

トルエンのクロルメチル化反応による パラキシレンクロリドの合成

村田 淳* 藤崎静男* 真子 勲**

Synthesis of p-Xylenchloride from Toluene by Chloromethylation

Sunao MURATA, Shizuo FUZISAKI and Isao MAKO

Abstract

p-Xylenchloride which can be converted to terephthalic acid for polyester use by oxidation was prepared from toluene by chloromethylation (by treatment with formalin, HCl, & ZnCl₂).

The best results were followed: Toluene 2.2 mol, Formalin 1.2 mol, HCl speed passed 440ml/min, Time 2 hrs, Temp. 70° ± 2° C, Yield 68.5%.

1. 緒 言

ポリエステル原料であるテレフタル酸の製造法としてパラキシレンクロリドの酸化による方法の工業化が本邦においても検討されているが、トルエンのクロルメチル化による合成法について検討した。トルエンのクロルメチル化については塩化亜鉛を触媒としてパラホルムアルデヒドと塩化水素からの方法が秋吉ら¹⁾により発表されているが、ホルマリンと塩化水素および塩化亜鉛による方法についてはあまり報告がないので検討したものである。

パラホルムアルデヒドを使用するクロルメチル化と比較しトルエンおよび塩化亜鉛を多量に要する欠点はあるが、トルエンは循環して利用できまた塩化亜鉛も回収利用できるのでホルマリンをそのまま使用できることは非常に有利であると考えられる。

2. 実 験

2.1 原 料

トルエン市販特級再蒸留々分 (bp 110—111°C), ホルマリン市販品 (36wt%), 塩化亜鉛98%純度品 (三井金属), 98% 1級純硫酸, 局方食塩, 合成塩酸1級品, 炭酸ソーダ1級品, 塩化カルシウム1級品。

2.2 実験操作

塩化水素は1ℓ丸底フラスコ中の濃塩酸と食塩との混合物中に濃硫酸を滴下して発生せしめ底部に濃硫酸

を貯えた10ℓ試薬びんに導き、濃硫酸洗びん中を2回通過せしめて脱水乾燥し流動パラフィンをつめた流速計 (補正済) を通して反応容器に送る。還流冷却器の先端に塩化カルシウム保護管を付した1ℓ四つ口丸底フラスコ内にトルエン、ホルマリン、塩化亜鉛をいれ、流動パラフィンシールの気密攪拌装置を用いて攪拌しつつ所要温度に保ち、塩化水素を一定速度にて通過せしめ過剰の塩化水素は塩化カルシウム保護管を通して戸外に逃がす。塩化水素吸収量はフラスコ内容物の増量にて知る。反応終了後フラスコ内容物を分液ロートに移し下層液を除き1~2回食塩水にて洗浄し塩化亜鉛を除去し、1%炭酸ソーダ液 (食塩を少量添加したもの) にて十数回洗浄しトルエン中の塩化水素を除く。その後水にて塩素イオンの反応のなくなるまで洗浄し、塩化カルシウム粒にて脱水乾燥し、ガラス球をつめた精留管付フラスコにてトルエンの大部分を蒸留除去し、さらに21 mm Hgの減圧下にて分留する。

低沸点留分 (bp 88.5—89.5°C/21mm Hg)

塩素の定量値 25.6% (カリウス法)

理論値25.4% (CH₃——CH₂Cl) として)

3. 実験結果ならびに考察

3.1 反応温度の影響

トルエン100g, ホルマリン100g, 塩化亜鉛50g, 塩化水素通過速度 440ml/min, 反応時間 2hr.

