シクロヘキサノンとフォルムアルデヒドの気相接触 反応による 2, 6-ジメチルフェノールの合成*

山崎 康男**, 河合 是**, 大崎 尚人**

Synthesis of 2,6-Dimethylphenol by the Catalytic Condensation of Cyclohexanone with Formaldehyde in Vapor Phase*

by Yasuo Yamazaki**, Tadashi Kawai** and Naoto Oosaki**

Summary : The catalytic reaction of cyclohexanone with formaldehyde in vapor phase was studied for synthesis of 2,6-dimethylphenol (2,6-DMP) by a flow method under the atmospheric pressure.

The catalyst was prepared by the calcination of activated carbon impregnated with formic acid solution of calcium phosphate at 300°C for 2 hours under nitrogen atmosphere.

The results obtained were as follows.

(1) The optimum conditions were : temperature 480°C, contact time 0.2~0.4 sec, and molar ratio (HCHO/C₆H₁₀O) 6~7. Under these conditions, conversion of cyclohexanone was 100%, and selectivity of 2,6-DMP was 75~80%. The other products were *o*-cresol (11%), *m*-xylene (2.6%), 2,4,6-trimethylphenol (2,4,6-TMP) (2.5%), toluene (1.5%), phenol (0.9%), and 2,4-dimethylphenol (2,4-DMP) (0.6%).

(2) Behaviors of cyclohexanone, phenols, and cyclohexanols in the reaction conditions were studied in order to clarify the reaction paths.

From these observations, we may conclude as follows.

- i) 2,6-DMP is formed via 2,6-dihydroxymethylcyclohexanone and/or 2-methyl-2-cyclohexenone.
- ii) *o*-Cresol is formed via 2-hydroxymethylcyclohexanone.
- iii) 2,4,6-TMP is formed by disproportionation of 2,6-DMP.
- iv) 2,4-DMP is formed by demethylation of 2,4,6-TMP.

1 緒 言

2,6-ジメチルフェノール (2,6-DMP) の酸化重合により合成される、ポリ-(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) は熱的特性、電気的特性、成形加工性、耐水性、自己消火性、および低温における耐衝撃性など、すぐれた特性をもつポリマーとして注目されている。

2,6-DMP の合成法としては、シクロヘキサノンとフォルムアルデヒドの縮合^{1),2)}、フェノール³⁾、または *o*-クレゾール⁴⁾ のメチル化、*m*-キシレンを原料とする方法⁵⁾ などが知られている。

ポリマー合成原料としての 2,6-DMP は純粋なことが必要であり、他のフェノール類の共存は、重合に際して分枝ポリマーの生成、または termination による低重合物の生成の原因となる。

上記の合成法のうち、シクロヘキサノンとフォルムアルデヒドの縮合による方法はアルドール縮合反応を応用したものであり、その反応の性質から、2,6-DMP の選択率は良好であることが期待される。しかし従来の研究結果⁶⁾ によると、反応生成物中に含まれる 2,6-DMP は 75 wt% 程度であり、このほか

に *o*-クレゾール (13 wt%), 2,4-ジメチルフェノール (2,4-DMP) (2 wt%), および 2,4,6-トリメチルフェノール (2,4,6-TMP) (3 wt%) の存在も認められている。

このように、予期に反して 2,6-DMP の選択率がそれほどよくないこと、および予期しない副生成物があることについての説明はまだ報告されていない。

本研究は気相流通系でシクロヘキサノンとフォルムアルデヒドの縮合反応を行ない、反応条件を探索するとともに、2,6-DMP および副生成物の生成過程を明らかにすることを目的として行なった。

2 実 験

2.1 試 薬

シクロヘキサノンは市販一級品を常法により精製した。

ガスクロマトグラフィーによると純粋であった。

フォルムアルデヒド源としては、市販一級ホルマリン溶液 (フォルムアルデヒド含量 37 wt%) をそのまま使用した。*o*-クレゾールおよび 2,6-DMP は市販特級品を使用した。

2,4,6-TMP はメシチレンを原料として次の経路で合成した。m.p. 72.4~74.0°C.

