芳香族ニトリルの接触合成反応に関する研究 (第2報)

SO₂を酸化剤とする各種芳香族化合物のアンモ酸化反応*

小林 義雄**, 島 繁 信***, 多羅間公雄****

Studies on the Catalytic Synthesis of Aromatic Nitriles (Part 2)

Ammonoxidation Reaction of Various Aromatic Compounds
with SO₂ as a Oxidizing Agent*

by Yoshio Kobayashi**, Shigenobu Shima***, and Kimio Tarama****

Summary: In order to clarify the profile of vapour phase catalytic ammonoxidation reaction with SO₂ as an oxidizing agent, the reactions of various substituted aromatic compounds i.e. methylnaphthalene, ethylbenzene, cumene, styrene, benzaldehyde, *n*-heptane and methylcyclohexane were investigated.

It was found that the reaction of methylnaphthalene gave the corresponding naphthonitrile, while the reaction of ethylbenzene and cumene gave benzonitrile and styrene, benzonitrile, α -methylstyrene and a small quantity of α -phenylacrylonitrile, respectively. The reaction of methylcyclohexane gave benzonitrile and toluene. Also *n*-heptane was converted to benzonitrile and toluene more slowly than methylcyclohexane. Benzaldehyde was readily converted to benzonitrile even over fused alumina (Alundum: α -Al₂O₃) alone. The reactivity of these compounds decreased with increasing size of substituent group.

Addition of K₂CO₃ to catalyst suppressed the activity for formation of nitrile, but little for dehydrogenation reaction. The dehydrogenation reactions were promoted even by the fused alumina catalyst (Alundum: α -Al₂O₃) alone.

Therefore, it was assumed that the dehydrogenation took place prior to formation of nitrile under the conditions of ammonoxidation reaction.

1 結 言

著者らは、前報において¹⁾、亜硫酸ガスを酸化剤とするトルエンのアンモ酸化反応に関し触媒の探索と反応条件、触媒活性の経時変化の検討結果について述べた。すなわち、この反応は活性アルミナを主体とする触媒によって促進され、反応率、選択率共に非常に優れたものであり、触媒活性に活性誘導期が観測され、反応機構的にも、酸素を酸化剤とするいわゆるアンモ酸化反応とは異なる様相を呈するなど特異な性質がみられた。

本報告では、この反応の性格をさらに明確にするためにトルエン以外の芳香族炭化水素を主とする各種有機化合物にこの反応を適用した結果について述べる。

触媒調製方法、実験装置は前報のトルエンの反応の場合と同じである。分析方法も同様で、ガスクロマトおよび Kjeldahl 法で行った。

2 結果と考察

2.1 メチルナフタリンの反応

用いたメチルナフタリンは α -メチルナフタリン 58.3%、 β -メチルナフタリン 41.7% からなる混合物であった。

生成物の確認は Kjeldahl 法による窒素分析およびガスクロマト分析を併用した。すなわち生成物を希アルカリおよび酸で洗浄した後、蒸留にかけて高沸点成分を濃縮してえられた試料をガスクロマトグラフにかけて分析を行い、原料メチルナフタリンの2つのピーク以外に未知の2つのピークをえた。この2つの未知物質を α 、 β -ナフトニトリルと仮定して、ガスクロマトグラフの面積から、この試料の窒素含有量を推定すると 3.7~3.9% となった。これに対して Kjeldahl 法による窒素分析値は 3.9%, 4.1% (平均値 4.0%) であった。この値はガスクロマトグラフからの推定値より少し高いが実験誤差範囲内で一致している。したがってこの未知物質を α 、 β -ナフトニトリルとするのが妥当であると考えられる。

各種触媒を用いて実験した結果を Table 1 に掲げる。

メチルナフタリンの反応性はトルエンほどよくない¹⁾。また、トルエンの場合には非常に高い活性を示した γ -Al₂O₃-WO₃-NiO は γ -Al₂O₃ よりむしろ活性が劣っており、 γ -Al₂O₃ に添加物を加えることによって、かえって活性が低下する傾向が

* 昭和48年9月8日受理

** 三菱化工機株式会社第1プロセス部 (210 川崎市川崎区大川町2)
Department of 1st Process, Mitsubishi Kakoki Kaisha Ltd.
(2, Okawa-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210)*** 日本カーバイド工業株式会社魚津工場
Uozu Factory, Nippon Carbide Industry Co., Inc.**** 京都大学工学部石油化学科
Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University

