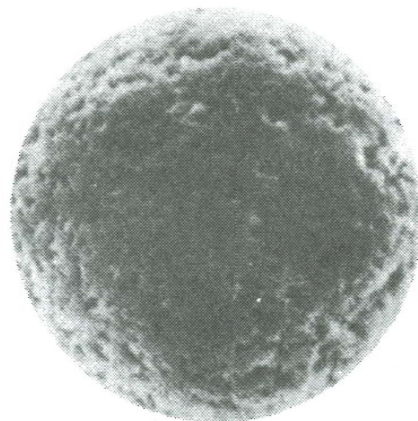


図1-3 スルホン酸型陽イオン交換樹脂の構造模型図

スチレンとDVBとを単純に共重合して製造したイオン交換樹脂は透明でゲル構造を呈するのでゲル型イオン交換樹脂と呼ばれている。それに対してスチレンとDVBとの共重合段階で重合に寄与しない特殊な添加剤を加えて共重合後に除去する手法を用いると多孔性のポーラス型イオン交換樹脂を製造することができる。共重合段階を工夫すると更に多孔性の高いハイポーラス型イオン交換樹脂を製造することもできる。これら多孔性イオン交換樹脂の化学構造はゲル型と同一だが、高分子母体に多数のマクロポアーを持ち、その活性表面がゲル型樹脂よりはるかに大きいという特徴を持っている。図1-4にゲル型及び多孔性イオン交換樹脂の顕微鏡写真を示す。



ゲル型イオン交換樹脂



多孔性イオン交換樹脂

図1-4 ゲル型及び多孔性イオン交換樹脂の顕微鏡写真

1-2 イオン交換樹脂の分類

イオン交換樹脂は高分子母体にスルホン酸基を導入した陽イオン交換樹脂、四級アンモニウム基を導入した陰イオン交換樹脂、窒素・酸素・硫黄等のドナー原子を含む配位基を導入したキレート樹脂と官能基を持たない合成吸着剤とに大きく分類される。

1-2-1 陽イオン交換樹脂

図1-5に示す化学構造のようにスルホン酸基を交換基として持つ樹脂は塩酸、硫

酸などの鉱酸と同様に解離して強酸性を示すので強酸性陽イオン交換樹脂と呼ばれている。強酸性陽イオン交換樹脂の交換基であるスルホン酸基は強酸性でアルカリ側はもちろん酸性の溶液中でも $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ の形に解離する。

図 1-6、図 1-7 の化学構造のように交換基としてカルボン酸基を持つ樹脂は弱酸性を示し、弱酸性陽イオン交換樹脂と呼ばれている。弱酸性陽イオン交換樹脂の交換基であるカルボン酸基は弱酸性なので、酸性溶液中では解離せずイオン交換能はない。また NaCl や Na_2SO_4 のような中性塩も分解できないが、 NaOH などの塩基や NaHCO_3 のような弱酸の塩はイオン交換することができる。

弱酸性陽イオン交換樹脂の各陽イオンに対する選択性は強酸性陽イオン交換樹脂と大体類似しているが、 H^+ イオンに対する選択性が大きく異なり一価イオンの上位に位置する。従って弱酸性陽イオン交換樹脂は H 形にされ易いことが特徴である。

強酸性陽イオン交換樹脂は中性塩も分解交換でき、最も広く用いられているが弱酸性陽イオン交換樹脂に比べて再生し難いので、理論化学当量よりも多量の再生剤を必要とする。

弱酸性陽イオン交換樹脂は pH などの制限を受けるが、再生し易く理論化学当量よりも僅かに高い程度の再生レベルで再生できるので経済的である。しかし、再生され易い反面、交換捕捉したイオンを放し易く通水するだけで加水分解して処理水中にイオンを放出する欠点がある。

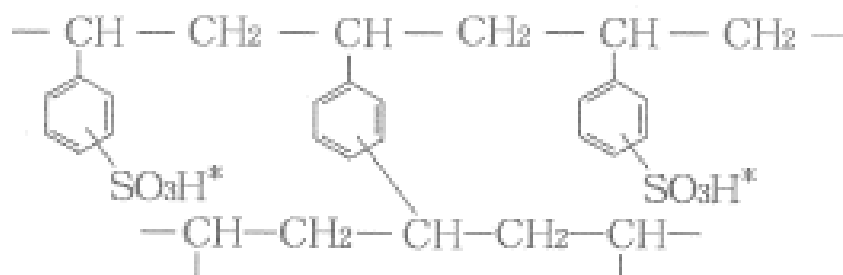


図 1-5 強酸性陽イオン交換樹脂の化学構造

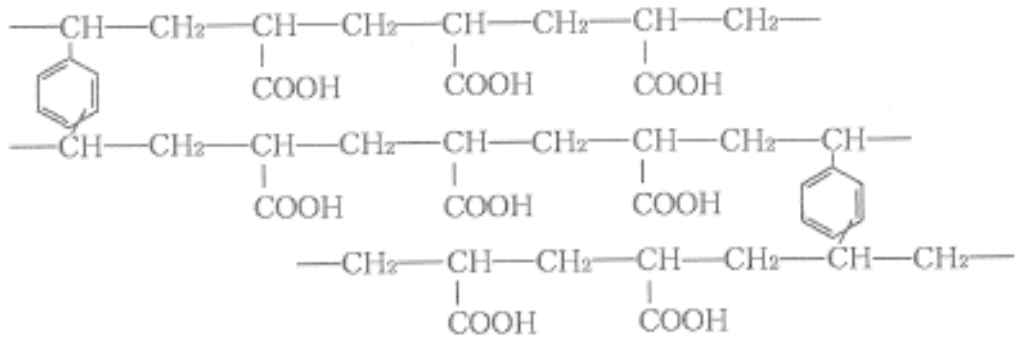


図 1 - 6 アクリル酸系弱酸性陽イオン交換樹脂の化学構造

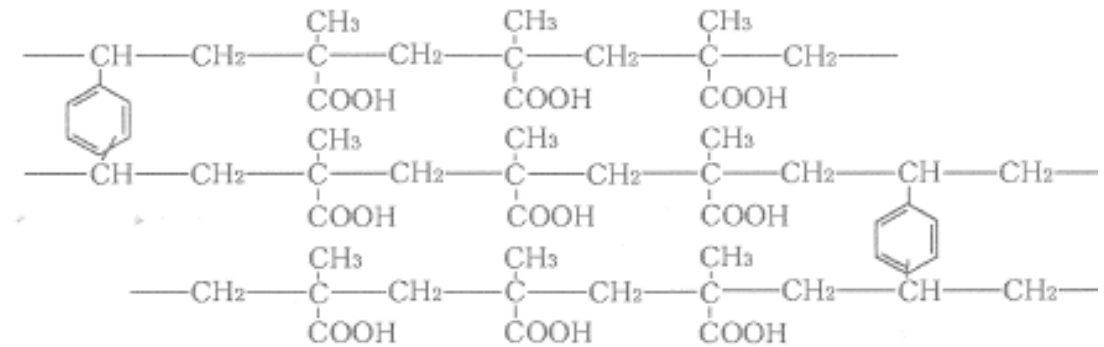


図 1 - 7 メタクリル酸系弱酸性陽イオン交換樹脂の化学構造

1 - 2 - 2 陰イオン交換樹脂

陰イオン交換樹脂は Cl^- や SO_3^- イオンのような陰イオンを交換する樹脂で、その塩基度の強さによって強塩基性陰イオン交換樹脂と弱塩基性陰イオン交換樹脂に分けられる。

図 1 - 8 の化学構造のように四級アンモニウム基を交換基として持つ樹脂は NaOH 、 KOH などの強アルカリと同様に解離して強塩基性示し、強塩基性陰イオン交換樹脂と呼ばれる。

強塩基性陰イオン交換樹脂の交換基の四級アンモニウム基 $-\text{N}^+$ は強塩基性で酸性側はもちろんアルカリ性の溶液中でも $-\text{N}^+\text{OH}^-$ の形に解離する。

強塩基性陰イオン交換樹脂は鉍酸は言うまでもなく中性塩も分解交換すること

ができる。また、ケイ酸や炭酸などの弱酸も交換捕捉する。こうように強塩基性陰イオン交換樹脂は全 pH 領域でイオン交換性を持つ。

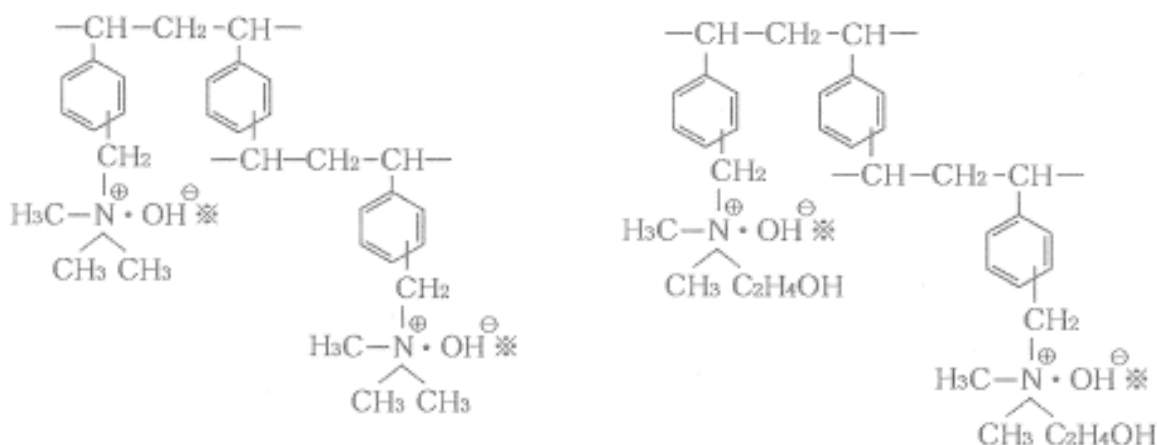


図 1 - 8 強塩基性陰イオン交換樹脂の化学構造

一方、一、二、三級アミノ基を交換基とする樹脂は弱塩基性を示し、弱塩基性陰イオン交換樹脂と呼ばれる。弱塩基性陰イオン樹脂には図 1 - 9 のように単一の交換基、例えば三級アミノ基だけを持つものや二種類以上のアミノ基を混有するものがある。

アミノ酸基は弱塩基であるのでアルカリ性溶液中では解離せずイオン交換能がない。また、NaCl や Na₂SO₄ のような中性塩も分解できないが HCl や H₂SO₄ などの鉱酸や NH₄Cl のような弱塩基の塩はイオン交換できる。

このように塩基性が弱いため再生され易いことが特徴で、NaOH は勿論 Na₂CO₃ や NH₃ などを用いても再生することができる。再生には理論化学当量より僅かに高い程度の再生レベルでよいので経済的である。しかしい、再生され易い反面、弱酸性イオン交換樹脂と同様に交換捕捉されたイオンが漏洩し易い欠点もある。

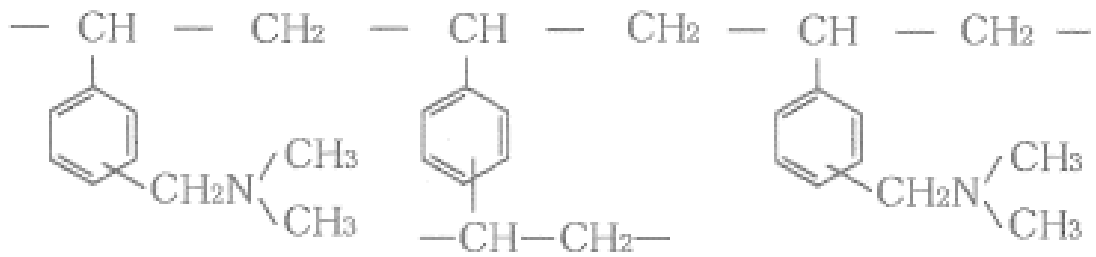


図 1-9 弱塩基性陰イオン交換樹脂の化学構造

1-2-3 両性イオン交換樹脂

架橋ポリスチレンを母体とし、同一官能基鎖中に四級アンモニウム基とカルボン酸基を持つイオン交換樹脂は図 1-10 に示すように、両交換基は水中では互いに中和されて内部塩を形成しており、これに比較的高濃度の NaCl が接触すると Na⁺ イオンと Cl⁻ イオンの両方とイオン交換する。このイオン交換作用は比較的に弱いので塩をほとんど含まない水により可逆的に溶出する。苛性ソーダ製造工程の食塩水中の硫酸塩、塩素酸塩除去などに実用的に使用されている。

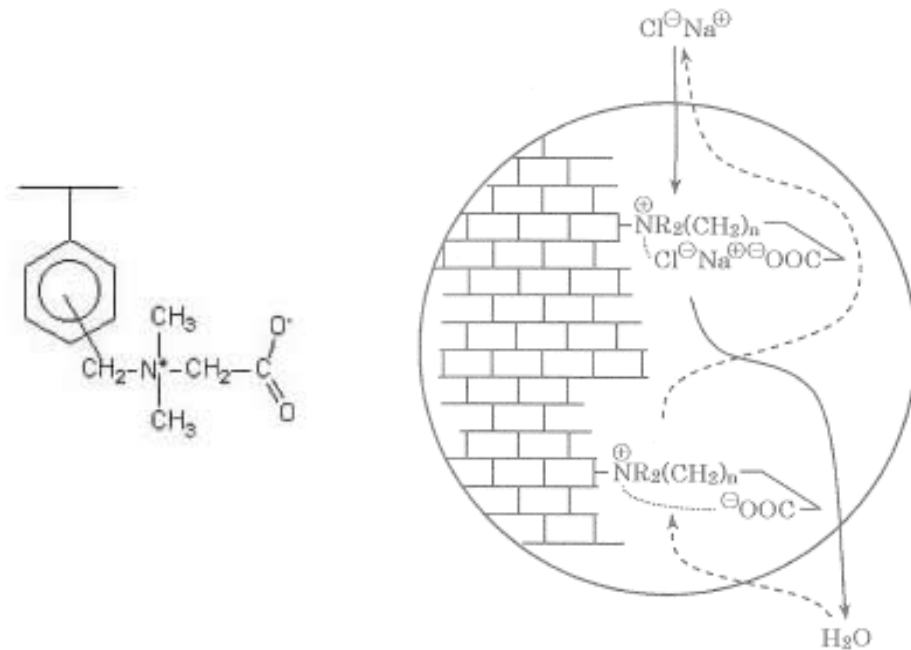


図 1-10 両性イオン交換樹脂の化学構造と塩捕捉原理

1-2-4 キレート樹脂

イオン交換基の代わりに金属イオンとキレートを作る官能基を導入した樹脂はキレートを形成することにより金属イオンを捕捉する。このような樹脂をキレート樹脂と呼ぶ。

キレート形成基としては N、S、O、P などの電子供与元素を 2 個以上含んだものが使われ、一般のキレート剤と同様の考え方ができる。例えば N-O 系、S-N 系、N-N 系、O-O 系、P-N 系などの種類があるが、イミノジ酢酸型 $N(CH_2COO)_2$ 、ポリアミン型 $NH(CH_2CH_2NH)_n \cdot H$ のキレート樹脂が有名である。

キレート樹脂は特定の金属イオンに対する選択性がイオン交換樹脂よりはるかに大きいことが特徴で、例えば飽和食塩水中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} でも除去できる。イオン交換樹脂では Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} に対する選択性が Na^+ に対する選択性が高いといってもそれほど大きな差はないので、キレート樹脂のように数万倍もの濃度差を跳ね返して Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} を捕捉することはできない。

捕捉された金属イオンの脱着には通常塩酸、硫酸などが用いられる。これは金属キレートの安定性が低 pH では低く、分解される性質を利用したものである。

図 1-1-1 にキレート樹脂の化学構造を示す。

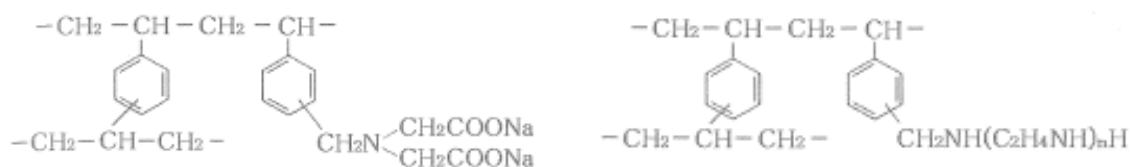


図 1-1-1 キレート樹脂の化学構造

1-2-5 合成吸着剤

合成吸着剤はマクロポアーを有する不溶性の三次元架橋構造ポリマーで、イオン交換基のような官能基は持たないが大きな比表面積を有し、ファンデルワールス力により種々の有機物を吸着する。これらの合成吸着剤は母体の化学組成や細孔容積、比表面積などの細孔物性によりいくつかの種類に分けることができる。