* 昭和 46 年 1 月 11 日受理

** 東京都立大学工学部 (東京都世田谷区深沢 2-1-1) Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University (Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo)

また 2, 2, 6, 6-テトラメチロール-シクロヘキサノール(2, 2, 6, 6-TMCH) は Org. Syn.⁶⁾ によって合成した。m.p. 129~130°C (文献 m.p. 129~130°C)。

2.2 触媒調製

触媒は次のようにして調製した。

1.2 g のりん酸カルシウムを 150 ml のぎ酸に溶解させ、これに 90 g の活性炭を加え、一昼夜室温に放置してから湯浴上でかくはんしながら蒸発乾固させ、さらに窒素気流中約 300°C で 2 時間焼成した。

2.3 実験方法

反応は通常の固定床式常圧流通反応装置によって行なった。

石英製反応管 (600 mm×13 mmφ) は反応部と予熱部よりなり、反応部には触媒 5 cc (触媒高 50 mm) を、予熱部にはステンレス製ディクソンパッキングを充てんした。反応部分の温度は電子管式自動温度調節器により $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に制御した。触媒中心部の温度を測定して反応温度とした。

接触時間は cat-vol/feed-vol/sec で表示した。

反応管に窒素ガス (20 ml/min) を通じながら所定温度に加熱し、一定の温度になってから窒素をとめ、あらかじめ所定のモル比に混合した原料をマイクロフィーダーにより一定量ずつ供給した。定常状態 (反応開始後約 30 分) になってから寒剤で冷却した捕集管に反応物を採取した。

2.4 分析法

反応生成物の分析は、ガスクロマトグラフィーにより行なった。

液状生成物の分析条件は次のとおりである。

カラム: シリコン DC 550 (4 m)

温度: 134°C

キャリアーガス: H_2 (106 ml/min)

ガスクロマトグラムの一例を Fig. 1 に示す。

Column: Silicon DC 550, 4 m Temp.: 134°C H_2 : 106 ml/min
Fig. 1 Chromatogram of Liquid Product

ガス状生成物の分析条件は次のとおりである。

カラム: モレキュラーシーブ (2.5 m)

温度: 100°C

キャリアーガス: Ar (8.1 ml/min)

フォルムアルデヒドの定量は亜硫酸ソーダ法により行なった。

反応率および選択率は次のように定義した。

$$\text{反応率} = \frac{\text{反応シクロヘキサノン モル数}}{\text{供給シクロヘキサノン モル数}} \times 100$$

$$\text{選択率} = \frac{\text{生成物 モル数}}{\text{反応シクロヘキサノン モル数}} \times 100$$

3 結果

3.1 反応温度の影響

モル比 ($\text{HCHO}/\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) を 4, 接触時間を 0.2 sec に固定し、反応温度の影響を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。

温度の上昇と共にシクロヘキサノンの変化率は増大し、500°C 以上の温度においてはほとんど完全に反応した。2, 6-DMP の選択率は 500°C 付近で極大となり、*o*-クレゾールおよびフェノールの選択率はこの温度付近で極小となった。

この結果は、2, 6-DMP が *o*-クレゾールを経て生成する可能性を示唆する。また液状反応生成物のクロマトグラムにおいて、未確認成分 (Fig. 1) の生成量が 2, 6-DMP の生成率の増大とともに減

Molar ratio ($\text{HCHO}/\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) 4,
Contact time 0.2 sec
Fig. 2 Effect of Reaction Temperature

少し、500°C 付近の反応温度においてはきわめて小さくなっていることから、未確認物質は 2, 6-DMP の中間段階生成物であることが推定される。

また 500°C 以上の反応温度においては、2, 6-DMP の脱メチル化および不均化が起こり、*o*-クレゾールおよびフェノールの生成量が増大してくることを示している。Fig. 2 には示していないが、2, 4, 6-TMP の生成 (2~6%) も 500°C 以上において多くなってくる。