Table 1 Ammoxidation Reaction of Methyl-naphthalene^{a)}
 Reaction conditions; Temperature: 415°C
 Molar ratio: $\text{NH}_3/\text{M.N.}=1.5$, $\text{SO}_2/\text{M.N.}=1.3$
 $\alpha\text{-M.N.}$: α -Methylnaphthalene, $\beta\text{-M.N.}$: β -Methylnaphthalene
 $\alpha\text{-N.N.}$: α -Naphthonitrile, $\beta\text{-N.N.}$: β -Naphthonitrile
 N: Naphthalene

Run	Catalyst	Gaschromatographic Analysis of Liquid Products (%)					
		N	$\alpha\text{-M.N.}$	$\beta\text{-M.N.}$	$\alpha\text{-N.N.}$	$\beta\text{-N.N.}$	Unknown
84	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.6	29.5	21.2	28.9	16.8	2.3
88	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3(10\%)$	6.2	11.3	8.5	43.4	30.7	2.4
83	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3(13\%)\text{-NiO}(4\%)$	2.8	35.7	25.4	18.0	18.1	2.2
85	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3(13\%)\text{-CoO}(4\%)$	4.9	40.6	27.6	16.3	10.6	2.4

みられる。これはメチルナフタリン分子がトルエン分子より大きいので、添加物による触媒効果より、添加物を加えることにより活性アルミナの有効な細孔が減少される影響が大きいためと思われる。

以上のことからメチルナフタリンの場合には式(1)で表される反応が起こることが確認できた。

From the gaschromatographic identification with standard it was found that ① was a peak of benzene, ②: toluene, ③: ethylbenzene and ⑥: benzothiophene.

From the gaschromatographic and bromometric analysis ④ was identified with styrene.

The peak of benzylicyanide was expected to be observed in the position of ⑦.

Fig. 1 Typical Gaschromatogram of Reaction Products for Ethylbenzene

2.2 エチルベンゼンの反応

エチルベンゼンには市販の試薬特級品を使用した。

エチルベンゼンのアンモ酸化反応では反応式の上ではシアン化ベンジルが生成することが期待される。しかしこの予期に反してシアン化ベンジルは全くえられなかった。反応生成物をガスクロマトグラフにかけると Fig. 1 に示されるように、5個の鋭いピークと1個の小さな小さなピークがえられた。

標準物質による同定から、①: ベンゼン、②: トルエン、③

: エチルベンゼン、⑥: ベンゾチオフェン^{9),10)}であることがわかった。またガスクロマトグラフと臭素化分析とから④がスチレンであることを確認した。

すなわち試料を希酸および希アルカリで洗浄して蒸留によって精製した後、四塩化炭素を溶媒として ($\text{KBr}_3 + \text{KBr}$) で臭素化し、二重結合の定性および定量分析を行った。

試料中のスチレン量は臭素化による分析値 18.6% (3 回平均) であるのに対してガスクロマトグラフの面積からの推

定値は 18.6% となりよく一致していた。またスチレンの標準試料によるガスクロマトグラフは④に一致する結果をえた。

各種の反応条件で実験を行った結果を Table 2 に掲げる。

トルエンの反応に対して活性であった触媒はエチルベンゼンのニトリル化に対してもやはり有効であるが、これに多量のアルカリ (K_2CO_3) を加えた触媒は、トルエンの場合と同じく、ニトリルの生成に対しては活性が低い、スチレンの生成に対してはあまり大きな被毒作用はみられない。さらに極端な例として、熔融アルミナ (Alundum: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) の場合、ニトリル生成活性は非常に低い、脱水素反応に対する活性は優れている。このことは脱水素反応の方がニトリル化反応よりも起こりやすいことを示している。また、シアン化ベンジルが生成しなかったのは、これが反応条件において不安定で、かつ側鎖のメチル基よりメチレン基のほうが反応しやすいと思われる。

このアンモ酸化反応と関連のある反応として式(2),(3),(4)で表される一連の Willgerodt 反応^{9),10)}が考えられるが、これらの反応はいずれも液相であり、緩やかな反応条件で行われるため C-C 結合はおおむね保持される。