まず、母体の化学組成により芳香族（スチレンージビニルベンゼン）系とアクリル（メタクリル）系に分かれ、芳香族系は更に置換基の有無によって無置換系と置換基を導入して疎水吸着力を強めた系に分けられる。更に無置換系は比表面積の大小により、ポーラス型、マクロポーラス型に分けられる。

図1-12に合成吸着剤の化学構造を示す。

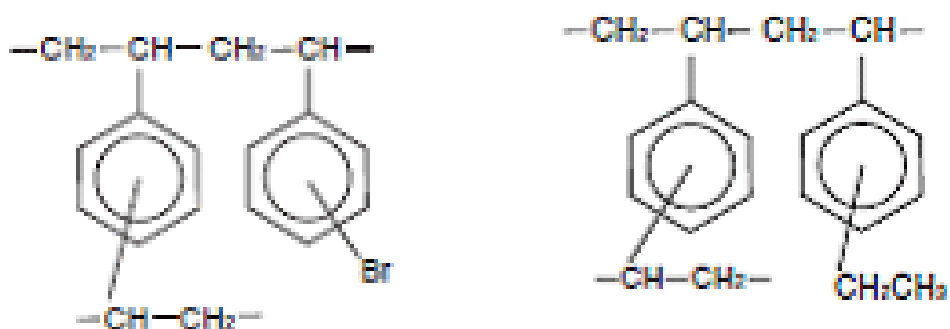


図1-12 合成吸着剤の化学構造

1-3 架橋度とイオン交換樹脂の性能

イオン交換樹脂は含水状態でマイクロポアーが存在し、その中をイオンが拡散してイオン交換が行われる。架橋度の高い樹脂ほど網目構造が緻密となるためマイクロポアーは小さくなり、イオンの拡散は難しくなる。反対に架橋度の低い樹脂ほど網目構造は疎となるためマイクロポアーは大きくなり、イオンの拡散は容易になるが樹脂の含水率が高くなるので樹脂の強度は低下する。⁹⁾

このようにイオン交換樹脂は架橋度によって網目構造が変化するので、樹脂としての物性や触媒として使用する場合の性能が大きく変化する。通常、イオン交換樹脂は

カラム式の固定床に充填して使用されるので、架橋度が低過ぎると樹脂の強度が低下して弾性変形してしまい通液が困難となる。逆に架橋度が高過ぎると樹脂内の物質移動が制限されるため、性能が低下する。従ってイオン交換樹脂は使用目的によって適正な架橋度を選定することが重要となる。

1-4 架橋度の変更以外でイオン交換樹脂の性能を変化させる試み

イオン交換樹脂の架橋度を変化させるだけでなく、ビスビニルフェニルメタン等のDVB以外の架橋剤を使用してイオン交換効率を向上させる例も報告されている。¹⁰⁾

1-5 イオン交換樹脂の用途

イオン交換樹脂の用途としては一般水処理、高度純水製造、工業触媒、排水処理・有価物回収、薬液の精製、食品の精製、アミノ酸分離、医薬・抗生物質分離等幅広く産業界で利用されている。

本論文では工業触媒の用途の中でビスフェノール製造用強酸性陽イオン交換樹脂に着目して性能評価に関する検討を実施した。



図 1-13 イオン交換樹脂の用途

第2章 ビスフェノール A 製造用触媒としての陽イオン交換樹脂

2-1 ビスフェノール A 製造プロセス

ビスフェノール A (2, 2'-bis(4-hydroxyphenyl)propane) はポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂原料として酸触媒存在下でフェノールとアセトンとを反応させて製造されている。図 2-1 にビスフェノール A 製造に関する化学反応式を示す。ビスフェノール A は極めて重要な工業原料として国内では年間約 53 万トン生産されており、近年アジアの経済発展の影響でその需要は益々増大する傾向にある。従って、ビスフェノール A を経済的に生産するためのプロセス開発は不可欠であり、その中でも使用する触媒の性能が重要な課題となっている。

酸触媒としては当初、塩酸が使用されていたが^{11,12)}、近年プラントの大型化に伴い設備費の安い経済的な製造プロセスとしてスルホン酸型陽イオン交換樹脂を固定床に充填してチオール化合物を助触媒とするプロセスが主流となっている。¹³⁾

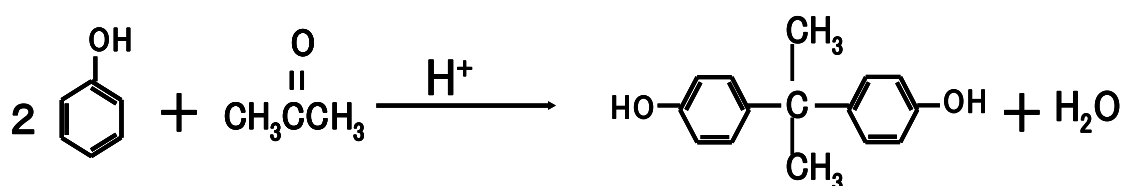


図 2-1 ビスフェノール A 製造に関する化学反応式

ビスフェノール製造用スルホン酸型陽イオン交換樹脂はスルホン化スチレン、ジビニルベンゼン共重合体が最も広く実用化されている。^{14,15)}

スルホン化スチレン、ジビニルベンゼン共重合体はスチレンとジビニルベンゼンとを重合開始剤の存在下で共重合させて得られる共重合体を硫酸等でスチレンとジビニルベンゼンの芳香環にスルホン基を導入した樹脂である。

2-2 ビスフェノール A 製造用陽イオン交換樹脂触媒の課題

ビスフェノール製造用スルホン酸型陽イオン交換樹脂を実装置で使用する場合には触媒寿命が経済性に大きな影響を及ぼす。触媒寿命延長の面から報告された例ではスルホン化スチレン、ジビニルベンゼン共重合体の架橋剤として使用されるジビニルベンゼンの使

用割合 6 重量%以下、好ましくは 5 重量%以下としている。¹⁶⁾

しかしながら、一般的に陽イオン交換樹脂触媒の架橋度が低いほど、触媒単位容積当たりのスルホン酸基の数が減少するため、ビスフェノール A の生産量が低下する。更に陽イオン交換樹脂触媒の架橋度が低いほど、樹脂は外部からの応力で弾性変形しやすく、固定床に充填した場合には反応基に圧力損失が生じるため実装置での生産に障害が発生する。

このように架橋度を低下させて触媒寿命を延長させても反応器の圧力損失という別の問題が発生するので、単位容積当たりのスルホン酸基の数を減少させることなく、ビスフェノール A の生産量を長期間維持し、更に弾性変形しにくく、高強度を有する新規スルホン酸型陽イオン交換樹脂触媒を開発する必要がある。

2-3 新規ビスフェノール A 製造用陽イオン交換樹脂触媒の開発方針

触媒寿命延長の面では架橋度を低下させる手法が用いられたが、この手法は架橋度を低下させることによりイオン交換樹脂の網目構造を疎にして網目構造の間に捕捉される触媒被毒物質の蓄積を抑える狙いがあったものと考えている。また、反応器の圧力損失増加を抑制するためには弾性変形しにくく、高強度を有する陽イオン交換樹脂を開発する必要がある。そのためには陽イオン交換樹脂の網目構造の基本的な性質を決定する架橋剤が剛直な分子構造であることが必要と考えている。

従って、ビスフェノール A 製造用新規陽イオン交換樹脂触媒開発の目標は長寿命かつ反応器の圧力損失が増加しない触媒を設計することであり、そのためにはイオン交換樹脂の網目構造を疎にすると同時に剛直な架橋剤を使用することと考えた。

そこで筆者らは本研究の目的であるベンゼンに対するナフタレン、ビフェニル等の多環芳香化合物の特徴を確認するために架橋剤を従来の単環芳香族化合物である DVB から多環芳香化合物であるジビニルナフタレン (DVN) やジビニルビフェニル (DVB P) に変更することで架橋度を変化させることなくスチレンと架橋剤との共重合体の網目構造を疎にすると同時に網目構造を剛直にすることを考えた。

図 2-2 に現行触媒の問題点を解決するための改良触媒としての多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の分子構造を示す。

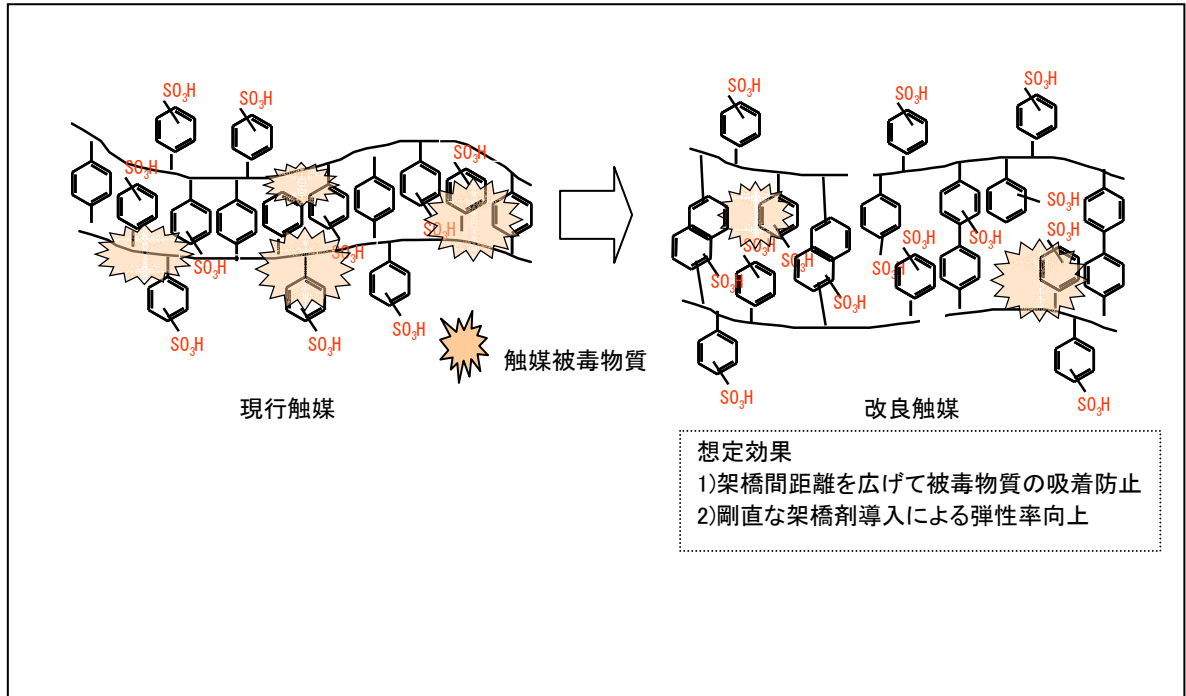


図 2 - 2 多環芳香族化合物架橋型新規陽イオン交換樹脂の分子構造

第3章 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の合成

3-1 DVB架橋型陽イオン交換樹脂の合成^{17,18)}

3-1-1 スチレンとDVBとの共重合体の合成

攪拌機、還流冷却器を取り付けた 500mL の三口セパラブルフラスコに純水 235 g、ポリビニルアルコール 0.1 g を仕込んだ後、スチレン 46.5 g、DVB 溶液 3.5 g (DVB 57%、ジエチルベンゼン 43%の混合溶液)、過酸化ベンゾイル 0.1 g の混合溶液を加え、系内に窒素を導入しながら攪拌下 80°C で 10 時間重合を行った。重合後の反応混合物から共重合体粒子 50 g を回収し風乾した。

この操作を 6 回行い合計約 300 g の共重合体を得た。

3-1-2 スチレンとDVBとの共重合体のスルホン化反応

風乾燥後の共重合体粒子 300 g を攪拌機、還流冷却器を取り付けた 3L の 4 つ口フラスコに入れた後、純水 600 g、ニトロベンゼン 1500 g を加えて 70°C で 2 時間攪拌して共重合体を膨潤させた。膨潤後の共重合体を回収し、風乾したものの全量を攪拌機、還流冷却器を取り付けた 3L の 4 つ口フラスコに入れた後、濃硫酸 1500 g を添加し、80°C で 10 時間攪拌下、過熱して共重合体の芳香環をスルホン化した。反応後、スルホン化共重合体を濾別し 1.2K g の純水で洗浄した。

今回の合成反応では全仕込みモノマーに対する架橋剤の割合で表される架橋度は 3.2% (モル)、4.0% (重量) であった。

今回のスルホン化共重合体の合成反応と同様の操作で以下の架橋度のスチレン、DVBスルホン化共重合体を合成した。

表 3-1 スチレン、DVBスルホン化共重合体の架橋度

サンプル番号	架橋度	
	モル (%)	重量 (%)
B24	2.4	3.0
B27	2.7	3.4
B32	3.2	4.0
B40	4.0	4.9

3-2 DVBP架橋型陽イオン交換樹脂の合成^{17,18)}

3-2-1 スチレンとDVBPとの共重合体の合成

攪拌機、還流冷却器を取り付けた500mLの三つ口セパラブルフラスコに純水235g、ポリビニルアルコール0.1gを仕込んだ後、スチレン44.1g、DVBP溶液5.9g（DVBP52%、ビニルエチルビフェニル30%、ビニルビフェニル18%の混合溶液）、過酸化ベンゾイル0.1gの混合溶液を加え、系内に窒素を導入しながら攪拌下80°Cで10時間重合を行った。重合後の反応混合物から共重合体粒子50gを回収し風乾した。

この操作を6回行い合計約300gの共重合体を得た。

3-2-2 スチレンとDVBPとの共重合体のスルホン化反応

風乾燥後の共重合体粒子300gを攪拌機、還流冷却器を取り付けた3Lの4つ口フラスコに入れた後、純水600g、ニトロベンゼン1500gを加えて70°Cで2時間攪拌して共重合体を膨潤させた。膨潤後の共重合体を回収し、風乾したものの全量を攪拌機、還流冷却器を取り付けた3Lの4つ口フラスコに入れた後、濃硫酸1500gを添加し、80°Cで10時間攪拌下、過熱して共重合体の芳香環をスルホン化した。反応後、スルホン化共重合体を濾別し1.2Kgの純水で洗浄した。

今回の合成反応では全仕込みモノマーに対する架橋剤の割合で表される架橋度は3.2%（モル）、6.1%（重量）であった。

今回のスルホン化共重合体の合成反応と同様の操作で以下の架橋度のスチレン、DVBPスルホン化共重合体を合成した。

表 3-2 スチレン、DVB Pスルホン化共重合体の架橋度

サンプル番号	架橋度	
	モル (%)	重量 (%)
BP16	1.6	3.1
BP20	2.0	3.9
BP22	2.2	4.3
BP24	2.4	4.6
BP27	2.7	5.2
BP29	2.9	5.6
BP32	3.2	6.1
BP37	3.7	7.1
BP40	4.0	7.6
BP45	4.5	8.6

3-3 DVN架橋型陽イオン交換樹脂の合成^{17,18)}

3-3-1 スチレンとDVNとの共重合体の合成

攪拌機、還流冷却器を取り付けた 500mL の三つ口セパラブルフラスコに純水 235 g、ポリビニルアルコール 0.1 g を仕込んだ後、スチレン 46.3 g、DVN 溶液 3.7 g (2,6-DVN34%、2,7-DVN38%、エチルビニルナフタレン 18%、ジエチルナフタレン 10% の混合溶液)、過酸化ベンゾイル 0.1 g の混合溶液を加え、系内に窒素を導入しながら攪拌下 80°C で 10 時間重合を行った。重合後の反応混合物から共重合体粒子 50 g を回収し風乾した。

この操作を 6 回行い合計約 300 g の共重合体を得た。

3-3-2 スチレンとDVNとの共重合体のスルホン化反応

風乾燥後の共重合体粒子 300 g を攪拌機、還流冷却器を取り付けた 3L の 4 つ口フラスコに入れた後、純水 600 g、ニトロベンゼン 1500 g を加えて 70°C で 2 時間攪拌して共重合体を膨潤させた。膨潤後の共重合体を回収し、風乾したものの全量を攪拌機、還流冷却器を取り付けた 3L の 4 つ口フラスコに入れた後、濃硫酸 1500 g を添加し、

80℃で10時間攪拌下、過熱して共重合体の芳香環をスルホン化した。反応後、スルホン化共重合体を濾別し1.2Kgの純水で洗浄した。

今回の合成反応では全仕込みモノマーに対する架橋剤の割合で表される架橋度は3.2%（モル）、5.4%（重量）であった。

今回のスルホン化共重合体の合成反応と同様の操作で以下の架橋度のスチレン、DVNスルホン化共重合体を合成した。

表3-3 スチレン、DVNスルホン化共重合体の架橋度

サンプル番号	架橋度	
	モル (%)	重量 (%)
N24	2.4	4.1
N32	3.2	5.4
N40	4.0	6.7

第4章 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の物性測定⁹⁾

4-1 見掛け密度と水分

これまで得られた陽イオン交換樹脂約 10mL を 10mL のメスシリンダーに入れ、体積 V (m l) を測定した。この樹脂を乾燥した木綿の布に包んで遠心分離 (直径 15 c m、3000 r p m、10 分間) して付着水分を除いた後、すばやく秤量ビンに移し密栓して樹脂の質量 W_w (g) を精秤した。