3.2 接触時間の影響

反応温度を 500°C, モル比を 4 に固定して接触時間の影響を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。

接触時間 0.2 sec 以上においては、シクロヘキサノンの変化率はほぼ 100% になった。また 2, 6-DMP の選択率は 0.4 sec 付近において極大値を示した。接触時間をより長くすると脱メチル化、不均化により *o*-クレゾールおよび 2, 4, 6-TMP の生成 (1~4%) も増大してくる。

3.3 モル比の影響

反応温度を 500°C, 接触時間を 0.5 sec に固定してモル比の影響を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。

シクロヘキサノンの変化率は、モル比 2 におい

Reaction temperature 500°C,
Molar ratio ($\text{HCHO}/\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) 4
Fig. 3 Effect of Contact Time

Table 1 Effect of Reaction Temperature on Catalyst Activity
Molar ratio (HCHO/C₆H₁₀O) 7, Contact time 0.2 sec

Reaction Temperature (°C)	Conversion (%)	Selectivity (%)						
		Toluene	m-Xylene	Phenol	o-Cresol	2,6-DMP	2,4-DMP	2,4,6-TMP
457	99.4	1.3	2.6	2.7	10.8	74.7	trace	1.6
480	99.8	1.5	2.6	0.9	11.2	77.5	0.6	2.5
500	99.8	1.5	2.7	0.7	19.5	68.5	1.2	3.6

でもほぼ100%で、 α -クレゾールが比較的多く生成している。モル比の増加とともに2,6-DMPの選択率が增大する。しかしモル比6以上においては2,4,6-TMPの生成(3~5%)も認められるようになる。

3.4 2,6-DMP 合成の最適条件

以上の結果から、接触時間0.2 sec, モル比7に固定して、反応温度について再検討した。その結果をTable 1に示す。

この結果から、2,6-DMPの合成条件としては、反応温度480°C, 接触時間0.2~0.4 sec, モル比6~7が適当であることがわかった。この条件における2,6-DMPの収率は75~80%程度で、主な副生成物は α -クレゾールであった。

これらの結果はGEの特許¹⁾に比べて2,6-DMPの収率を約10%程度向上させている。

3.5 触媒活性の経時変化

反応温度480°C, 接触時間0.35 sec, モル比7で、触媒の活性試験を行なった。その結果をFig. 5に示す。

シクロヘキサノンの変化率は20時間後においても、ほとんど低下していなかった。しかし2,6-DMPの選択率は徐々に低下し、 α -クレゾールおよびフェノールの生成率が徐々に増大した。

Fig. 4に示したように、モル比2においてシクロヘキサノンの変化率が100%近くになっていることから、シクロヘキサノンは変化しやすく触媒の劣化は変化率にあまり影響しないものと考えられる。

Reaction temperature 480°C, Molar ratio (HCHO/C₆H₁₀O) 7, Contact time 0.35 sec

Fig. 5 Relation between Catalyst Activity and Reaction Time

触媒活性の経時変化を2,6-DMPの選択率から評価すると、十分な寿命を有しているとはいえない。

4 考 察

4.1 反応の平衡論的考察

Fig. 4に示したように2,6-DMPの選択率はフォルムアルデヒドのモル数の増加とともに増大する。

そこで、平衡論的にこの反応を考察した。

計算に必要な熱力学定数は、Andersonら⁷⁾の方法により推算した。その結果はTable 2のとおりである。

Table 2 Values of Chemical Thermodynamic Properties

	$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{g})$ kcal·mol ⁻¹	$S_{298}^{\circ}(\text{g})$ cal·mol ⁻¹ ·°K ⁻¹	$C_p^{\circ} = a + bT + cT^2$ cal·mol ⁻¹ ·°K ⁻¹		
			a	b × 10 ⁴	c × 10 ⁸
Cyclohexanone ^{a)}	-58.7	80.8	6.93	84.6	-21.58
Formaldehyde	-27.7	52.3	4.50	13.95	-3.73
2,6-Dimethylphenol ^{a)}	-40.5	93.1	4.62	122.09	-39.52
H ₂ O	-57.8	45.1	7.26	2.30	0.28