* 工業化学教室

** 出光興産株式会社

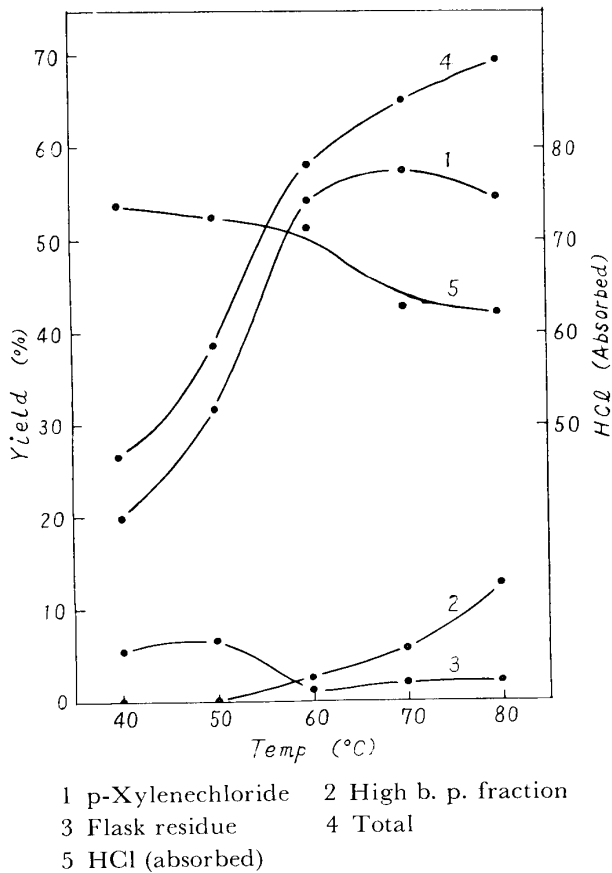


Fig. 1. Effect of temp.

反応温度は 40°, 50°, 60°, 70°, 80°, について検討した結果

- (1) パラキシレンクロリドは 70°C において最高収率をえた。
- (2) 反応温度上昇とともに高沸点留分が増加し全留分もしたがって増加する。
- (3) 塩化水素吸収量は温度上昇とともに減少する。
- (4) 低温において残留物が比較的多いのは塩化水素吸収量が多いため洗浄による脱塩酸が不十分であったため蒸留の際重合したと考えられる。

3.2 塩化亜鉛量による影響

反応温度 70°C, 他の反応条件同一

- (1) 塩化亜鉛 50g において最高収率を示した。
- (2) 無触媒下においてもわずかに反応する。
- (3) 触媒量に応じて高沸点留分および残留物は増加する。触媒量 75g 以上では全留分はほぼ一定となる。高沸点留分が触媒量の増加とともに増加するのはクロルメチル基が数多く導入されるによるものと考えられる。

3.3 反応時間の影響

- (1) パラキシレンクロリドは 2 hr にて最高収量を示す。高沸点留分、全留分は時間とともに増大する。し

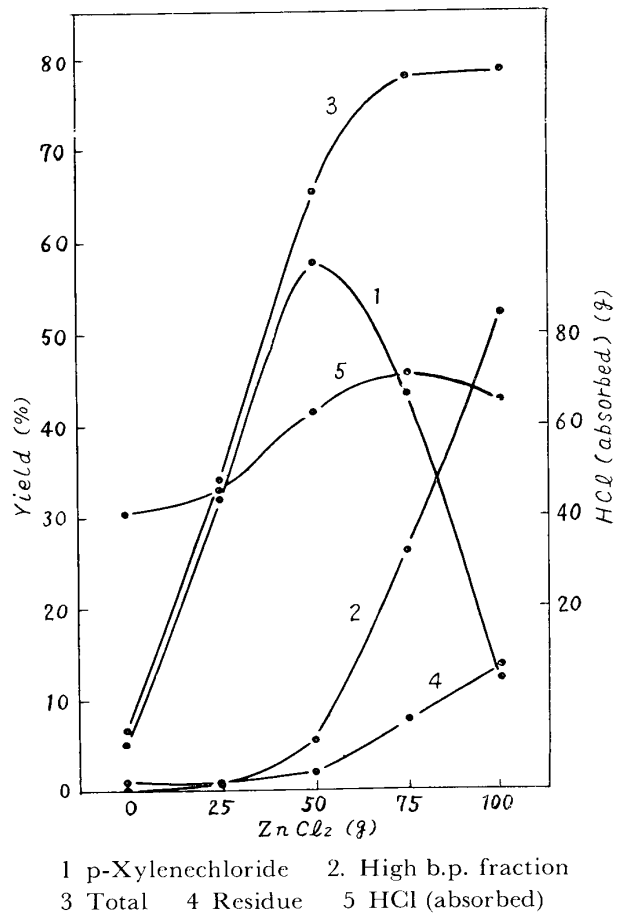


Fig. 2. Effect of ZnCl₂.