付着水分を除いた樹脂を 105°C の恒温乾燥器の中で 4 時間乾燥した後、デシケーター中に 30 分放冷し、乾燥樹脂の質量 W_d (g) を精秤した。

見掛け密度および水分は以下の計算式で計算した。

$$\text{見掛け密度 (g/mL-wetR)} = \frac{W_w}{V} \quad (4-1)$$

$$\text{水分 (\%)} = \frac{(W_w - W_d)}{W_w} \times 100 \quad (4-2)$$

4-2 総交換容量

総交換容量とはイオン交換樹脂中の交換基の総量を表す数値として使用されており、本論文ではイオン交換樹脂内の芳香環へのスルホン酸基の総量を表す尺度として用いている。総交換容量は湿潤樹脂体積当りのミリ当量である湿潤総交換容量 (meq/mL-wetR) と乾燥樹脂質量当りのミリ当量である乾燥総交換容量 (meq/g-dryR) に区分される。以下に総交換容量の測定法を示す。

4-2-1 湿潤総交換容量

これまで得られた樹脂約 10m L を 10m L のメスシリンダーを用いてその体積 V_s を測定した。この樹脂をカラムに充填して 2mol/L-HCl 600m L を S V 40 で 1.5 時間流した後、純水を S V 約 50 で流し洗浄排水の p H が p H 試験紙で中性になるまで洗浄した。

次に 4%NaCl 水溶液 250m L を空間速度約 1.7 h^{-1} で 1.5 時間流し、流出液の全量を 300m L の三角フラスコに受けた。この全量をメチルレッド-メチレンブルー混合溶液指示薬を用いて 1mol/L-NaOH 標準溶液で滴定し、その量 A(mL) を求めた。

$$\text{湿潤総交換容量(meq/mL-wetR)} = \frac{A \times f_{\text{NaOH}}}{V_s} \quad (4-3)$$

f_{NaOH} : 1mol/L-NaOH 標準溶液の力価

4-2-2 乾燥総交換容量

乾燥樹脂約 1.5 g を精秤し W_d (g) し、これに純水 50m L を加えて膨潤させたものをカラムに充填して 2mol/L-HCl 600m L を $SV 40^{-1}$ で 1.5 時間流した後、純水を SV 約 50^{-1} で流し洗浄排水の pH が pH 試験紙で中性になるまで洗浄した。次に 4% NaCl 水溶液 250m L を SV 約 1.7^{-1} で 1.5 時間流し、流出液の全量を 300m L の三角フラスコに受けた。この全量をメチルレッド-メチレンブルー混合溶液指示薬を用いて 1mol/L-NaOH 標準溶液で滴定し、その量 A(mL) を求めた。

$$\text{乾燥総交換容量(meq/g-dryR)} = \frac{A \times f_{\text{NaOH}}}{W_d} \quad (4-4)$$

f_{NaOH} : 1mol/L-NaOH 標準溶液の力価

4-3 陽イオン交換樹脂の物性測定値のまとめ

これまで得られた陽イオン交換樹脂の物性測定値のまとめを表 4-1、表 4-2、表 4-3 に示す。

表 4-1 DVB架橋型陽イオン交換樹脂の物性測定値のまとめ

樹脂の種類	B24	B27	B32	B40
架橋度 (モル%)	2.4	2.7	3.2	4.0
見掛け密度 (g/mL-wetR)	0.697	0.722	0.748	0.759
水分 (%)	73.2	69.8	66.6	61.0
湿潤総交換容量 (meq/mL-wetR)	0.955	1.002	1.205	1.460
乾燥総交換容量 (meq/g-dryR)	5.17	5.11	5.06	5.03

表 4-2 DVB P架橋型陽イオン交換樹脂の物性測定値のまとめ

樹脂の種類	BP16	BP20	BP24	BP27	BP29	BP32	BP37	BP40	BP45
架橋度 (モル%)	1.6	2.0	2.4	2.7	2.9	3.2	3.7	4.0	4.5
見掛け密度 (g/mL-wetR)	0.605	0.620	0.665	0.686	0.634	0.714	0.721	0.726	0.722
水分 (%)	78.4	73.3	72.0	69.0	78.7	65.4	64.1	60.7	58.8
湿潤総交換容量 (meq/mL-wetR)	0.786	0.995	1.031	1.123	1.195	1.321	1.421	1.509	1.675
乾燥総交換容量 (meq/mL-dryR)	5.26	5.26	5.22	5.24	5.20	5.16	5.14	5.15	5.12

表 4-3 DVN架橋型陽イオン交換樹脂の物性測定値のまとめ

樹脂の種類	N24	N32	N40
架橋度 (モル%)	2.4	3.2	4.0
見掛け密度 (g/mL-wetR)	0.728	0.688	0.713
水分 (%)	68.9	63.0	59.2
湿潤総交換容量 (meq/mL-wetR)	1.242	1.511	1.668
乾燥総交換容量 (meq/mL-dryR)	5.36	5.35	5.31

第5章 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の物性解析

5-1 芳香環へのスルホン酸導入率 (Ns) の算出

これまで得られた陽イオン交換樹脂の測定値から陽イオン交換樹脂の主鎖および架橋部分の芳香環へのスルホン酸導入率の算出を試みた。

最初に乾燥樹脂 1 g 中のスルホン酸基の重量割合 (S) を算出した。

$$S \text{ (g/g-dryR)} = \frac{(32.07+16.00 \times 3+1.01) C_d}{1000} \quad (5-1)$$

32.07 : 硫黄原子の原子量

16.00 : 酸素原子の原子量

1.01 : 水素原子の原子量

C d : 乾燥交換容量(meq/g-dryR) 実測値

次に乾燥樹脂 1 g 中のベンゼン環当量 P w を算出した。(meq/g-dryR)

(1) DVB架橋型陽イオン交換樹脂の場合

$$P_w \text{ (meq/g-dryR)} = (1-S) \times \left(\frac{X}{130.20} + \frac{100-X}{104.16} \right) \times 1000 \quad (5-2)$$

130.20 : DVB の分子量

104.16 : スチレンの分子量

X : 架橋度 (重量%)

(2) DVB P架橋型陽イオン交換樹脂の場合

$$P_w \text{ (meq/g-dryR)} = (1-S) \times \left(\frac{2X}{206.30} + \frac{100-X}{104.16} \right) \times 1000 \quad (5-3)$$

206.30 : DVB P の分子量

104.16 : スチレンの分子量

X : 架橋度 (重量%)

(3) DVN架橋型陽イオン交換樹脂の場合

$$P_w \text{ (meq/g-dryR)} = (1-S) \times \left(\frac{2X}{180.26} + \frac{100-X}{104.16} \right) \times 1000 \quad (5-4)$$

180.26 : DVNの分子量

104.16 : スチレンの分子量

X : 架橋度 (重量%)

これらの結果から芳香環へのスルホン酸導入率 (Ns) は以下の式で算出した。

$$N_s \text{ (meq/meq-dryR)} = \frac{C_d}{P_w} \quad (5-5)$$

表5-1に乾燥総交換容量の実測値 (C_d) と乾燥樹脂1g中のスルホン酸基の重量割合 (S) と乾燥樹脂1g中のベンゼン環当量 (P_w) および芳香環へのスルホン酸導入率 (N_s) の算出結果をまとめた。

5-2 架橋度と見掛け密度との関係

表5-1、表5-2、表5-3から架橋度と見掛け密度との関係を図5-1に示す。図5-1ではDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型のいずれも架橋度の増加と共に見掛け密度が増加している。この理由として架橋度の増加と共にイオン交換樹脂内部の網目構造が密になるためだと考えている。

また、架橋度が同一の場合、見掛け密度はDVN架橋型、DVB P架橋型、DVB架橋型の順番で増加している。この原因として架橋剤がDVB PやDVNの方がDVBより分子長が長いいためイオン交換樹脂内部の網目構造がより疎になるためだと考えている。

5-3 架橋度と水分との関係

表5-1、表5-2、表5-3から架橋度と水分との関係を図5-2に示す。

図5-2ではDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型のいずれも架橋度の増

加と共に水分が減少している。この理由として架橋度の増加と共にイオン交換樹脂内部の網目構造が緻密になるため水分の保持に関与しているスルホン酸基周辺の立体障害が増加するので水分が減少したものと考えている。

また、架橋度が同一の場合、水分はDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN 架橋型の順番で減少している。この理由としてDVNやDVB PはDVBより架橋剤として立体的に大きく水分の保持に関与しているスルホン酸基周辺の立体障害が増加するので水分が減少したものと考えている。

表5-1 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂のC d、S、P w、Ns

架橋剤	サンプル番号	C d (meq/g-dryR)	S (g/g-dryR)	P w (meq/g-dryR)	Ns (meq/meq-dryR)
D V B	B24	5.17	0.42	5.56	0.93
	B27	5.11	0.41	5.60	0.91
	B32	5.06	0.41	5.63	0.90
	B40	5.03	0.41	5.64	0.89
D V B P	BP16	5.26	0.43	5.52	0.96
	BP20	5.24	0.43	5.52	0.95
	BP24	5.22	0.42	5.55	0.95
	BP27	5.21	0.42	5.54	0.93
	BP29	5.20	0.42	5.54	0.92
	BP32	5.16	0.42	5.60	0.92
	BP37	5.15	0.42	5.62	0.92
	BP40	5.15	0.42	5.61	0.91
D V N	BP45	5.12	0.41	5.59	0.90
	N24	5.36	0.43	5.48	0.98
	N32	5.35	0.43	5.49	0.97
	N40	5.31	0.44	5.48	0.96

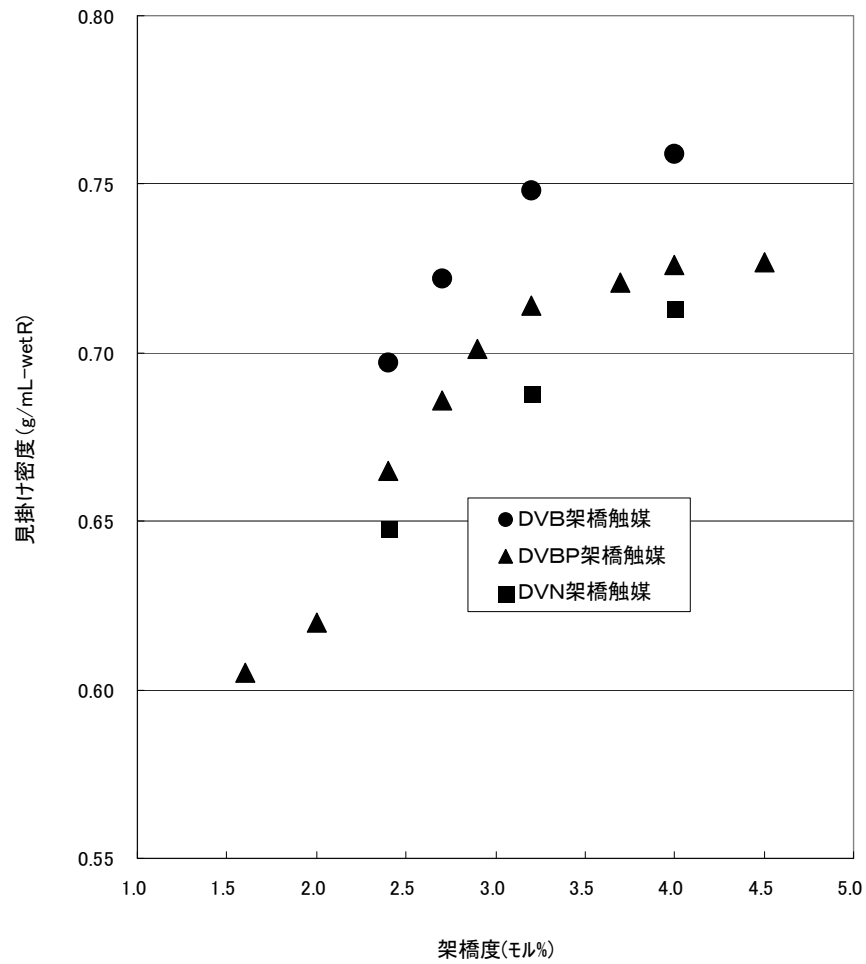


図 5 - 1 架橋度と見掛け密度との関係

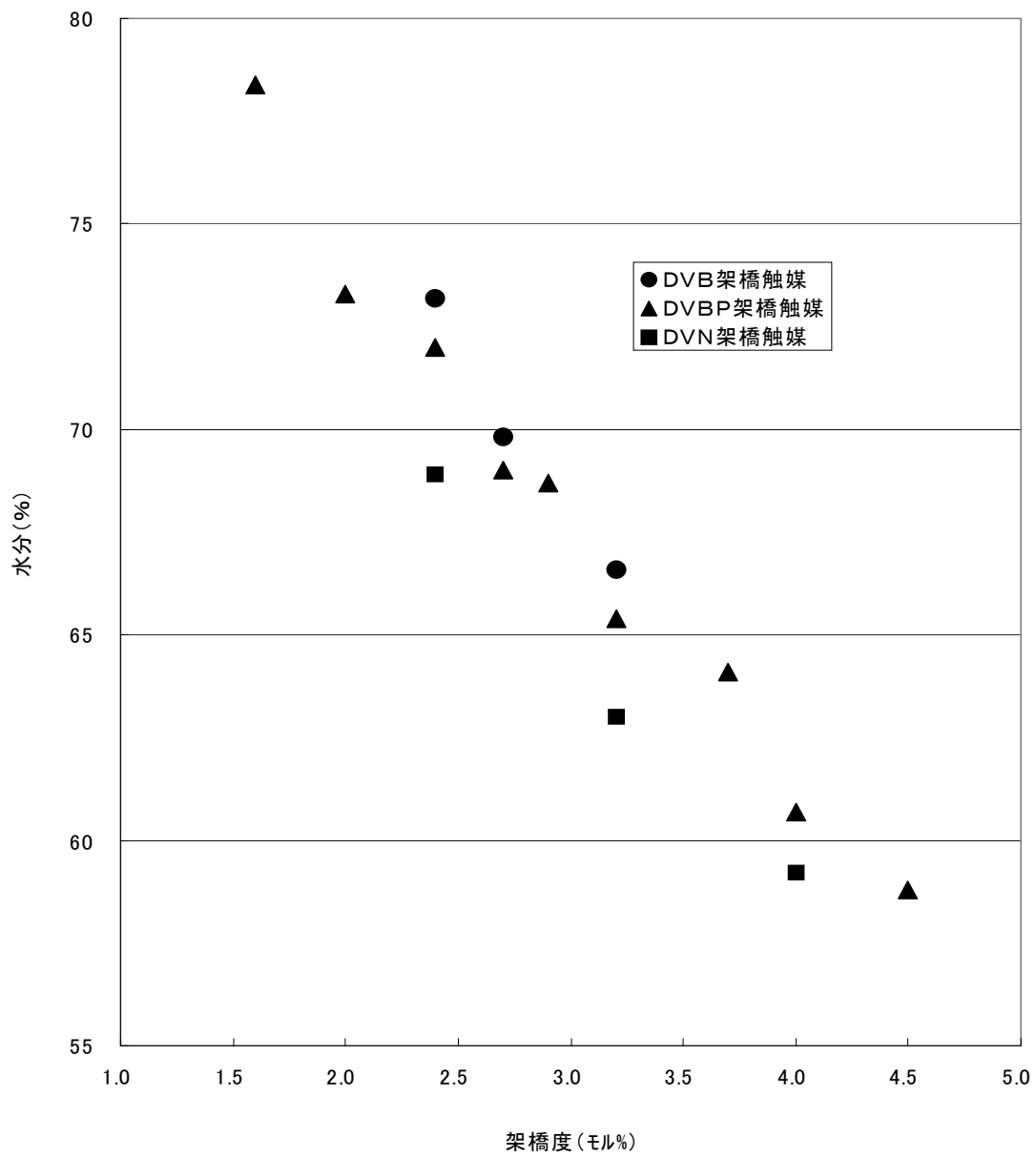


図5-2 架橋度と水分との関係

5-4 湿潤総交換容量、乾燥総交換容量

表5-1、表5-2、表5-3から架橋度と湿潤総交換容量と乾燥総交換容量との関係を図5-3および図5-4に示す。

図5-3ではDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型のいずれも架橋度の増加と共に湿潤総交換容量が増加している。この理由として図5-2に示したとおり、湿潤状態のイオン交換樹脂では架橋度の増加と共にイオン交換樹脂内の水分が減少するため相対的にスルホン酸基の割合が増加したと考えている。

また、架橋度が同一の場合、湿潤総交換容量はDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型の順番で増加している。この理由として架橋剤がDVB PやDVNの方がDVBより分子長が長いことスチレンと架橋剤との共重合体の網目構造が疎となり、硫酸による芳香環へのスルホン化反応が立体的に容易になったと考えている。