a) Calculated values by the method of Anderson, et al.⁷⁾

2,6-DMPの生成反応を(1)のように想定して、最適反応温度付近(750°K)における平衡定数($K_{p,750}$)を計算すると(2)のようになる。

この結果は平衡が大きく右に傾いており、定量的収率で2,6-DMPが生成する可能性のあることを示している。

したがって、平衡論的にはフォルムアルデヒドのモル数を増加してもそれほど大きな効果はないはずである。

一方、実験結果は2,6-DMPの収率に対し、フォルムアルデヒドモル数が大きな影響をもっていることを示している。

そこで、反応条件下におけるフォルムアルデヒドの挙動を調べた。その結果はTable 3のとおりである。

すなわち、フォルムアルデヒドは反応条件下においてほぼ完全に変化してしまっている。この際のガス状生成物はH₂, CO, およびCH₄であった。反応温度483°Cにおいて反応開始後50分におけるCOとCH₄の生成モル比は5.2であったが、

Table 3 Conversion of Formaldehyde on Ca₃(PO₄)₂-Activated Carbon
Molar ratio (H₂O/HCHO)2.8, Contact time 0.2 sec

Reaction Temperature (°C)	Conversion (%)
483	99.3
400	99.4
300	74.3

Table 4 Behaviors of Cyclohexanone, Phenols, and Cyclohexanols

Reactants	Reaction Conditions				Con- version (%)	Products Distribution (mol%)									
	Solvent or Diluent	Concentration (%) or Molar Ratio	Reaction Temp. (°C)	Contact Time (sec)		Benzene	Toluene	<i>m</i> -Xy- lene	Mesi- tylene	Cyclo- hex- anone	Phenol	<i>o</i> - Cresol	2,4- DMP ^{d)}	2,6- DMP	2,4,6- TMP
2,2,6,6-TMCH ^{a)}	H ₂ O	2	500	0.4	—	1.6	28.0	56.0	4.0	—	1.5	1.6	0.5	3.2	0.4
Cyclohexanone	H ₂ O	1 : 10	478	0.2	11.8	6.7	—	—	—	—	93.3	—	—	—	—
Cyclohexanol	H ₂ O	1 : 9	482	0.4	100	85.9	—	—	—	5.7	8.4	—	—	—	—
2,6-DMP ^{b)}	Benzene	9	475	0.5	14.6	—	—	2.6	—	—	—	82.7	—	—	14.7
2,4,6-TMP ^{c)}	Benzene	13	480	0.5	9.6	—	—	—	6.7	—	—	—	60.8	32.5	—
<i>o</i> -Cresol + HCHO	H ₂ O	1 : 3	483	0.5	24.4	—	—	0.9	—	—	11.8	—	2.0	83.5	1.9

a) 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanol

c) 2,4,6-Trimethylphenol

b) 2,6-Dimethylphenol

d) 2,4-Dimethylphenol

時間の経過とともに CH₄ 生成量が減少することがわかった。これらの結果から、2, 6-DMP 合成のためにはホルムアルデヒドのモル数を増加させる必要があることがわかった。

また、反応条件下においてシクロヘキサノンとホルムアルデヒドの縮合は、ホルムアルデヒド自身の変化速度よりもすみやかに進行することが想像される。

4.2 反応条件におけるシクロヘキサノンおよびフェノール類の挙動

実験結果から明らかなように、シクロヘキサノンとホルムアルデヒドの気相接触反応においては、2,6-DMP のほかにフェノール、o-クレゾール、2,4-DMP、および 2,4,6-TMP が生成する。反応がアルドール縮合によって進行するとすれば、2,4-DMP および 2,4,6-TMP の副生は考えにくい。