Table 2 Ammoxidation Reaction of Ethylbenzene^{a),9),10)}

B: Benzene, T: Toluene, E: Ethylbenzene, S: Styrene, BN: Benzonitrile, BT: Benzothiophene

Run	Catalyst 45 g (50 ml)	Reaction Conditions ^{a)}			Gaschromatographic Analysis of Liquid Products (%)					
		Temp.	NH_3/E	SO_2/E	B	T	E	S	BN	BT ^{b)}
4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$	395	2.0	1.5	—	—	71.7	12.2	16.1	—
5	"	410	2.5	2.0	0.2	0.6	42.0	24.0	33.3	?
64	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-NiO}$	415	2.0	1.5	0.9	1.6	46.3	29.2	22.6	?
63	" $-\text{K}_2\text{CO}_3(20\%)$	415	2.0	1.5	2.0	3.3	51.6	36.3	6.9	?
126	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$	415	0.2	1.3	1.5	1.2	41.7	37.3	10.5	1.9
164	" $-\text{K}_2\text{CO}_3(10\%)$	415	1.5	1.3	2.2	2.5	63.0	22.3	10.0	—
166	" $-\text{K}_2\text{CO}_3(20\%)$	415	1.5	1.3	2.2	1.2	76.2	18.0	2.4	—
168	" $-\text{K}_2\text{CO}_3(40\%)$	415	1.5	1.3	1.0	0.3	78.6	19.7	0.4	—
54	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3(30\%)$	415	2.0	1.5	3.0	4.9	59.8	14.3	17.8	?
174	Alundum	415	2.0	1.5	0.6	—	62.5	33.8	4.0	—

a) The feed rate of ethylbenzene was 29.1 ml/min (NTP).

b) The ? marked was not analyzed quantitatively.

また W.G. Toland⁹⁾ はこれと同様なことをアンモニア水の代りに無水アンモニアを用いて行い、式 (5) で表されるような反応が起こることを確かめた。

これらのことから考えると、適当な反応条件を選べばこのアンモ酸化反応でもシアン化ベンジルを生成する可能性はあるものと思われる。

SO_2 で脱水素反応が起こるということについてはこれまで多くの研究が発表されている^{9), 10)} が、このアンモ酸化反応の条件下でも脱水素反応が起こり、ニトリル化反応よりもむしろ起こりやすいという実験結果をえたが、これから考えるとニトリル化反応の前段階として脱水素反応がまず起こるものと思われる。すなわち式 (6), (7) の逐次的な反応でニトリルが生成するものと思われる。

2.3 スチレンの反応

エチルベンゼンのニトリル化反応では、ニトリル化反応よりも、脱水素反応が優先することが明らかとなった。ニトリル生成反応の反応経路として式 (6), (7) で表されるように、スチレンを経てニトリルが生成する過程が考えられるが、この可能性を確かめる意味で、スチレンのニトリル化反応を行った。その結果を Table 3 に掲げる。

Table 3 Ammoxidation Reaction of Styrene^{a)}

B: Benzene, T: Toluene, E: Ethylbenzene, S: Styrene, BN: Benzonitrile

Run	Catalyst 45 g (50 ml)	Reaction Conditions ^{a)}			Gaschromatographic Analysis of Liquid Products (%)				
		Temp. (°C)	NH ₃ /S	SO ₂ /S	B	T	E	S	BN
150	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	416	1.5	1.3	0.6	0.6	4.5	46.1	48.2
151	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	414	—	1.3	2.3	1.3	1.9	94.5	—
148	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}(10\%)$	418	1.5	1.3	1.6	1.3	10.3	39.6	47.3

a) The feed rate of styrene was 31.0 ml/min (NTP).

Table 4 Ammoxidation Reaction of Acetophenone

Reaction conditions; Reaction temp.: 415°C,
Contact time: 26 sec(NTP)
Molar ratio: NH₃/AP=1.5, SO₂/AP=1.3

B: Benzene, T: Toluene, E: Ethylbenzene, S: Styrene,
BN: Benzonitrile, AP: Acetophenone

Run	Catalyst	Gaschromatographic Analysis of Liquid Products (%)					
		B	T	E	S	BN	AP
171	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3(20\%)$	5.0	2.2	1.7	0.6	6.9	83.6
169	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.0	0.6	0.2	0.5	68.4	27.8
170 ^{a)}	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.6	—	—	—	—	97.4

a) This run was carried out under absence of NH₃.