一方、図5-4ではDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型のいずれも架橋度の増加と共に乾燥総交換容量が減少している。この理由として筆者らは、芳香環へのスルホン化は立体的に込み合っている架橋剤より主鎖を構成しているスチレンの芳香環が優先すると考えており、架橋度の増加と共にスチレンと架橋剤との共重合体の網目構造が緻密になるため、硫酸による主鎖のスチレンの芳香環へのスルホン化反応が立体的に阻害されるようになったからだと考えている。

また、架橋度が同一の場合、乾燥総交換容量はDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型の順番で増加している。この理由としては図5-3と同様にDVB PやDVNの方がDVBより分子長が長いことスチレンと架橋剤との共重合体の網目構造が疎となることによる立体的効果により、硫酸による芳香環へのスルホン化反応が容易になったと考えている。

図5-3では湿潤状態のイオン交換樹脂を測定したため湿潤総交換容量が水分の影響を受けて相対的に変化したが、図5-4は乾燥状態のイオン交換樹脂の総交換容量を測定しているため水分の影響を排除して考察することが可能である。

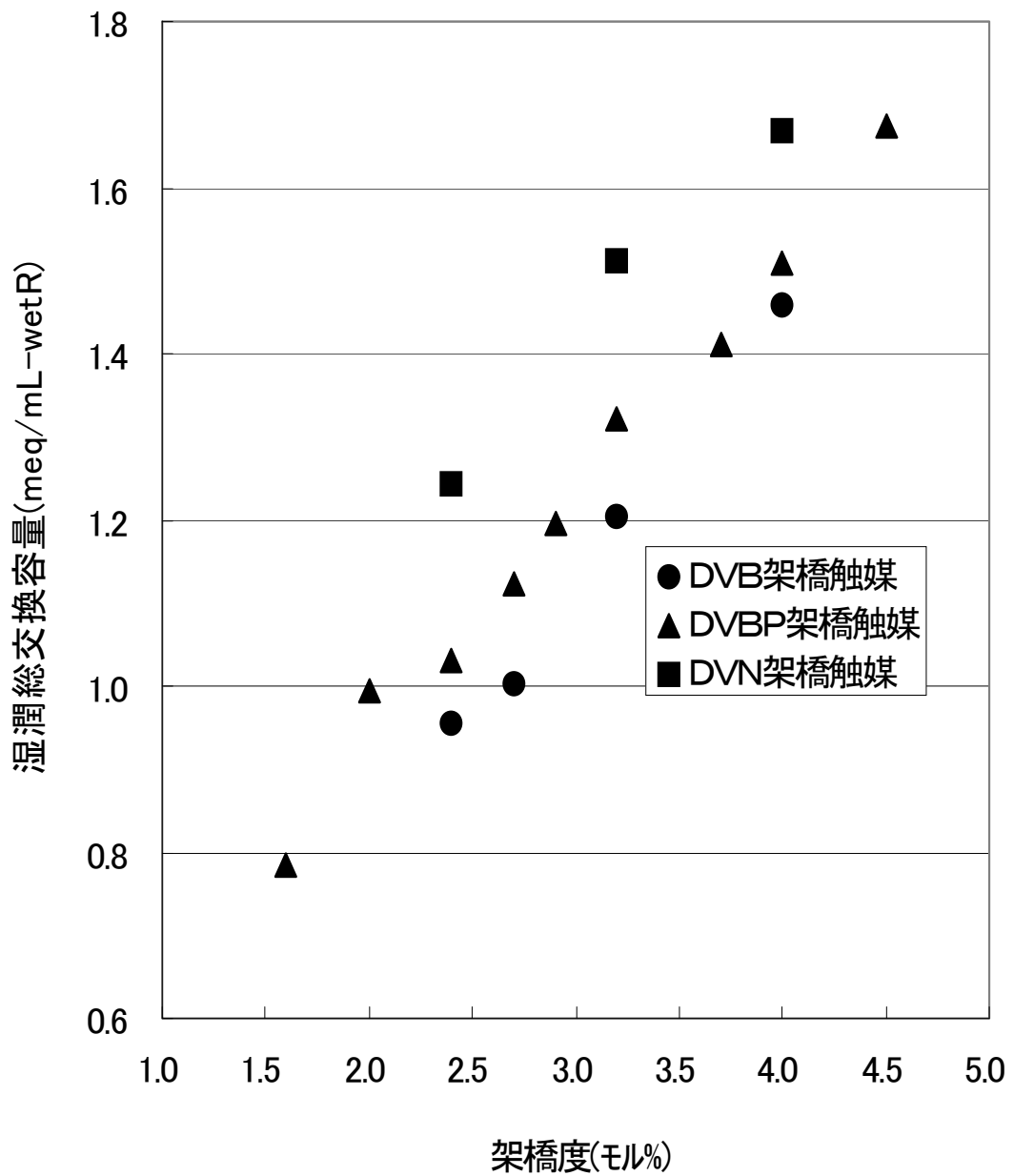


図 5 - 3 架橋度と湿潤総交換容量との関係

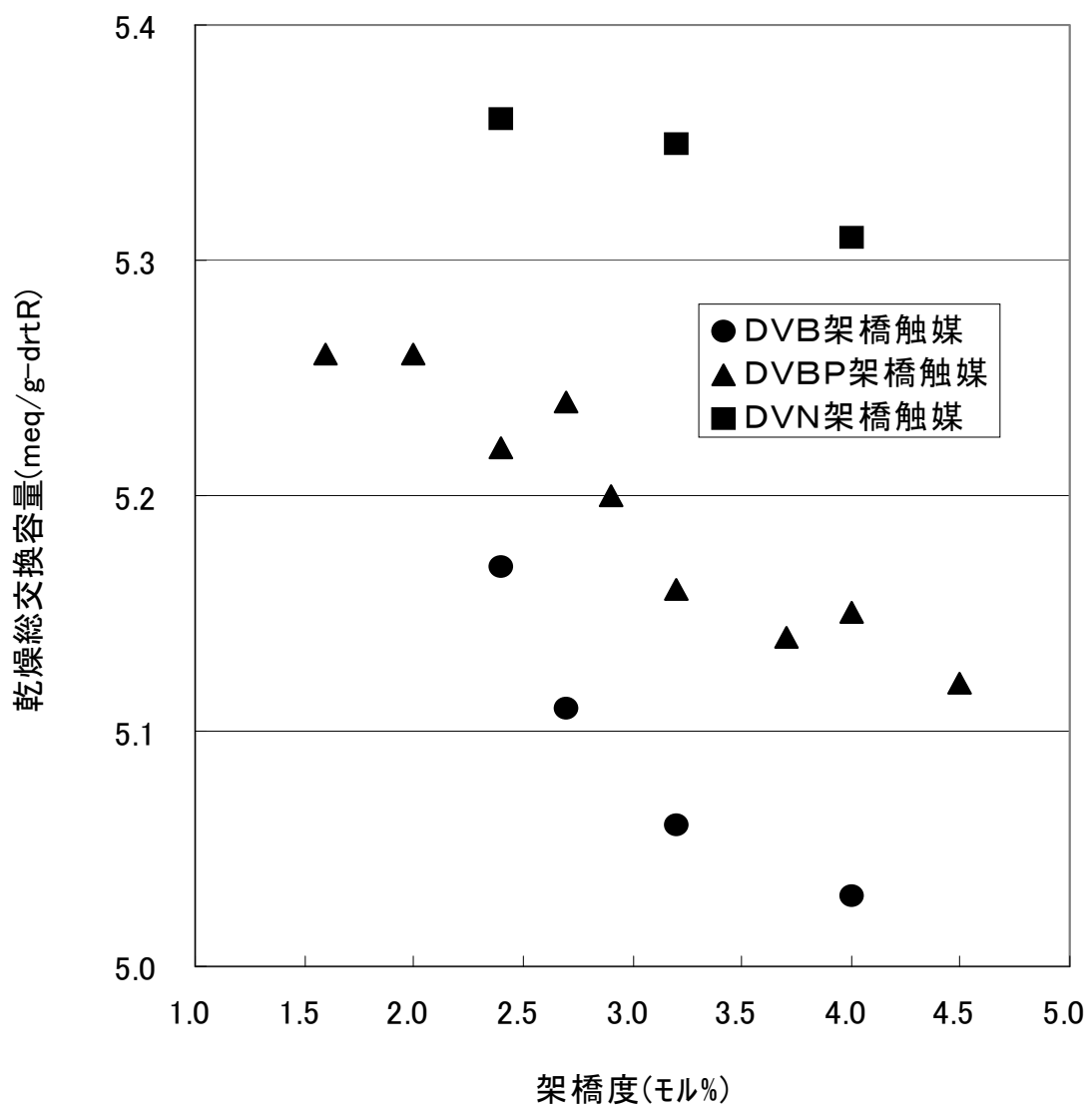


図5-4 架橋度と乾燥総交換容量との関係

5-5 架橋度と芳香環へのスルホン酸基導入率との関係

(5-4) 式で算出した芳香環へのスルホン酸基導入率と架橋度との関係を図5-5に示す。

図5-5ではスチレンと架橋剤との共重合体を硫酸でスルホン化する場合は主鎖および架橋剤の90%以上の芳香環が硫酸でスルホン化されている結果となった。芳香環へのスルホン酸導入率はDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型のいずれも架橋度の増加と共に減少している。この理由として図5-4の乾燥総交換容量の説明と同様に筆者らは芳香環へのスルホン化は立体的に込み合っている架橋剤より主鎖を構成しているスチレンの芳香環が優先すると考えており、架橋度の増加と共にスチレンと架橋剤との共重合体の網目構造が緻密になるので、硫酸による主鎖のスチレンの芳香環へのスルホン化反応が立体的に阻害されるようになったからだと考えている。

また、架橋度が同一の場合、芳香環へのスルホン酸基導入率はDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型の順番で増加している。この原因として架橋剤がDVB PやDVNの方がDVBより分子長が長いいためスチレンと架橋剤との共重合体の網目構造がより疎となることによる立体的効果により、硫酸による主鎖のスチレンの芳香環へのスルホン化反応が容易になったと考えている。

5-6 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の物性解析のまとめ

5-6-1 架橋度の影響

DVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型陽イオン交換樹脂のいずれにおいても架橋度を増加させた場合の各種物性値への影響は以下のとおりであった。

- (1) 見掛け密度は増加する。
- (2) 水分は減少する。
- (3) 湿潤総交換容量は増加する。
- (4) 乾燥総交換容量は減少する。
- (5) 芳香環へのスルホン酸基導入率は減少する。

5-6-2 架橋剤を多環芳香族化合物とした影響

陽イオン交換樹脂の架橋剤をDVBからDVB PやDVN 等の多環芳香族化合物に置き換えた場合の同一架橋度における各種物性値への影響は以下のとおりであった。

- (1) 見掛け密度は減少する。
- (2) 水分は減少する。
- (3) 湿潤総交換容量は増加する。
- (4) 乾燥総交換容量は増加する。
- (5) 芳香環へのスルホン酸基導入率は増加する。

これらの結果を図5-6の模式図で説明する。

芳香環にスルホン酸基を導入した陽イオン交換樹脂は湿潤状態でスルホン酸基が水分子と強く水和した結合水を保持している。この結合水はイオン交換樹脂を膨潤させる力として働いている。一方、イオン交換樹脂の結合水はイオン交換樹脂内部の主鎖および架橋剤による収縮力で締め付けられているので、樹脂内部の水分は膨潤力と収縮力のバランスで決定される。¹³⁾

イオン交換樹脂の収縮力は架橋度が高くなるほど増加するので、樹脂内部の水分は減少し、架橋度が低くなると収縮力が減少するので水分は増加する。

単位容積当りの質量である見掛け密度は架橋度が増加すると水分が減少するので、相対的に増加するものと考えている。

同様に湿潤樹脂の単位体積当りの総交換容量を表す湿潤総交換容量についても架橋度が増加すると水分が減少するので、相対的に増加するものと考えている。

一方、乾燥状態のイオン交換樹脂では架橋度の増加に伴い樹脂が収縮するので、単位重量当りの総交換容量である乾燥総交換容量は相対的に減少するものと考えている。

芳香環へのスルホン酸基導入率については架橋度の増加に伴いスチレンと架橋

剤との共重合体の網目構造がより緻密になるため主鎖のスチレンの芳香環へのスルホン化反応が立体的に阻害されるようになったと考えている。

次に、架橋剤を多環芳香族化合物とした場合には架橋剤がDVB PやDVNの方がDVBより分子長が長いため、イオン交換樹脂内部の網目構造がより疎になる。その結果、単位容積当りの質量である見掛け密度はDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型の順番で減少するものと考えている。

水分についてはDVB P架橋型やDVN架橋型の方がDVB架橋型よりイオン交換樹脂内部の架橋剤の容積が大きいため結合水分の保持が立体的に阻害されるためDVB P架橋型やDVN架橋型の方がDVB架橋型より結合水分が減少している。Buserらは強酸性陽イオン交換樹脂の陽イオンの原子半径が大きいほど水分量が減少することを報告している¹⁴⁾ので、筆者らが得た架橋剤の違いによる水分の変化は架橋剤の立体的影響だと考えている。

湿潤樹脂の単位体積当りの総交換容量を表す湿潤総交換容量はDVB P架橋型やDVN架橋型の方がDVB型より大きい値を示している。これはDVB P架橋型やDVN架橋型の方がDVB型より架橋剤の分子長が長いためスチレンと架橋剤との共重合体の網目構造が疎となり、硫酸による芳香環へのスルホン化反応が立体的に容易になるからだと考えている。同様に理由で乾燥総交換容量と芳香環へのスルホン酸基導入率がDVB P架橋型やDVN架橋型の方がDVB型より大きい値を示す理由も説明できる。