そこで、それぞれの生成過程を検討するためにシクロヘキサノン、フェノール類、および反応生成物に関連する物質の反応条件下における挙動を調べた。

その結果を総括すると Table 4 のとおりである。これらの結果に基づいて、フェノール類の生成過程について考察する。

(1) 2, 6-DMP の生成

前述のように、シクロヘキサノンとホルムアルデヒドの気相反応はアルドール縮合によって進行すると考えられる。

そこで、シクロヘキサノンとホルムアルデヒドの液相縮合反応によって合成される 2,2,6,6-テトラメチロールシクロヘキサノール (2,2,6,6-TMCH) の挙動を調べた。その結果は Table 4 に示すように気相接触反応における生成物と同様の成分が生成した。しかし、生成物組成は著しく異なり、m-キシレンおよびトルエンが主生成物であった。

この相違は、気相接触反応における中間生成物がメチロールシクロヘキサノン類であることによると思われる。

これを確かめるため、シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノールをそれぞれ単独に反応させてそれらの挙動を比較した (Table 4)。その結果、前者からはフェノールが、また後者からはベンゼンが主生成物として得られた。

これらの結果を総合して、2, 6-DMP、フェノール、および o-クレゾールは次の経路で生成するものと考えられる。

2, 6-DMP は o-クレゾールとホルムアルデヒドの反応によっても生成する (Table 4)。

したがって、シクロヘキサノンとホルムアルデヒドの反応による 2, 6-DMP の生成に対しては、上の経路のほかに次の経路も考慮する必要がある。

どちらの経路の寄与が大きいかは本研究の結果からは判断できない。

ベンゼンその他の芳香族炭化水素の生成は、それぞれ対応するフェノール類の水素化分解によるものと考えられる。

(2) 2, 4-DMP および 2, 4, 6-TMP の生成

2, 4, 6-TMP の生成経路としては次の二つが考えられる。

i) 2, 6-ジメチル-2, 5-シクロヘキサジエノン (DMCH) のメチロール化によるもの。

ii) 2, 6-DMP の不均化によるもの。

もし (i) が起こるとすれば、それと同じ程度またはそれ以上に 2-メチル-2-シクロヘキサノン (MCH) の 4-位へのメチロール化も可能であり、これにより 2, 4-DMP が生成するはずである。この反応は先に示した経路 (B) の競争反応である。したがって 2, 6-DMP の生成量の増大とともに 2, 4-DMP の生成量も増大しなければならない。かかる気相接触反応において、2, 6-DMP の生成量が減少する 500°C 以上の反応温度において 2, 4-DMP の生成が認められるようになる。

以上のことから MCH の 4-位へのメチロール化による 2, 4-DMP の生成、および DMCH のメチロール化による 2, 4, 6-TMP の生成の可能性は少ないと考えられる。

そこで (ii) について検討するため 2, 6-DMP の挙動について調べた。Table 4 に示すように、主生成物は o-クレゾールであり、2, 4, 6-TMP の生成も認められた。これは気相接触

反応の条件において 2, 6-DMP の脱メチルおよび不均化が起ることを示している。

一方 2, 4-DMP の生成過程を確かめるために, 2, 4, 6-TMP の挙動を調べた (Table 4)。その結果, 脱メチルにより 2, 4-DMP および 2, 6-DMP がおよそ 2:1 の割合で生成することがわかった。

以上の結果を総合して, 2, 4, 6-TMP は 2, 6-DMP の不均化により, また 2, 4-DMP は 2, 4, 6-TMP の脱メチルにより生成することがわかった。

5 結 論

シクロヘキサノンとフォルムアルデヒドの気相接触反応による 2, 6-ジメチルフェノール (2, 6-DMP) の生成反応について検討した。

結果を総括するとつぎのとおりである。

(1) 2, 6-DMP の合成条件としては, 反応温度 480°C, 接触時間 0.2~0.4 sec, モル比 6~7 が適当で, この条件におけるシクロヘキサノンの変換率は 100%, 2, 6-DMP の収率は 75~80% であった。また, *o*-クレゾール, *m*-キシレン, 2, 4, 6-トリメチルフェノール (2, 4, 6-TMP), トルエン, フェノール, および 2, 4-ジメチルフェノール (2, 4-DMP) の副生が認められた。