ベンゾニトリルの生成と同時に、かなりの量のエチルベンゼンが生成する。ベンゾニトリルの生成量が少ない場合には、エチルベンゼンの生成量も少なくなる。このことから考えるとスチレンの水素化はH₂S_xによって行われているようである。この水素添加反応に CuO 触媒が有効に働く。

このスチレンの反応では主として式 (7) の反応が起こっている。

以上の結果から直ちに、エチルベンゼンのニトリル化反応が式 (6), (7) で表されるようにスチレンを経由して起こっているとは断言できないが、少なくともその可能性は考えられる。

2.4 アセトフェノンの反応

Willgerodt 反応では式 (2) で表されるようにアセトフェノンが多硫化アンモンで酸化されて、おおむね炭素数の同じフェニルアセトアミドを生成する^{9), 10)}。

この Willgerodt 反応と亜硫酸ガスを酸化剤とするアンモ酸化反応との類似性を確かめる意味で、アセトフェノンのアンモ酸化反応を行った。その結果を Table 4 に掲げる。

トルエンのアンモ酸化反応の場合⁹⁾と同じく K₂CO₃ を添加すると、ベンゾニトリル生成活性が低下する。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒ではかなりの量のベンゾニトリルが生成する。この場合もエチルベンゼン、スチレンの場合と同様にシアン化ベンジルは生成しなかった。

アンモニアが存在しないときはアセトフェノンは安定である。このことはアンモニアと亜硫酸ガスから活性な物質が生成することを示している。

本反応条件下では主反応として式 (8) の反応が起こることが確かめられた。

2.5 キュメンの反応

キュメンは市販試薬特級品をそのまま使用した。

反応でえられた液状生成物をガスクロマトグラフ

Column: Silicon DC 550, Carrier gas: H₂
Column temp.: 165°C.

From the gaschromatographic identification with standard it was found that ① was a peak of benzene, ②: toluene, ③: ethylbenzene, ④: cumene and ⑥: benzonitrile.

From the gaschromatographic and bromometric analysis ⑤ was identified with α -methylstyrene.

From the order of boiling point and possibility of products it was assumed that ⑦, ⑧ were a peak of CH₂=C-CN and

CH₂, respectively.

Fig. 2 Typical Gaschromatogram of Reaction Products for Cumene

Table 5 Ammoxidation Reaction of Cumene^{10), 11)}B: Benzene, T: Toluene, E: Ethylbenzene, C: Cumene, M.S: α -Methylstyrene, BN: Benzonitrile

⑦⑧: To be inferred

and respectively.

Run	Catalyst 45 g (55 ml)	Reaction Condition ^{a)}			Gaschromatographic Analysis of Liquid Products (%)							
		Temp. (°C)	NH ₃ /C	SO ₂ /C	B	T	E	C	MS	BN	⑦	⑧
204	γ -Al ₂ O ₃	330	0.3	1.0	0.6	0.7	0.3	82.9	9.4	4.4	—	—
207	"	375	1.5	1.5	0.3	1.0	1.0	50.6	16.9	26.7	3.1	—
175	"	415	2.0	1.5	—	3.1	1.2	43.9	25.4	26.9	0.5	—
176	γ -Al ₂ O ₃ -CuO(10%)	415	2.0	1.5	1.4	4.3	1.4	41.4	23.9	22.2	2.8	2.7
210	γ -Al ₂ O ₃ -WO ₃ (10%)	420	1.5	1.5	1.5	4.2	1.5	29.0	36.5	13.6	5.9	7.9
177	γ -Al ₂ O ₃ -K ₂ CO ₃ (20%)	415	2.0	1.5	1.0	2.2	1.2	74.9	17.5	3.3	—	—
194	Alundum	413	0.7	1.0	—	—	0.8	72.3	26.9	—	—	—

a) The feed rate of cumene was 25.7 ml/min (NTP).