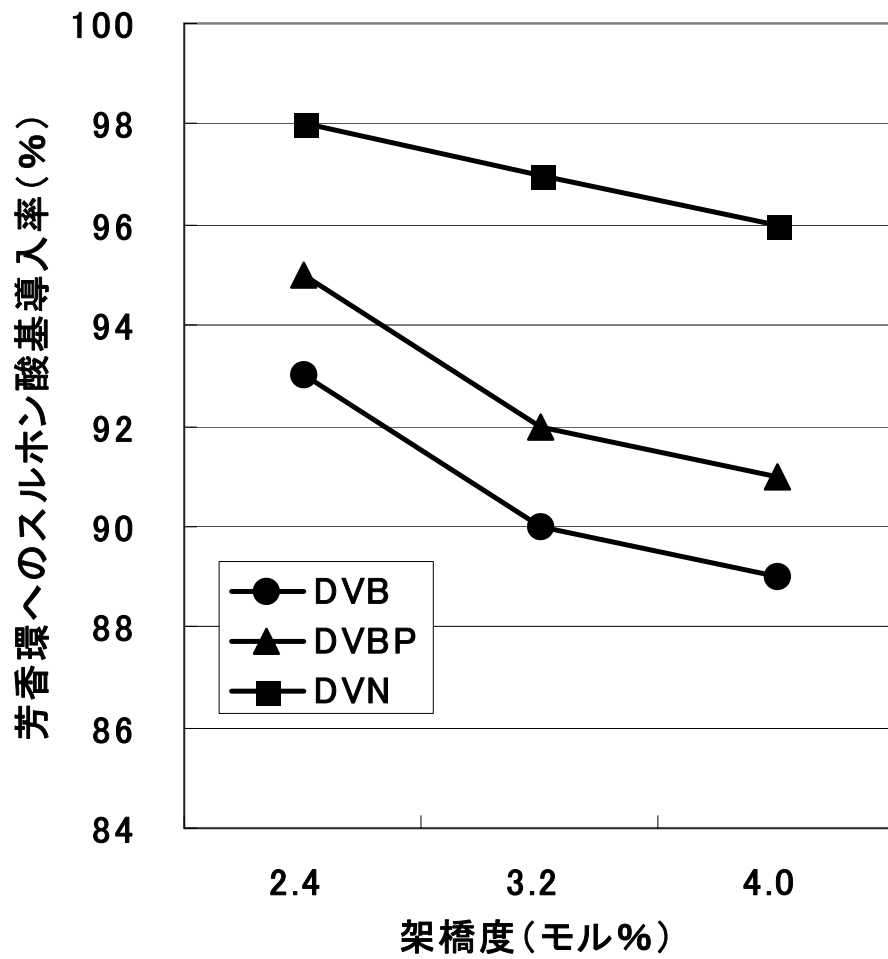


図5-5 架橋度と芳香環へのスルホン酸導入率との関係

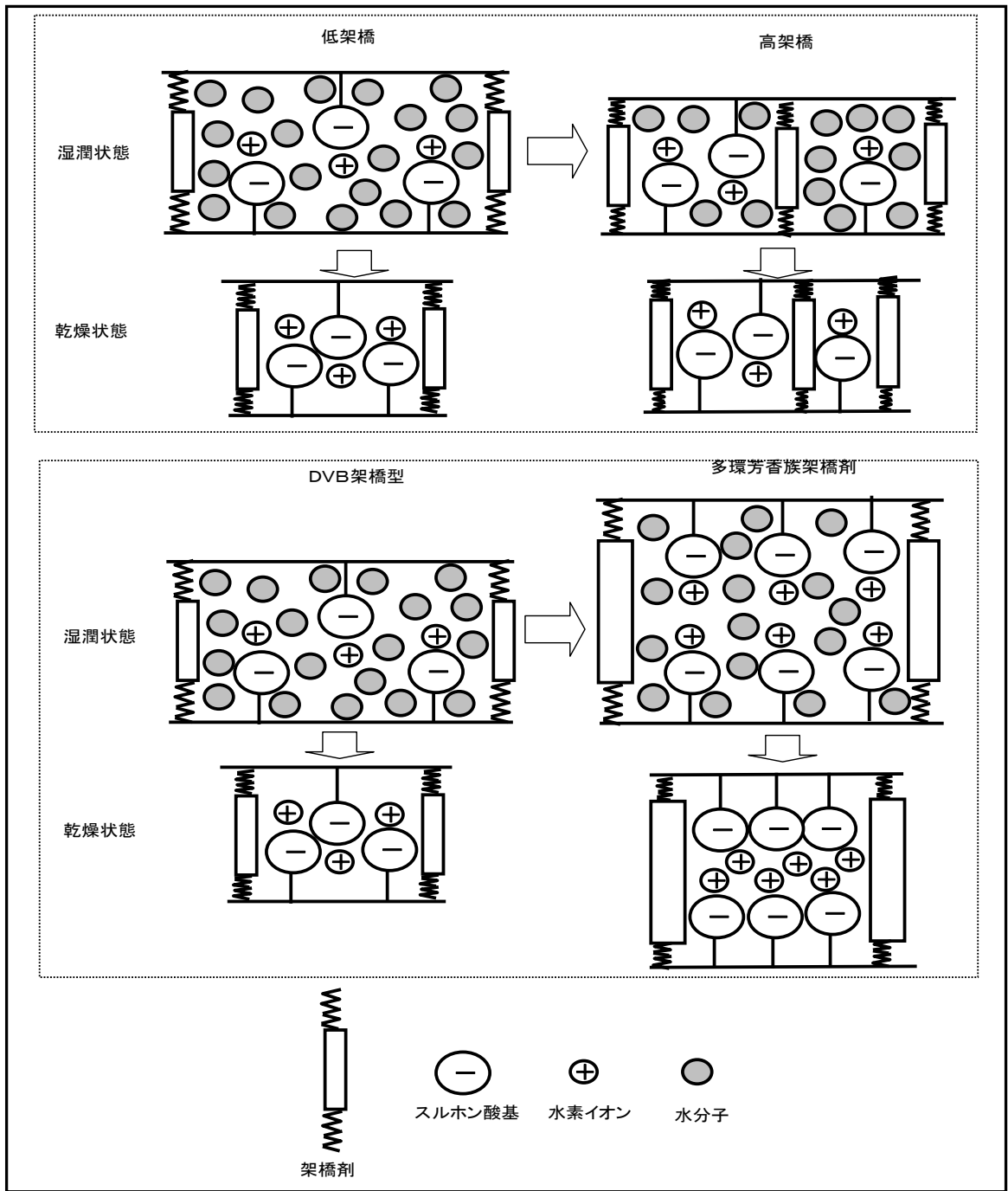


図 5 - 6 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の物性解析

第6章 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂のビスフェノール A 製造触媒としての性能評価

ビスフェノール A はカラム式固定床反応器に陽イオン交換樹脂触媒を充填して原料であるアセトンとフェノールを連続的に供給して製造することが一般的である。一定容積で設置させる反応器には水湿潤状態の陽イオン交換樹脂を充填するので、反応触媒に求められる性能は一定容積当りの反応活性と触媒寿命である。

6-1 触媒活性評価

多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂のビスフェノール A 製造触媒としての性能を評価する目的でアセトンやフェノールを湿潤状態のスルホン酸型陽イオン交換樹脂触媒と接触させて多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の架橋度や架橋剤の違いが反応活性に与える影響を評価した。

6-1-1 実験条件

50mL の 2 つ口フラスコにフェノール 18.0 g (0.19 モル)、アセトン 1.6 g (0.028 モル) と湿潤状態のスルホン酸型陽イオン交換樹脂 6.0mL と助触媒としてのエチルメルカプタン 0.039 g を入れ、攪拌下 70°C でビスフェノール A を合成し 2 時間後のアセトン転化率を測定した。

6-1-2 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂の触媒活性比較

多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂触媒の活性をアセトン転化率で評価した結果を表 6-1 及び図 6-1 に示す。

表 6-1 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂触媒のアセトン転化率比較

架橋剤	架橋度 (モル%)						
	2.0	2.4	2.7	3.2	3.7	4.0	5.0
DVB			65.9	68.8	56.0	43.9	
DVBP	65.8	70.5	72.4	72.6		71.0	67.9
DBN		74.2		76.6		74.4	

$$\text{アセトン転化率 (\%)} = \frac{(\text{反応前アセトン濃度} - \text{反応後アセトン濃度})}{\text{反応前アセトン濃度}} \times 100$$

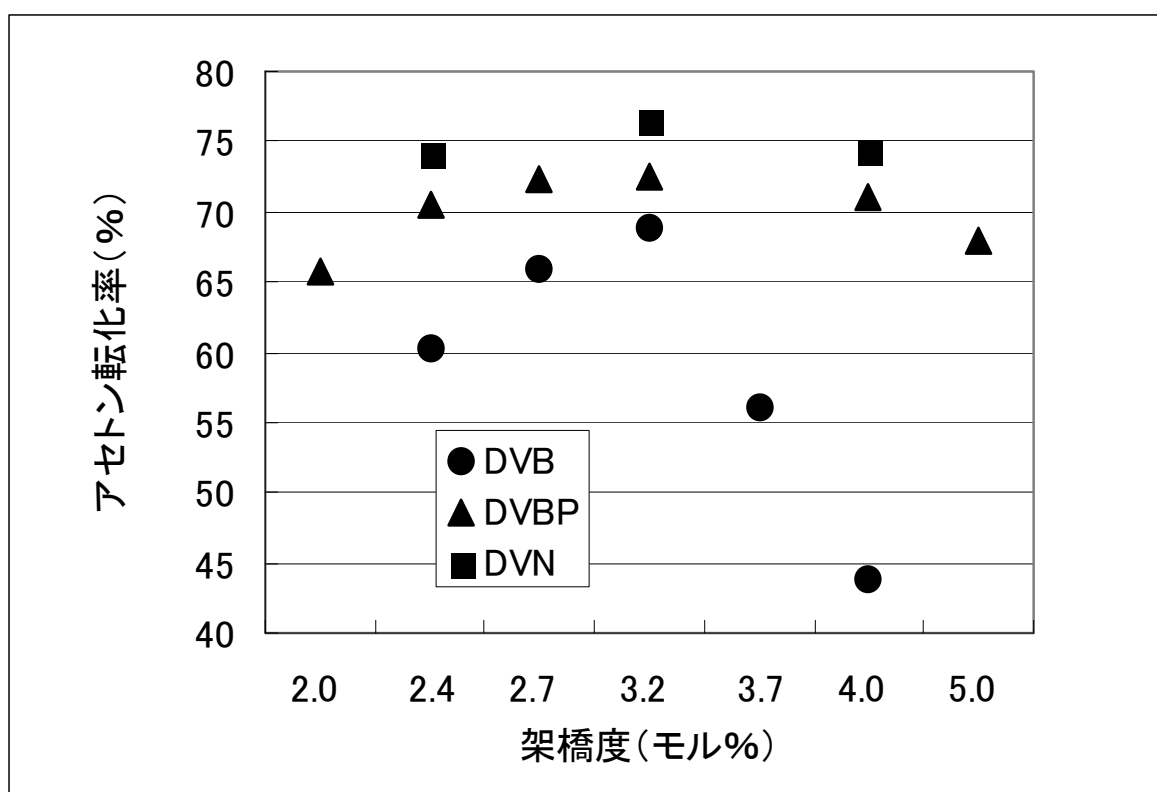


図 6-1 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂触媒のアセトン転化率比較

6-1-3 考察

- (1) 架橋剤が同一の場合はDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型のいずれの陽イオン樹脂触媒を使用した場合でもアセトン転化率は架橋度が 3.2 モル%付近で極大値となった。

その理由として図6-1に示したとおり架橋度の増加に伴って触媒活性点であるスルホン酸基の数が増加するので、架橋度が 3.2 モル%付近までアセトン転化率は増加するが、架橋度が 3.2 モル%付近を越えると架橋度の増加に伴って触媒の網目構造が緻密となり反応基質であるアセトンやフェノールの触媒内への拡散が阻害されるため、高架橋度領域ではアセトン転化率は減少することが考えている。

従ってDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型のいずれの陽イオン樹脂を使用した場合においてもアセトン転化率は架橋度が 3.2 モル%付近で極大値となったものと考えている。

- (2) 架橋度が同一の場合、アセトン転化率はDVB架橋型、DVB P架橋型、DVN架橋型の順番で増加した。

その理由として架橋剤がDVB PやDVNの方がDVBより分子長が長くスチレンと架橋剤との共重合体の網目構造が疎となるため、反応基質であるアセトンやフェノールの触媒内への拡散が容易になったからだと考えている。

6-1-4 まとめ

今回の実験結果よりDVB PやDVNのような多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂をビスフェノール A 製造触媒として使用した場合、従来のDVB架橋型陽イオン交換樹脂よりビスフェノール A 製造触媒として生産性が向上することが期待できる。

6-2 触媒寿命評価

湿潤型陽イオン交換樹脂を固定床型連続式反応器に充填してアセトンやフェノールのような原料を連続的に反応器へ通液してビスフェノール A を製造する場合には触媒活性が長期的に維持されることが重要である。本実験では陽イオン交換樹脂触媒の架橋剤に DVB や DVN のような多環芳香族化合物を使用した場合の触媒寿命を従来の DVB を架橋剤とした場合と比較した。

6-2-1 実験条件

湿潤状態のスルホン酸型陽イオン交換樹脂 50mL を内径 1 cm のステンレス製固定床型流通式反応器に充填した後、フェノール、アセトン、エチルメルカプタンを重量比 1000 : 30 : 2 の割合で調製した反応原料を 50mL/h r、70℃で連続的に通液しビスフェノール A を合成し、0 日目と 150 日後のアセトン転化率を比較した。

6-2-2 多環芳香族架橋型陽イオン交換樹脂の触媒寿命比較

ビスフェノール A 製造用陽イオン交換樹脂としての触媒寿命を多環芳香族架橋型陽イオン交換樹脂の架橋度および架橋剤を変化させて評価した結果を表 6-2、表 6-3 及び図 6-2、図 6-3 に示す。

表6-2 DVBP架橋型陽イオン交換樹脂のアセトン転化率経時変化

架橋剤	架橋度 (モル%)	アセトン転化率 (%)	
		0日	150日
DVBP	2.0	88.1	86.1
	2.4	90.9	88.0
	3.2	93.0	88.7
	4.0	92.8	88.5
	4.5	92.1	87.1
	5.0	91.7	84.8

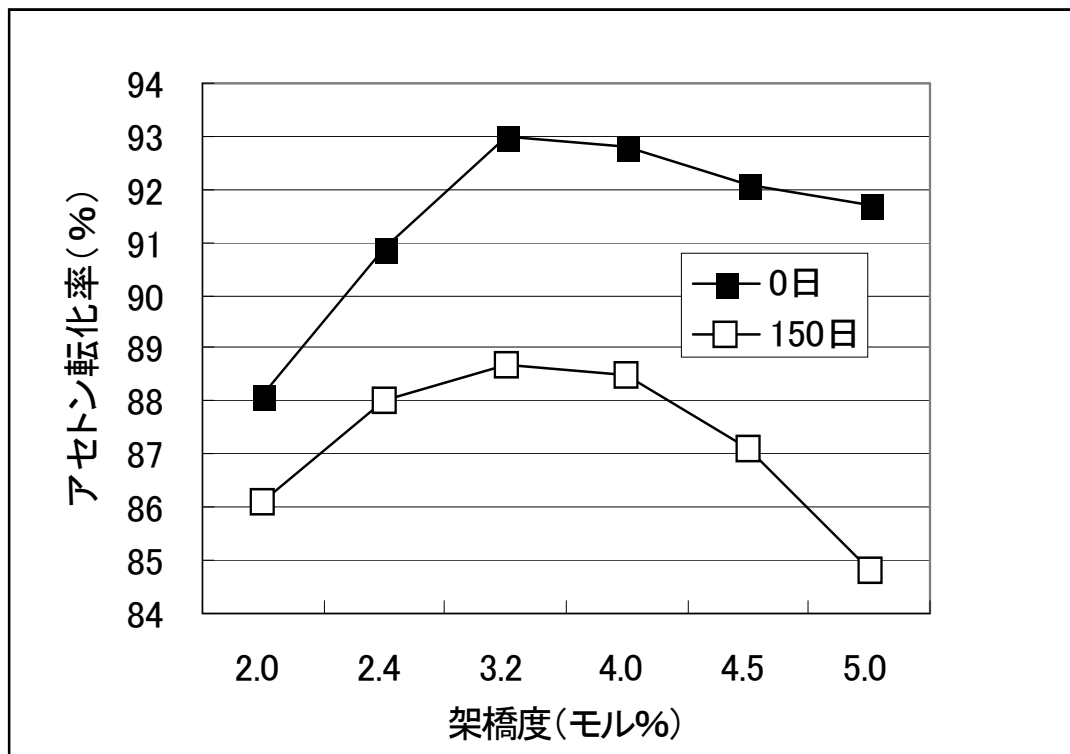


図6-2 DVBP架橋型陽イオン交換樹脂触媒のアセトン転化率経時変化

表 6-3 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂のアセトン転化率経時変化

架橋剤	架橋度 (%)	アセトン転化率 (%)	
		0 日	150 日
DVB	3.2	89.5	52.6
DVBP	3.2	93.0	88.7
DBN	3.2	96.8	94.3

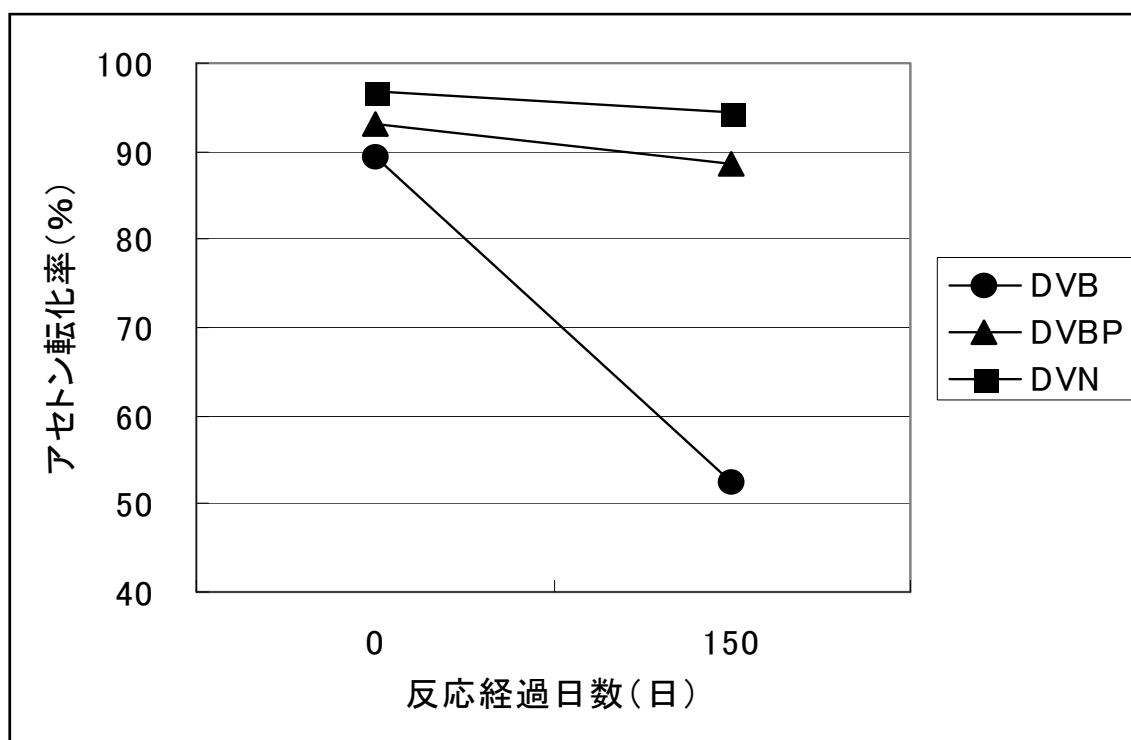


図 6-3 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂触媒のアセトン転化率経時変化

6-2-3 考察

- (1) 図6-2では図6-1のバッチ式反応と同様にDVB架橋型陽イオン交換樹脂触媒の初期アセトン転化率は架橋度が3.2モル%付近で極大値となるが、150日経過後のアセトン転化率は高架橋度側で著しく低下している。