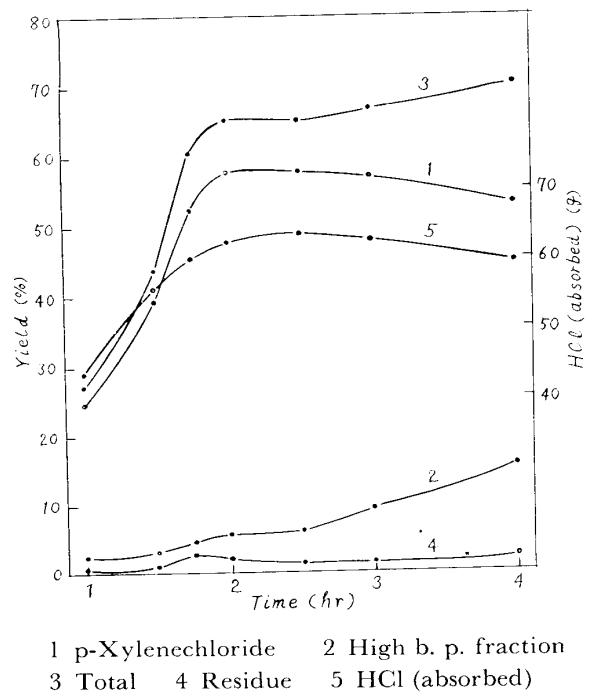
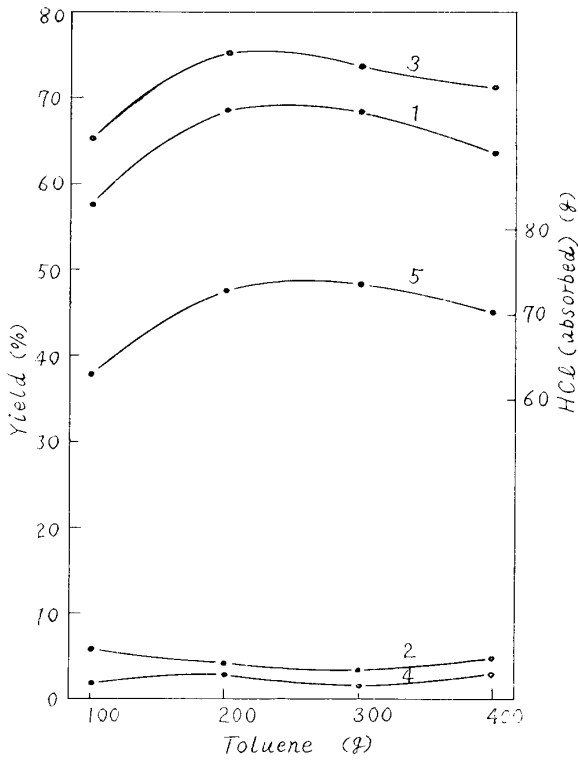


Fig. 3. Effect of time.

たがって反応時間は 2 hr が適当であると考えられる。

3.4 トルエン量の影響



1 p-Xylenechloride 2 High b.p. fraction
3 Total 4 Residue 5 HCl (absorbed)

Fig. 4. Effect of toluene.

ホルマリン100g, 塩化亜鉛50g, 塩化水素440ml/min.
反応温度 70°C, 2hr.

- (1) トルエン200—300gにおいて最高収量を与える.
- (2) 操作上トルエンは200—300gにて十分であり過剰のトルエンは溶剤または、希釈剤として作用する.

4. 総 括

塩化亜鉛を触媒としホルマリンと塩化水素を用いるクロルメチル化反応により、トルエンからパラキシレンクロリドを合成する際の諸条件について検討し、クロルメチル化の最適条件としてつぎの結果をえた。トルエン2.2モル、ホルマリン(ホルムアルデヒドとして)1.2モル、塩化化亜鉛0.3モル、塩化水素通過速度440 ml/min, 反応時間2hr, 反応温度70°±2°C, ホルマリンよりパラキシレンクロリドの生成理論量に対する収率68.5%.

参 考 文 献

- 1) 秋吉三郎, 九大工誌, 24, 16(1951)