にかけると Fig. 2 で示されるような生成物分布となった。

α -メチルスチレンの確認はガスクロマトグラフと臭素化分析を併用する方法で行った。

α -フェニルアクリロニトリルとメチルベンゾチオフェンはガスクロマトグラフの出現ピークの順序と沸点順位との関係および反応の可能性から推定した。

各種反応条件下における反応結果を Table 5 に示す。

エチルベンゼンの反応の場合と同じ傾向がみられる。すなわち、添加物のない γ -Al₂O₃ だけの方が活性が優れている。

また、 γ -Al₂O₃ に K₂CO₃ を添加すると、ベンゾニトリル生成活性が著しく低下するのに対して、脱水素生成物である α -メチルスチレンの生成活性は、さほど変化しない。さらに溶融アルミナ (Alundum) でも高い脱水素活性を示す。以上のことから、エチルベンゼンの場合と同様に、ニトリル化反応の前段階として脱水素反応が起こっていると推論される。

また ⑦ が α -フェニルアクリロニトリルであるとする、 γ -Al₂O₃-WO₃ 触媒の場合ベンゾニトリルに対して、かなりの量が生成したことになる。 α -フェニルアクリロニトリルは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})$ で表されるように、共役二重結合構造をとるために、 に、C₆H₅CH₂CN よりも構造的に安定と考えられる。これがシアン化ベンジルが生成しないにもかかわらず、かなりの量の α -フェニルアクリロニトリルが生成する理由であろう。

この反応条件下では式 (9)~(11) の反応が起こるものと思われる。

2.6 ベンズアルデヒドの反応

ニトリル化反応の反応機構として、C₆H₅CH₃ → C₆H₅CHO → C₆H₅CN の反応経路を考えることも可能である。この可能性を確かめる目的でベンズアルデヒドの反応を試みた。その実験結果を Table 6 に示す。

いずれの触媒でも反応率は非常に高い。本反応には必ずしも活性アルミナを必要としないようである。溶融アルミナ (Alundum) でも十分に高い活性がえられる。このことはエチルベンゼン、キュメンの脱水素反応に Alundum が高い活性を示したのと似ている。

Table 6 Ammoxidation Reaction of Benzaldehyde

Reaction conditions; Reaction temp.: 415°C

Contact time: 22.5 sec

Molar ratio: NH₃/BA=1.5, SO₂/BA=1.3

B: Benzene, T: Toluene, BA: Benzaldehyde

BN: Benzonitrile

Run	Catalyst	Gaschromatographic Analysis of Liquid Products (%)			
		B	T	BA	BN
221	γ -Al ₂ O ₃	8.6	—	—	91.4
222	γ -Al ₂ O ₃ -CuO	8.1	—	1.5	90.4
223	Alundum	10.0	0.5	2.8	86.6

以上のことから式 (12) の反応はトルエンの反応よりもはるかに起こりやすいことがわかる。

2.7 メチルシクロヘキサン、*n*-ヘプタンの反応

エチルベンゼン、キュメンのニトリル化反応ではニトリル化と同時に脱水素反応が併発した。しかも脱水素反応はニトリル化反応よりも容易に起こることを知った。

また, Odioso ら⁹⁾, Danforth ら¹⁰⁾は γ -Al₂O₃-Cr₂O₃, 活性炭上でパラフィンおよびナフテン炭化水素の SO₂ による脱水素反応の研究を行い、ナフテンは容易に芳香族化するのに対しパラフィンは反応しにくく、芳香族化と同時に多量のチオフェンを生成することを報告している。

このような背景に基づいてメチルシクロヘキサン、*n*-ヘプタ

Table 7 Ammoxidation Reaction of Methylcyclohexane¹⁹⁾

Reaction conditions; Reaction temp.: 415°C
 Contact time: 21.4 sec
 Molar ratio: $\text{NH}_3/\text{M}=1.5$, $\text{SO}_2/\text{M}=2.5$
 M: Methylcyclohexane, T: Toluene, BN: Benzonitrile

Run	Catalyst	Gaschromatographic Analysis of Liquid Products (%)		
		M	T	BN
145	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-CoO-K}_2\text{CO}_3(20\%)$	64.2	14.9	21.2
142	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$	29.4	15.5	53.8
144	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	32.8	16.3	50.8

Table 8 Ammoxidation Reaction of *n*-Heptane¹⁹⁾

H: *n*-Heptane, B: Benzene, T: Toluene, BN: Benzonitrile

Run	Catalyst 45 g (50 ml)	Reaction Condition ¹⁾			Gaschromatographic Analysis of Liquid Products (%)			
		Temp. (°C)	NH_3/H	SO_2/H	H	B	T	BN
238	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3(10\%)$	450	2.0	1.5	68.8	6.1	16.6	2.3
242	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3(10\%)$	450	2.0	1.5	82.0	2.5	9.6	3.6
247	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	480	4.0	4.0	64.7	6.5	11.4	15.1

a) The feed rate of *n*-heptane was 24.0 ml/min (NTP).