この原因として架橋度が高くなる程、陽イオン交換樹脂内の網目構造が密になるからであると考えている。

具体的にはビスフェノールA製造用陽イオン交換樹脂触媒の触媒劣化メカニズムは高分子量の反応副生物のイオン交換樹脂内への蓄積であると考えられているので、イオン交換樹脂の網目構造が密になる程、反応活性点であるスルホン酸基の周囲への反応副生物の蓄積が増加することが原因と考えている。過去の事例でもDVB架橋型陽イオン交換樹脂の架橋度を低下させてイオン交換樹脂内部の網目構造を疎にすることによりビスフェノールA製造触媒としての寿命を延ばす例が報告されているので、DVB架橋型陽イオン交換樹脂でも架橋度が触媒寿命に与える影響は大きいと考えられる。¹⁶⁾

- (2) 図6-3では150日後のアセトン転化率はDVB架橋型が急激に低下するのに対して、DVB架橋型、DVN架橋型はアセトン転化率が緩やかに低下した。

この原因として陽イオン交換樹脂はDVB架橋型よりDVB架橋型、DVN架橋型の方が架橋間距離が長く網目構造が疎となっていることが考えられる。

具体的にはDVB架橋型の方がDVB架橋型、DVN架橋型よりイオン交換樹脂主鎖間の架橋間距離が短く網目構造が密になっているため、高分子量の反応副生物のイオン交換樹脂内への蓄積が増加したことが原因であると考えている。

6-2-4 まとめ

今回の実験結果より、ビスフェノールA製造用触媒として長期間活性を維持させるためには陽イオン交換樹脂触媒の架橋剤をDVBのような多環芳香族化合物とすることに加え、最適な架橋度を選定することが重要である。

6-3 触媒強度と反応器の圧力損失

陽イオン交換樹脂を充填した固定床型流通式反応器にアセトン、フェノール等の原料を装入しながら連続的にビスフェノール A を製造する際に重要な要素としては反応器の圧力損失がある。陽イオン交換樹脂は弾性体であるので反応原料を反応器に装入する際の圧力により弾性変形を起こし、イオン交換樹脂の粒子間空隙率が低下するため、反応器の圧力損失が増加し反応器への通液が困難となるという問題がある。

圧力損失の増加を防止するためには剛直な弾性変形しにくい陽イオン交換樹脂触媒を使用することが重要となるので、本研究では陽イオン交換樹脂の架橋剤を DVB や DVN のような多環芳香族化合物として触媒強度および固定床型流通式反応器の圧力損失を測定した。

6-3-1 陽イオン交換樹脂を固定床型流通式反応器に充填した時の圧力損失

陽イオン交換樹脂触媒等の粒子を充填した固定床型流通式反応器に一定速度で流体を通液する際の圧力損失は以下の式で算出される。²³⁾

$$\Delta P = 15 \times L \times \frac{\mu \times u}{d_p^2 \times g} \times \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad (1)$$

ΔP : 圧力損失 (MPa)

L : 触媒充填層長 (m)

μ : 流体の粘度 (Kg/m · s)

d_p : イオン交換樹脂平均粒子径(m)

u : 流体の線速度 (m/s)

ε : イオン交換樹脂層の空隙率

- (1) 式はイオン交換樹脂層の弾性変形による空隙率 (ε) の減少に伴い圧力損失が増加することを表している。

6-3-2 陽イオン交換樹脂充填層の弾性変形度測定条件

固定床型流通式反応器内に充填した陽イオン交換樹脂触媒層の弾性変形に伴う圧力損失の上昇を評価するため、今回合成した多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂を円筒カラムに充填後、一定の加重を掛けた場合の弾性変形の度合いを陽イオン交換樹脂触媒層の圧力損失の尺度として測定した。

測定は多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂を 70℃のフェノール中に浸漬後、約 20mL を内径 15cm のガラス製円筒カラムに充填し 70℃のフェノール中で上部から 0.3MPa の加重を掛けた際の陽イオン交換樹脂の弾性変形の度合いを次式で測定した。

$$\text{弾性変形度合い (\%)} = \frac{(a - b)}{b} \times 100 \quad (2)$$

a : 無加重時の陽イオン交換樹脂層長 (cm)

b : 0.3MPa の加重時の陽イオン交換樹脂層長 (cm)

6-3-3 陽イオン交換樹脂充填層の弾性変形度測定結果

陽イオン交換樹脂充填層の弾性変形度測定結果を表 6-4 および図 6-4 に示す。

表 6-4 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂充填層の弾性変形度合い測定結果

架橋剤	架橋度(モル%)	弾性変形度合い (%)
DVB	3.2	19.3
	3.7	13.3
	4.0	10.8
DVBP	3.2	11.0
	3.7	10.5
	4.0	9.8
	4.5	8.9

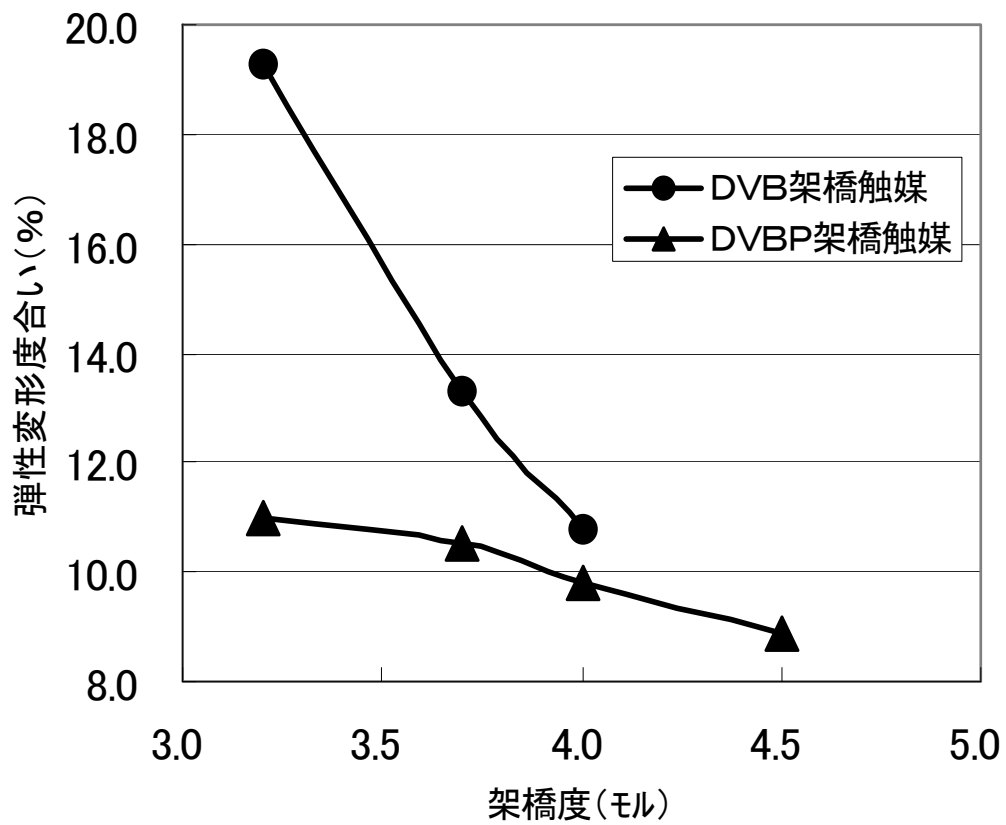


図 6 - 4 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂充填層の弾性変形度合い測定結果

6-3-4 考察

- (1) 図6-4ではDVB P架橋型、DVB架橋型のいずれも架橋度の増加と共に弾性変形度合いが低下している。この理由としては架橋度の増加とともにイオン交換樹脂の強度が増加するため弾性変形し難くなったと考えている。
- (2) 図6-4では架橋度が同一の場合、DVB P架橋型イオン交換樹脂の方がDVB架橋型イオン交換樹脂より弾性変形度合いが低下している。この理由としてはDVB Pの方がDVBより架橋剤として剛直であると考えられる。

6-3-5 まとめ

DVB P架橋型の方がDVB架橋型より弾性変形し難いため、一定容量のイオン交換樹脂を固定床型流通式反応器に充填して通液した際の圧力損失が低くなることが期待できる。

6-4 圧力損失の測定

弾性度合いの測定結果より、DVB P架橋型の方がDVB架橋型より固定床型流通式反応器の圧力損失が低くなる可能性が示唆されたので、実際の圧力損失を測定した。

6-4-1 圧力損失測定条件

内径 2.0cm、長さ 25cm のステンレス製円筒容器に湿潤状態のDVB P架橋型陽イオン交換樹脂とDVB架橋型陽イオン交換樹脂 60mLを充填し、70℃に加熱したフェノールを連続的に定量ポンプで通液し、円筒容器の入口と出口の圧力を測定して圧力損失を測定した。

6-4-2 圧力損失測定結果

本実験で得られた圧力損失の測定結果を表6-5及び図6-5に示す。

表 6-5 多環芳香族化合物架橋型イオン交換樹脂層の圧力損失測定結果

架橋剤	架橋度 (モル%)	流速(m ³ /h)	圧力損失 (MPa/cm ²)
DVB	3.2	0	0
		0.1	0.015
		0.2	0.070
		0.3	0.155
DVBP	3.2	0	0
		0.1	0.010
		0.2	0.055
		0.3	0.115
		0.4	0.185

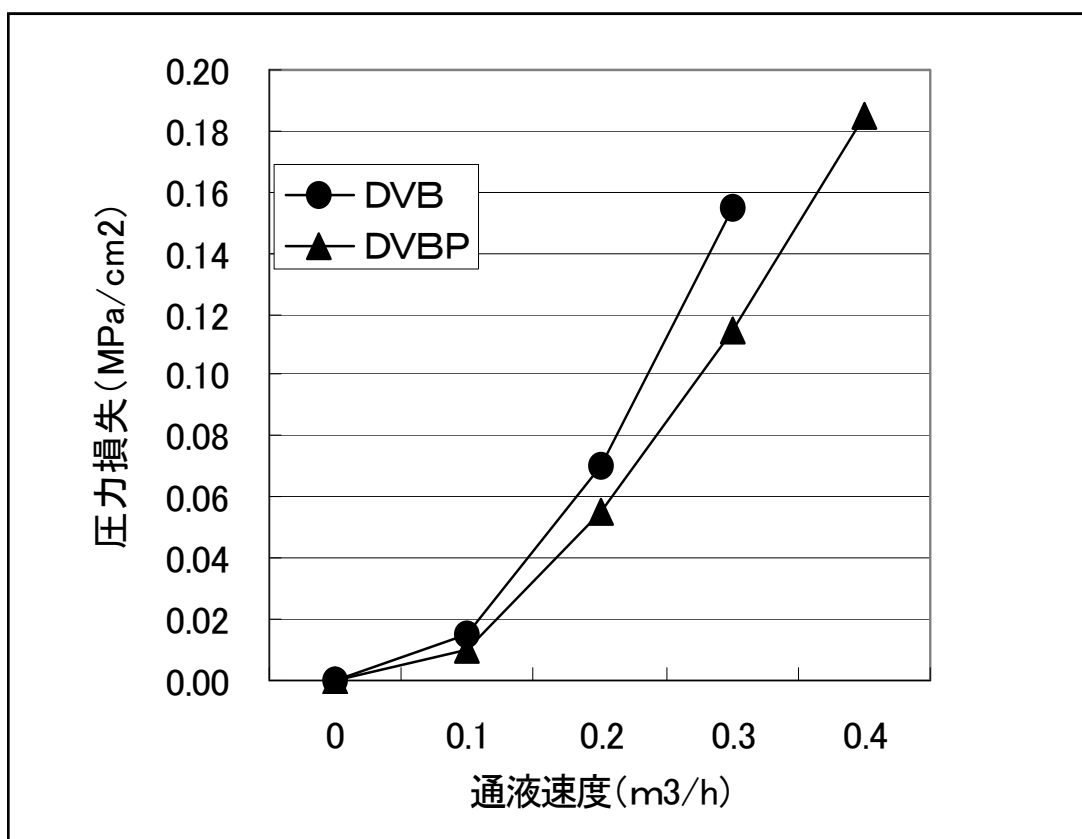


図 6-5 多環芳香族化合物架橋型イオン交換樹脂層の圧力損失測定結果

6-4-3 考察

図6-5の結果は通液速度が同一の場合、DVB P架橋型の方がDVB架橋型より圧力損失が低下している。この結果は図6-4で得たとおりDVB P架橋型樹脂粒子の方がDVB架橋型樹脂粒子より剛直で弾性変形を受けにくいことを表している。

6-4-4 まとめ

固定床型流通式反応器ではDVB P架橋型イオン交換樹脂はDVB架橋型イオン交換樹脂より反応原料の通液速度を増やすことが可能となるので、単位触媒容積当りの増産効果が期待できる。

第7章 多環芳香族化合物架橋型陽イオン交換樹脂のビスフェノール A 製造用触媒としての結論

7-1 多環芳香族化合物架橋剤の効果

多環芳香族化合物架橋型強酸性陽イオン交換樹脂をビスフェノール A 製造用触媒として使用した場合には従来のスチレン-DVB 架橋型強酸性陽イオン交換樹脂より高活性、長寿命であるばかりでなく、触媒充填層の圧力損失も低減できるので、増産効果が期待できることが判明した。

7-2 最適架橋度

架橋度の増加と共にイオン交換樹脂の粒子強度が増加するので、固定床型流通式反応器の圧力損失増加は抑制できるが、同時にイオン交換樹脂内部の網目構造が緻密になり反応副生物が活性点周囲に蓄積しやすくなるため、触媒寿命が低下する。

また、触媒活性の点では湿潤状態の樹脂を使用する場合、低架橋度の陽イオン交換樹脂ではスルホン酸基の数が少ないので低活性となる。一方、高架橋度の陽イオン交換樹脂では樹脂内の網目構造が緻密になるため、反応原料であるフェノールやアセトンの活性点周囲への拡散が阻害される結果、低活性となる。

上記のとおり反応器の圧力損失、触媒寿命、反応活性の点を総合的に判断すると、BPA 製造触媒として使用する陽イオン交換樹脂の架橋度には最適値が存在することが判明した。本研究ではDVB 架橋型、DVB P 架橋型、DVN 架橋型のいずれも架橋度 3.2 モル%付近が最適架橋度であると考えられる。

7-3 まとめ

本研究ではベンゼンに対するナフタレン、ビフェニル等の多環芳香族化合物の特徴をイオン交換樹脂触媒の架橋剤の比較という観点で検討したが、多環芳香族化合物架橋型強酸性陽イオン交換樹脂は従来のスチレン-DVB 架橋型強酸性陽イオン交換樹脂より高活性、長寿命であるばかりでなく、触媒充填層の圧力損失も低減できるので増産効果が期待でき、経済的意味が大きいという極めて興味深い結果が得られた。

第8章 2-メチル-6-アセチルナフタレンの選択的合成法に関する研究

8-1 研究概要

2-メチル-6-アセチルナフタレン (2,6-MAN) は剛直性が強く機械的強度、耐熱性、寸法安定性、気体透過性等の点で優れた特徴を有するポリエチレンナフタレート樹脂の製造原料である2,6-ナフタレンカルボン酸を製造する上で有用な化合物であり^{24,25,26)}。この2,6-MANを効率的に製造するための合成技術の開発が重要となっており多くの研究例が報告されている。²⁷⁾

本研究では、無水塩化アルミニウムをフリーデルクラフツ触媒として2-メチルナフタレンの6位を選択的に塩化アセチルでアセチル化する反応系において、溶媒として使用するニトロベンゼンと塩化アルミニウムとのモル比が2-メチル-6-アセチルナフタレン合成の選択率に大きく寄与していることを見出した。

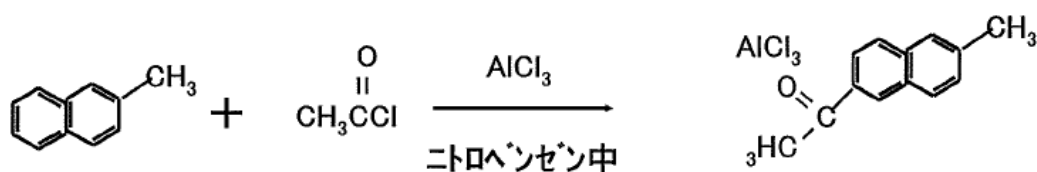


図8-1 2-メチル-6-アセチルナフタレンの合成

8-2 従来の2-メチル-6-アセチルナフタレンの合成技術

2,6-ナフタレンジカルボン酸 (2,6-naphthalene dicarboxylic acid) とジオールの重合で得られるポリエステルは、熱的安定性、張力強度、寸法安定性、気体透過性などいろいろな物性が優れていることが知られており、フィルム、繊維、保存容器などに優れた材料として期待される。特に、2,6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールの重合で得られるポリエチレンナフタレート (PEN) 樹脂は、ポリエチレンテレフタレート (PET) の機能を超越するものとして開発されてきた。