(2) シクロヘキサノン, フェノール類, およびシクロヘキサノール類の反応条件下における挙動を調べた結果, つぎのことが明らかになった。

i) 2, 6-DMP はシクロヘキサノンのメチロール化, 脱水により生成する。

ii) *o*-クレゾールはシクロヘキサノンのモノメチロール化, 脱水, および脱水素により生成する。

iii) 2, 4, 6-TMP は 2, 6-DMP の不均化により生成する。

iv) 2, 4-DMP は 2, 4, 6-TMP の脱メチルにより生成する。

(昭和 45 年 11 月, 石油学会第 13 回研究発表会にて講演)

文 献

- 1) Brit. 999,449.
- 2) Ger. 1,922,607.
- 3) Ger. 1,948,607.
- 4) Brit. 1,034,500.
- 5) 日特公, 昭 43-2693.
- 6) Org. Syn., Collective Vol. 4, 907.
- 7) Anderson et al., "Process Engineering Data", (1944) Natl. Petroleum Pub. Co.

海外ニュース

アメリカの埋蔵量探査のため, 原油価格 1 ドル/bbl 引上げの要あり——チェースマンハッタン銀行副社長談——
 ニューヨークのチェースマンハッタン銀行の John G. Winger 副社長は 2 月 11 日, 国内原油供給をふやすため, 埋蔵量探査に財務的支持を与える必要があるとし, できるだけすみやかにアメリカ原油を bbl 当り 1 ドル値上げすべきであるとの見解を明らかにした。同氏はカナダ石油協会のアルバータ支部の年次総会で演説するため当地を訪問し, 記者会見で「資本の欠乏が大きく, 天然ガス, および石油製品について価格を引き上げる必要がある」と述べ, さらに「いまでもないが」石油は他の重要商品のコスト関係の多い商品である。消費者を苦しめないで, 石油産業の資本を生むため価格引上げを勧めた。同氏は最近行なわれたアメリカでの原油 bbl 当り 25 セント値上げにより, 約 5 億ドルの追加収入を得たと評価し, これで減耗控除引下げで石油産業が失った金額を埋め合わせほどにはなっていないと語った。記者会見での質問に答えて, かれはアメリカの埋蔵量探査に必要な年間支出額は現在の 42 億 5,000 万ドルから, この 10 年の終りには約 120 億ドルに増加しなくてはならないとみていると答えた。このため原油価格の「かなり」の引上げが, すなわち 1 ドルの引上げが現在必要と考えた。しかし, タイミングについての質問に対し, かれは「政治的現実」の観点から若干の時間がかかるであろうが, 一方, 石油産業の財務上から

みると, できるだけ早く引上げをする必要があることを示唆した。かれはまた十分な資源を確保するための「かなり低コストの保険料」として消費者はプレミアムを支払うべきであるとの見解を示した。また合成エネルギーがいつ競争できるようになるかについては言明を避けた。かれは, 一般的に合成燃料については, 当面, 産業の努力の大部分は, どのようにノウハウを得るかという従来の研究に注がれるべきだと述べた。
 (Platt's Oilgram N.S., Feb. 12, 1971)

国内ニュース

工技院の原油分解法オレフィン新製造, 第四次テストで問題解決案を再検討 通産省工業技術院は大型プロジェクト計画に基づく原油分解によるオレフィンの新製造法開発を進めているが, さきごろから開始したテストプラントの第四次運転は当初の問題を解決しえないまま一時的運転を休止したといわれる。第四次のテストプラントの運転は原油分解時の熱媒体コークスが粉化したり, 燃焼したりすることを防ぐのをはじめクエンチオイル (急冷油) を重油に代替することによってペースト状の発生を避けるといういくつかの技術的問題の打開をはかることにあった。しかし, 初期の効果をあげることができなかったため, 当局としては再度, 同問題の技術的検討を徹底的に行ないたいとしている。

(石油化学 3/18)