2,6-ナフタレンジカルボン酸の合成法としてはコールタールからジメチルナフタレン混合物を蒸留法で得て、この混合物からチオ尿素との付加物を利用して選択的に2,6-ジメチルナフタレンを分離した後²⁸⁾、コバルト、マンガン、臭化物の触媒の存在下

で空気酸化する合成が報告されている。²⁹⁾この方法はジメチルナフタレン蒸留分離に加え、2,6-ジメチルナフタレンの選択的分離にはチオ尿素との付加物形成と付加物の分解等に多くの工程を必要とする課題がある。

また、ナフタレンとプロピレンとを塩化アルミニウム等のフリーデルクラフツ触媒でイソプロピル化させた混合物からジイソプロピルナフタレン混合物を蒸留分離した混合物から2,6-ジイソプロピルを分離し³⁰⁾、更にこれをコバルト、マンガン、臭化物の触媒の存在下で空気酸化する合成法が報告されている²⁹⁾。この方法も反応混合物の蒸留分離が必要となるだけでなく、ナフタレンのジイソプロピル化の選択率が30%程度と低いので、2,6-ジイソプロピルナフタレンを経済的に得る方法ではない。

一方、2-メチルナフタレンの6位をフリーデルクラフツ触媒を使用して塩化アセチルや無水酢酸等のアシル化剤で選択的にアシル化し得られた2-メチル-6-アシルナフタレンをコバルト、マンガン、臭化物の触媒の存在下で空気酸化する合成法が報告されている。²⁹⁾例えば、2-メチルナフタレンと塩化アセチルとを2-ニトロプロパン、ニトロベンゼン、ジクロルメタン等の溶媒中で無水塩化アルミニウム存在化で反応させる方法²⁷⁾や2-アルキルナフタレンとアシル化剤とを三フッ化ホウ素と三フッ化ホウ素とフッ化水素の存在化に反応させる方法が報告されている。³¹⁾

しかし、前者の合成方法は2-メチルナフタレンの選択率および2-メチル-6-アセチルナフタレンの選択率が低く、2-メチル-6-アセチルナフタレンを精製するために蒸留操作が必要となる。さらに転化率や2-メチル-6-アセチルナフタレンの選択率を向上させると触媒として使用した塩化第二鉄の副反応によるピッチ状物質の生成割合が高くなり、2-メチル-6-アセチルナフタレンの収率が低下することに加え精製操作が面倒になるという問題がある。また、後者の合成方法は転化率や2-メチル-6-アセチルナフタレンの選択率は問題ないが、使用するフリーデルクラフツ触媒が高価であることに加え反応器の腐食性や実験者の健康面でも問題があり、実用的な合成方法ではない。

8-3 本研究の目的

上記のとおり 2,6-ナフタレンジカルボン酸の原料を合成する従来の合成技術には種々問題があるので、筆者らは 2-メチル-6-アセチルナフタレンを効率的かつ安全に合成する方法を研究した。その結果、無水塩化アルミニウムをフリーデルクラフツ触媒として 2-メチルナフタレンの 6 位を塩化アセチルでアセチル化する 2-メチル-6-アセチルナフタレンの合成方法において、溶媒として使用するニトロベンゼンとフリーデルクラフツ触媒として使用する塩化アルミニウムの割合を高くすると高い選択率で 2-メチル-6-アセチルナフタレンが合成できることを見出した。

8-4 実験例

8-4-1 塩化アセチルと塩化アルミニウム触媒との混合物に 2-メチルナフタレンを添加する系

8-4-1-1 実験条件

還流冷却器と温度計を取り付けた 200 ml の 3 つ口フラスコに溶媒としてのニトロベンゼン中に無水塩化アルミニウム 40.0 g (0.28 モル) と塩化アセチル 23.6 g (0.30 モル) とを溶解し、この系を 5°C に保ちながら 2-メチルナフタレン 51.2 g (0.36 モル) をニトロベンゼン 51.2 g に溶解させた溶液を攪拌しながら 2 時間反応かけて滴下ロートから滴下した。反応混合物に水酸化ナトリウム水溶液と混合して塩化アルミニウム触媒を除去した後、ニトロベンゼンを減圧留去した残渣をガスクロマトグラフで分析し 2-メチルナフタレンと 2-メチル-6-アセチルナフタレンの選択率とを測定した。

8-4-1-2 実験結果

本実験では溶媒として使用したニトロベンゼンの合計量を 4 段階で変化させて 2-メチルナフタレン (2MN) と 2-メチル-6-アセチルナフタレン (26 体) の選択率と収率を評価した。その結果を表 8-1 に示す。

表 8-1 2-メチルナフタレンを反応系に添加するケース

	溶媒/触媒 (モル比)	2,6 体選択率(%)	2,6 体収率(%)
1a)	6.0	58.0	45.9
1b)	8.7	61.9	49.6
1c)	12.0	64.9	52.2
1d)	16.0	72.2	57.3

8-4-1-3 考察

表 8-1 では溶媒と触媒のモル比を高くすると 2,6 体の選択率が向上し、収率も向上する結果となっている。

この結果から以下の仮説を考えた。

芳香族化合物を塩化アルミニウム触媒でアセチル化する反応機構は親電子置換反応であることが知られており、2-メチルナフタレンの場合は電子密度の高い 8 位または 6 位が優先的にアセチル化されることが知られている。

反応機能としては塩化アセチルがルイス酸である無水塩化アルミニウムと反応して AlCl_4^- とアセチルカチオンの錯体が生成し、このアセチルカチオンが 2-メチルナフタレンの電子密度の高い 8 位または 6 位のプロトンと親電子置換反応する。親電子置換反応後の塩化アルミニウムはアセチル化された 2-メチルナフタレンのアセチル基の酸素原子の孤立電子対とアルミニウム原子とが相互作用して酸素原子上にとどまるためフリーデルクラフツ触媒としての活性は失われ、反応の進行に伴い触媒活性を持つ塩化アルミニウム濃度は低下する。従って塩化アセチルを使用する場合、塩化アルミニウム触媒は塩化アセチルに対して等量以上を必要とする。³²⁾

更にニトロベンゼンを溶媒とした場合にはニトロベンゼンのニトロ基が AlCl_4^- とアセチルカチオンとの錯体に配位した分子集合体を形成すると考えているので、ニトロベンゼンの割合が多いほど AlCl_4^- とアセチルカチオンとの錯

体に配位したニトロベンゼンとの分子集合体が大きくなる。

従って2-メチルナフタレンをアセチル化する場合はニトロベンゼンの割合を増加させるとともに立体障害の低い6位の方が8位より優先的にアセチル化されると考えた。

この仮説を裏付けるため以下の実験を試みた。

8-4-2 塩化アセチルと2-メチルナフタレンとの混合物に塩化アルミニウム触媒を添加する系

8-4-2-1 実験条件

還流冷却器と温度計を取り付けた200mlの3つ口フラスコに溶媒としてのニトロベンゼン22.1g中に塩化アセチル23.6g(0.30モル)と2-メチルナフタレン51.2g(0.36モル)を溶解し、この系を5°Cに保ちながら無水塩化アルミニウム40.0g(0.28モル)を固体粉末状態で2時間かけて投入するか、またはニトロベンゼン103gに溶解させた溶液を攪拌しながら滴下ロートより2時間かけて滴下した。反応混合物に水酸化ナトリウム水溶液と混合して塩化アルミニウム触媒を除去した後、ニトロベンゼンを減圧留去した残渣をガスクロマトグラフで分析し、2-メチル-6-アセチルナフタレンの選択率を測定した。

8-4-2-2 実験結果

本実験では触媒として添加した無水塩化アルミニウムの添加方法を変化させて2-メチルナフタレン(2MN)と2-メチル-6-アセチルナフタレン(26体)の選択率と収率を評価した。その結果を表8-2に示す。

表8-2 無水塩化アルミニウム触媒を反応系に添加するケース

	溶媒/触媒 (モル比)	26体選択率(%)	26体収率(%)
2a)	6.0	79.0	63.0
2b)	8.7	81.2	64.3

8-4-2-3 考察

表8-2では無水塩化アルミニウム触媒を塩化アセチルと2-メチルナフタレンとの混合物に2時間かけて添加した場合、表8-1の結果に対して溶媒と触媒のモル比が同一の場合の比較では2MNの2,6位選択率が飛躍的に高くなった結果、収率も向上している。

この結果を以下のとおり考察した。

無水塩化アルミニウム触媒をアセチル化触媒として使用すると、アセチル化反応後のアセチル基の酸素原子の孤立電子対上に塩化アルミニウムが留まって触媒活性が失われるため、最初から無水塩化アルミニウム触媒を反応系に溶解させておく系に比べて溶媒と触媒のモル比は常に高い状態で維持することができる。その結果、表8-2の系の方が表8-1の系に比べてニトロベンゼンが AlCl_4^- とアセチルカチオンとの錯体に配位した分子集合体が大きいので、立体障害の少ない2-メチルナフタレンの6位のアセチル化が優先したものと考えている。

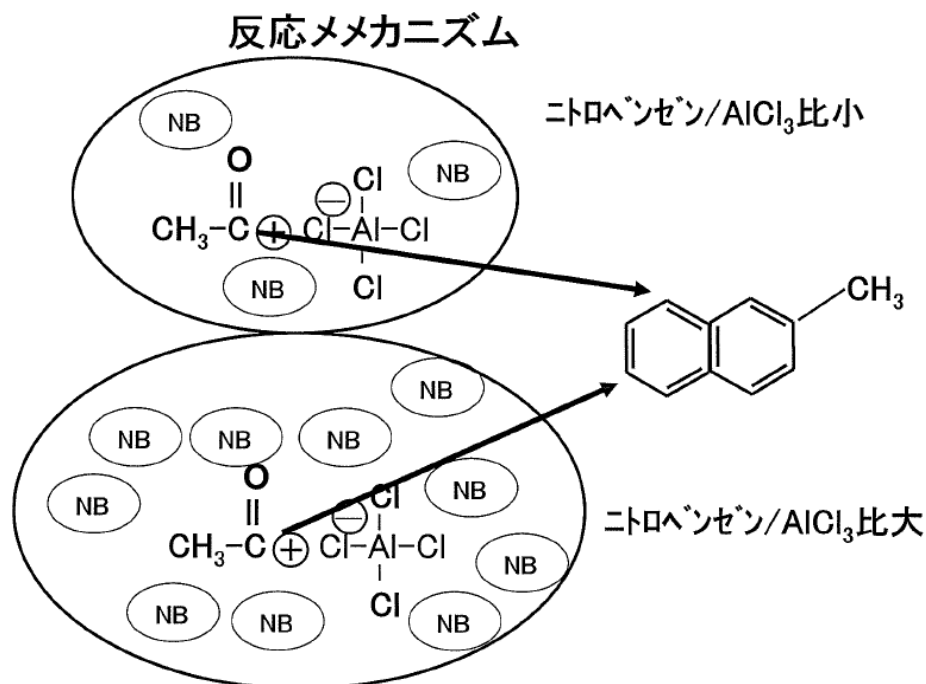


図8-2 2-メチル-6-アセチルナフタレンの選択的合成メカニズム

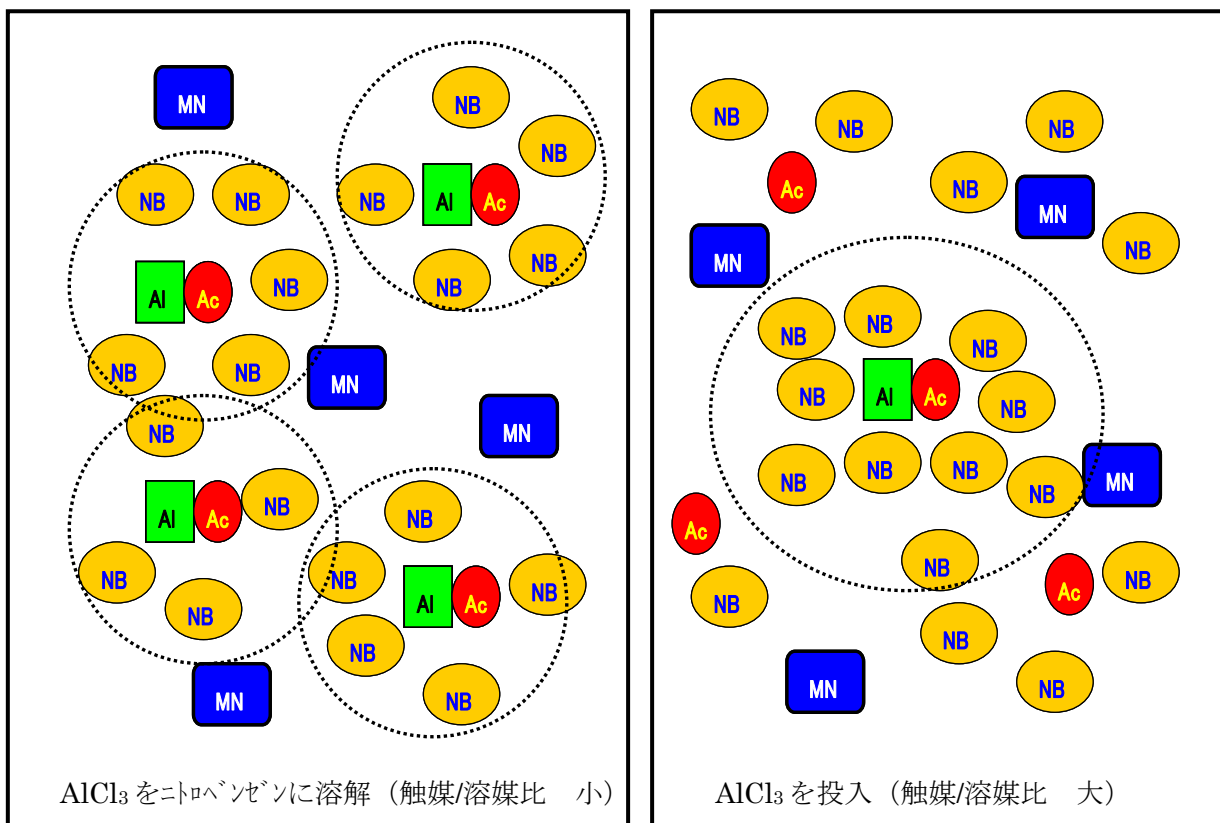


図 8-3 塩化アルミニウム触媒の添加方法と分子集合体の大きさ

8-5 まとめ

本研究では、無水塩化アルミニウムをフリーデルクラフツ触媒として2-メチルナフタレンの6位を塩化アセチルで選択的にアセチル化する反応系において、溶媒として使用するニトロベンゼンと塩化アルミニウムとのモル比が2-メチル-6-アセチルナフタレン合成の選択率に大きく寄与していることを見出した。

その理由としてニトロベンゼンが $AlCl_4^-$ とアセチルカチオンとの錯体に配位した分子集合体の大きさが2-メチルナフタレンの6位のアセチル化の選択率に大きく影響して

いるためである。

2-メチル-6-アセチルナフタレンは機械的強度、耐熱性、寸法安定性、気体透過性等の点で優れた特徴を有するポリエステル^①の製造原料である2,6-ナフタレンカルボン酸を製造する上で有用な化合物であるが、2-メチル-6-アセチルナフタレンを工業的規模で経済的に製造するためには最少の溶媒量で出来るだけ高い反応収率を得ることが必要となる。

本研究では反応系に塩化アルミニウム触媒を添加する手法が2-メチル-6-アセチルナフタレンを工業的規模で経済的に製造するために有効であることを明らかにした。

第9章 p-ベンジルビフェニルの選択的合成法に関する研究

9-1 研究概要

ビフェニル誘導体の選択的合成方法は古くはハロゲン置換ベンゼンを銅粉とともに加熱する Ullmann 反応³³⁾が知られているが、最近では2010年にノーベル化学賞を受賞した米国パデュー大学根岸英一教授と北海道大学鈴木章教授によるクロスカップリング反応³⁴⁾が有名である。そこで本研究ではビフェニルの p 位を塩化アルミニウム触媒を使用して選択的にベンジル基を導入して p-ベンジルビフェニルを合成する手法を検討した。

p-ベンジルビフェニルは券売機、高速ファクシミリ、ラベル、レコーダー等に使用する感熱記録材料の熱可融性物質として有用な化合物であり、これを効率的に合成する方法の開発は重要である。

本研究では無水塩化アルミニウムをフリーデルクラフツ触媒としてビフェニルを塩化ベンジルでベンジル化して p-ベンジルビフェニルを合成する手法において生成したベンジルビフェニルとビフェニルとのトランスベンジル化反応を促進することによって有用な p-ベンジルビフェニルの収率を向上させる方法を見出した。

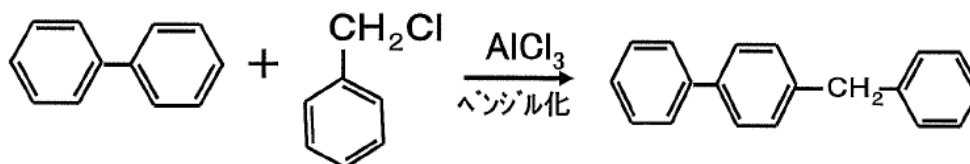


図9-1 p-ベンジルビフェニルの合成反応

9-2 従来の p-ベンジルビフェニルの合成技術

p-ベンジルビフェニルの合成方法としてはビフェニルと塩化ベンジルとを亜鉛末と共に過熱する方法³⁵⁾やビフェニルと塩化ベンジルとをフリーデルクラフツ触媒の存在下で反応させる方法³⁵⁾が知られている。しかしながら、前者は工業的に難があり、後者のフリーデルクラフツ反応は工業的に有利な方法であるが、目的と p-ベンジルビフェニル以外に o-ベンジルビフェニルが副製するため p-ベンジルビ

フェニルの収率が上がらないだけでなく、反応混合物の再結晶による分離生成の負荷が大きいという問題があった。

9-3 本研究の目的

上記のとおり p-ベンジルビフェニルを合成する従来の合成技術には種々問題があるので、筆者らは p-ベンジルビフェニルを効率的かつ安全に合成する方法を研究した。その結果、無水塩化アルミニウムをフリーデルクラフツ触媒としてビフェニルの p 位を選択的にベンジル化する p-ベンジルビフェニルの合成方法においてベンジルビフェニルとビフェニルとのトランスベンジル化反応を効率的に促進させることが有用である方法を見出した。

9-4 実験例

9-4-1 実験条件

還流冷却器と温度計を取り付けた 300 ml の 3 口フラスコにビフェニル 23.4 g (1.52 モル) とニトロベンゼン 10.6 g (0.086 モル) に溶解した無水塩化アルミニウム 4.27 g (0.032 モル) とを入れ 80 °C に加熱しながら 30 分かけて塩化ベンジル 40.5 g (0.32 モル) を攪拌しながら滴下ロートより添加した。

塩化ベンジルの添加直後にニトロベンゼン 9.5 g (0.077 モル) に溶解した無水塩化アルミニウム 3.84 g (0.0288 モル) を追加添加し 80 °C で 3 時間反応させた。

9-5 実験結果

塩化ベンジル添加後の反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果を表 9-1 に示し、無水塩化アルミニウムとニトロベンゼンの追加添加後、0.5 時間、1 時間、2 時間、3 時間後における反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果を表 9-2 に示す。

表 9-1 塩化ベンジル添加後の反応混合物の分析結果

反応混合物組成 (重量割合)	
ニトロベンゼン	0.4%
未反応ビフェニル	72.6%
o-BBP	11.2%
m-BBP	0.6%
p-BBP	12.5%
多ベンジル体	2.7%
全ベンジルビフェニル中の各ベンジルビフェニルの割合	
o-BBP	46.1%
m-BBP	2.6%
p-BBP	51.3%
反応結果	
塩化ベンジル転化率	100%
p-BBP収率 (モル)	42.5%

BBP : ベンジルビフェニル

p-BBP収率 (モル) : 塩化ベンジル基準

表 9-2 無水塩化アルミニウムとニトロベンゼンの追加添加後の反応混合物の分析結果

追加投入後の時間 (時間)	全ベンジルビフェニル中の各ベンジルビフェニルの割合			p-BBP収率 (モル%)
	o体	m体	p体	
0	46.1%	2.6%	51.3%	42.5%
0.5	42.9%	2.5%	54.6%	44.5%
1.0	29.0%	2.2%	68.8%	53.6%
2.0	16.2%	1.7%	82.1%	62.1%
3.0	14.9%	1.4%	83.7%	68.7%

9-6 結果

表9-1では無水塩化アルミニウム触媒を使用してビフェニルを塩化ベンジルでベンジル化する場合は電子密度の高いビフェニルのo位とp位のプロトンが選択的に親電子置換反応を受けたことが判る。その後、無水塩化アルミニウム触媒を追加添加した結果、反応混合物中のo-ベンジルビフェニル、m-ベンジルビフェニル、p-ベンジルビフェニルのそれぞれのベンジル基が未反応のビフェニルに対してトランスベンジル化反応した結果、o-ベンジルビフェニルとm-ベンジルビフェニルのベンジル基が選択的にビフェニルのp位のプロトンと親電子置換反応し、p-ベンジルビフェニルの選択率が高まったと考えている。

この理由としては、塩化ベンジルによるビフェニルのベンジル化反応では塩化ベンジルと塩化アルミニウムとの錯体形成で生成したベンジルカチオンが電子密度の高いビフェニルのo位とp位のプロトンと親電子置換反応するので、電子的効果が優先していると考えられる。それに対してベンジルビフェニルと塩化アルミニウムとの錯体形成で生成するベンジルカチオンは塩化ベンジルと塩化アルミニウムとの錯体形成で生成したベンジルカチオンより大きな分子構造を形成するため、立体障害の少ないビフェニルのp位のプロトンとの親電子置換反応が優先するものと考えている。

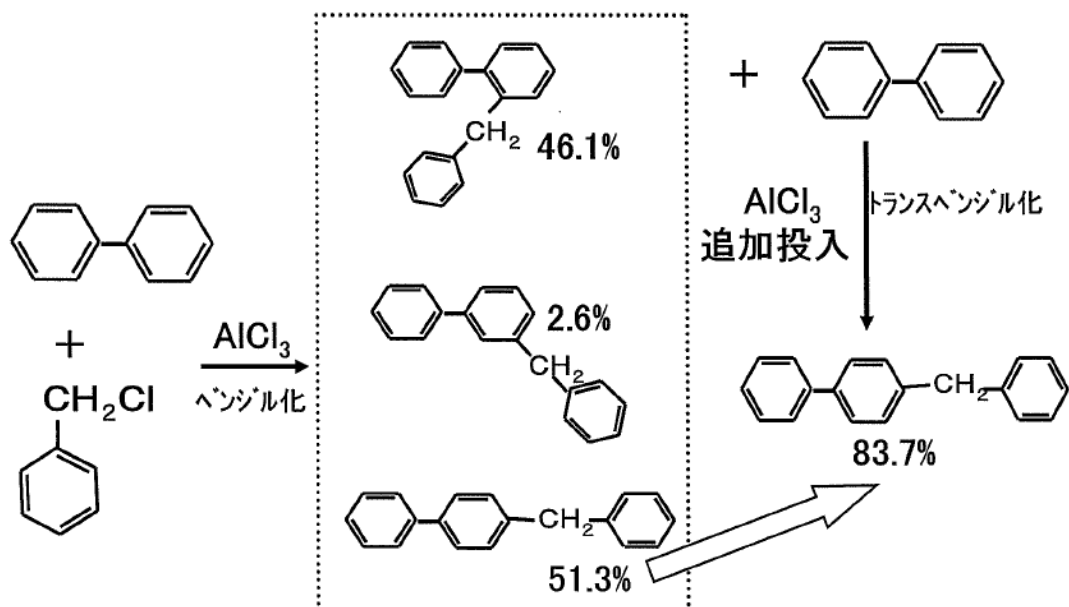


図9-2 トランスベンジル化反応によるp-ベンジルビフェニルの選択的合成メカニズム

9-7 まとめ

本研究では、無水塩化アルミニウムをフリーデルクラフツ触媒としてビフェニルを塩化ベンジルでベンジル化してp-ベンジルビフェニルを合成する手法において、ベンジルビフェニルとビフェニルとのトランスベンジル化反応を促進することによって有用なp-ベンジルビフェニルの収率を向上させる方法を見出した。

その結果、p-ベンジルビフェニル製造の原料であるビフェニルおよび塩化ベンジルの使用量を節減できると同時に、反応混合物からp-ベンジルビフェニルを再結晶精製する際の収率も向上させることが可能となるので、p-ベンジルビフェニルの経済的製造方法として期待できる。

結論

本研究では石油化学工業や石炭化学工業から得られる主要な化学原料であり工業原料である芳香族化合物に注目した。具体的には芳香族化合物の中でもベンゼン環を2個有するナフタレンやビフェニル等の多環芳香族化合物から誘導される化合物の性能評価およびナフタレンやビフェニルに高選択率で置換基を導入する合成手法について研究した。

多環芳香族化合物から誘導される化合物は、単環芳香族化合物に対して剛直性が強く機械的強度、物理的強度、熱的安定性、張力強度、寸法安定性、気体透過性、光学的性質などが優れているのでこれまでPEN樹脂がPET樹脂の機能を越えるものとして開発されてきた例がある。

そこで本研究では架橋剤として単環芳香族化合物であるDVBを使用していたイオン交換樹脂を多環芳香族化合物であるDVNやDVBPに変換して性能評価した。具体的にはBPA製造触媒としてDVB架橋型、DVBP架橋型、DBN架橋型のスルホン酸型陽イオン交換樹脂を合成し、BPA製造触媒の課題となっている以下の2点に着目して評価した。

- ①反応副生成物が樹脂内網目構造へ吸着されて活性点であるスルホン酸基を覆うことにより触媒活性が経時的に低下するためBPAの生産が低下する。
- ②イオン交換樹脂を充填した流通式固定床反応器でBPAを製造する際に樹脂が通液による外部からの応力で弾性変形し、反応基に圧力損失が生じるため実装置での生産に障害が発生する。

その結果、スルホン酸型陽イオン交換樹脂の架橋剤をDVNやDVBP等の多環芳香族化合物とすると、架橋剤をDBVのような単環芳香族化合物とした場合より樹脂の主鎖間の距離が広がって樹脂内の網目構造が疎となり反応副生物の吸着が抑制されるため、触媒活性が長期間維持されるという興味深い結果が得られた。

また、スルホン酸型陽イオン交換樹脂の架橋剤をDVNやDVBP等の剛直な多環芳香族化合物とすると、架橋剤をDBVのような単環芳香族化合物とした場合より樹脂を固定床に充填した場合の弾性変形が抑制されてイオン交換粒子間の空隙率が保持

されるため、通液により圧力損失が増加し難いという期待通りの結果も得られた。

更にスルホン酸型陽イオン交換樹脂触媒を流通式器に充填してBPAを製造する場合、固定床反応器全体の圧力損失を維持する意味では架橋度は高い方が好ましいが、架橋度が高すぎると樹脂内の網目構造が緻密になり、反応副生物の吸着を促進させてしまうという問題が発生することも判明した。本研究ではBPA製造触媒としての架橋度はDVB架橋型、DVB P架橋型、DBN架橋型のいずれも3.2モル%付近が最適であるという結果を得た。

このように本研究で多環芳香族化合物骨格を有する化合物は単環芳香族化合物骨格を有する化合物より優れた特性を発現することが確認されたので、今後は芳香族骨格を有する材料や化合物の機能向上を図るための分子設計において重要な知見が得られたと考えている。

また、本研究では塩化アルミニウムを使用した古典的なフリーデルクラフツ触媒反応において、単環芳香族化合物より親電子置換反応を受ける炭素原子の位置が多いナフタレンやビフェニル等の多環芳香族化合物に高選択率で置換基導入する手法を検討した。その結果、使用する溶媒、反応基質、塩化アルミニウム触媒が形成する錯合体の立体効果やアルキル化反応よりトランスアルキル化反応を優先させることによる立体効果を利用すると、多環芳香族化合物に高選択率で置換基導入することができる手法を見出した。

目的の化学構造を持つ芳香族化合物を高選択率で得る手法はゼオライトの空孔を利用する方法³⁶⁾や有機金属化合物触媒を使用するクロスカップリング反応³⁴⁾のような先進的合成方法が知られているが、本研究の結果、塩化アルミニウムを使用した古典的なフリーデルクラフツ触媒反応でも立体効果等を巧みに利用すれば高選択率で目的の化学構造を持つ芳香族化合物を高選択率で得る手法があることを見出すことができた。

以上

参考文献

- 1) 社団法人日本タール協会「タール工業便覧」p1(1960).
- 2) 社団法人日本芳香族工業会「芳香族及びタールハンドブック」p41(1978).
- 3) 化学同人「有機工業化学」p121 (2001) .
- 4) 檜山八郎著「新しいナフタレンの化学」p40(1979).
- 5) 牧鋭夫,加藤信八郎,国元新,大林謙郎,工化, **53**, 177(1960).
- 6) 香坂要三郎, 工化, **31**, 507(1928).
- 7) 三菱瓦斯化学株式会社 公開特許広報 特開 2011-99046 (2011) .
- 8) 白土義美, 加藤友則, 触媒, **33**,559(1991).
- 9) 三菱化学株式会社「ダイヤイオン イオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアル1」P1(2007).
- 10) 徳山曹達株式会社 公開特許広報 特開平 2-298357 (1990) .
- 11) Dianin A.P, *Zhurmal russkogo fiziko-khimicheskogo obshchestva*, **23**,492,(1981).
- 12) Zincke Th, *Justus Liebigs Ann.Chem*, **343**, 75, (1905).
- 13) 三菱化学株式会社 公開特許広報 特開平 8-325183 (1996) .
- 14) K.JeraBek, *J.Polym.Sci., Polym.Chem.*, **18**, 65, (1980).
- 15) 三菱化学株式会社 公開特許広報 特開平 8-38910 (1996) .
- 16) 出光石油化学株式会社 公開特許広報 特開平 6-32755 (1994) .
- 17) 三菱化学株式会社 公開特許広報 特開 2009-165937 (2009) .
- 18) 三菱化学株式会社 公開特許広報 特開 2010-247010 (2010) .
- 19) 三菱化学株式会社 公開特許広報 特開 2008-030988 (2008) .
- 20) 三菱化学株式会社 公開特許広報 特開平 9-150066 (1997) .
- 21) F.Helfferich, Ion exchange,McGraw-Hill Book Company,Inc., (1962).
- 22) W.Buser, p.Graf, *W.F.Grutter, Chimia*, **9**, 73, (1955).
- 23) 栗田工業株式会社 公開特許広報 特開 2010-115598 (2010) .
- 24) 白土義美, アロマチックス, **43**,83(1991).
- 25) 小松眞, 触媒, **35**,171(1993).
- 26) 小松眞, 触媒, **38**,293(1996).
- 27) 倉田由郎, 山形大学紀要, **25**, 7,(1998).
- 28) 新日鐵化学株式会社 公開特許広報特開平 1 - 319435 (1989) .
- 29) 小松眞,化学と工業, **43**,353(1990).
- 30) 千代田化工建設株式会社 公開特許広報 特開昭 63-243040 (1988) .
- 31) リュートカースヘルケ・アクチェンゲゼルシャフト 公開特許広報 特昭 61-114988(1986).

- 32) Olar, FRIEDEL-CRAFTS AND REACTIONS, III, PART2, P1003(1964).
- 33) Ullmann F, *Ann.*, **332**, 48(1904).
- 34) Miyaura N., Suzuki A. *Chem. Rev.*, **95**.2457(1995).
- 35) Beltrame P, Demartin F, Zuretti G, *Appl. Catal. A.*, **218**, 61, (2001).
- 36) 杉義弘., 金鍾鎬, 松崎武彦, 花岡隆昌, 窪田好浩, *触媒*, **36**, 394(1994).

謝辞

最後に本論文の作成にあたり3年間にわたって終始ご指導ご鞭撻をいただきました柘植 頭彦教授をはじめ、永瀬英生教授、清水陽一教授、横野照尚教授、荒木孝司准教授に心より感謝申し上げます。また、研究用化合物の合成や測定、文献調査についてご協力いただきました柘植研究室の学生さん諸君にも感謝申し上げます。

現在、日本の化学工業界は東日本大震災に伴う原子力発電所休止の影響で電力価格が上昇していることに加え、急激な円安に伴う原油、天然ガス、石炭等のエネルギー資源や化学原料の高騰が重なり厳しい状況にあります。また、新興国も急激な工業化を進めており、欧米諸国に対抗して日本の化学工業が生き残って行くためには国際的競争力を高める必要があります。

私はこれまで31年間企業における技術者として勤務して参りましたが、今後国際化が進む産業界において日本の優れた化学技術を中心としたもの造り技術や省エネ・リサイクル技術をはじめとした環境技術を世界に紹介し日本が技術立国として経済発展してゆくためには、国際的な信用があり知名度のある工学博士の称号を得て技術者として活動することが必要だと考えています。

私は今回の工学博士の学位取得を大きな節目として技術立国日本の発展に貢献すると共に地域社会へも貢献したいと考えています。

最後に九州工業大学ならびに柘植研究室のご発展を心からお祈り申し上げます。

平成26年3月

佐倉 克彦