ンの反応を試みた。それらの実験結果を Table 7, 8 に示した。

メチルシクロヘキサンの反応では Table 7 に見るように、トルエン、ベンゾニトリル以外の生成物は殆んどなく、物質収支もよい一致がえられた。また触媒活性の序列もトルエンの場合と一致している。すなわち $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CuO} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3(20\%)$ 、これはこのアンモ酸化反応条件下において、メチルシクロヘキサンのトルエンへの転化が容易に起こり、続いてトルエンのアンモ酸化反応が起こるものと思われる。

n-ヘプタンの反応はメチルシクロヘキサンの場合より反応率が低い。これは Danforth¹⁾, Odioso²⁾ らが述べているように、*n*-ヘプタンの芳香族化が起こりにくく、チオフェン生成等の複雑な副反応を伴うためと思われる。

またこの反応では触媒活性の低下が著しいが、これは Table 8 において、炭素数の少ないベンゼンの生成量が多いことから明らかのように、複雑な副反応によって生成した炭素質および硫黄を含む物質が触媒表面に沈積することによって起こるものと思われる。

3 総 括

トルエン以外の各種有機化合物について、 SO_2 を酸化剤とするアンモ酸化反応を試みた。その結果によると、ベンゼン核、ナフタリン核等、一般に安定な芳香族核についたメチル基は容易にニトリル化されて安定な芳香族ニトリルを与えるが炭素数2以上のアルキル基、アルケニル基等の場合には生成すべきニトリルが比較的安定であるため、この反応条件下では、C-C 結合の切断が起こり、炭素数の少ない安定なベンゾニトリルがえられると共に、脱水素生成物であるスチレンとか、 α -メチルスチレンとかを同時に生成することが明らかとなった。

また、メチルシクロヘキサンからはトルエンとベンゾニトリル、*n*-ヘプタンからはベンゼン、トルエンとベンゾニトリルがえられる。ニトリル化反応には $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒が必要であり、溶融アルミナ (Alundum) では活性を示さないのに対して、脱水素反応では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は勿論のこと、溶融アルミナ (Alundum) でも十分に高い活性を示すことから考えると、脱水素反応はニトリル化反応よりも起こりやすく、ニトリル化反応の前段階として脱水素反応が起こっていることが推論できる。

ニトリル化反応に対する反応性は分子、特に置換基の大きさに関係するようであり、置換基が小さいものほど反応性が優れている。つまりトルエンが最も優れている。トルエンの反応で

は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 等を添加することにより優れた助触媒効果がみられるが、トルエン以外の化合物の反応では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に他の金属酸化物を添加するとかえって活性が低下する傾向がみえる。これは触媒表面が添加物で覆われて細孔が小さくなるために、大きな置換基をもつ分子が細孔内部にまで拡散しにくくなることによって活性が低下するものと思われる。すなわち触媒活性

の主体は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、添加される V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 , CuO 等はニトリル化反応過程において、二次的に作用していることを意味している。

以上のことからメチルシクロヘキサンの場合にはまず脱水素によってすみやかにトルエンが生成し、引き続いてニトリル化反応が起こる。このために触媒活性の序列もトルエンのそれと同じになっているものと推論した。

ベンズアルデヒドの反応は脱水素反応の場合と同様に溶融アルミナ (Alundum) でも高い活性が得られた。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、多大の御援助をいただきました日本カーバイド工業株式会社と実験の一部に協力していただいた本田宏氏 (現菱日(株)) に深く感謝の意を表する。

(昭和38年4月日本化学会第16年会(1W05)および昭和39年11月触媒討論会、触媒、8, 376 (1964) にて講演。)

文 献

- 1) 小林, 寺西, 多羅間, 石油誌, 17, (3), 246 (1974).
- 2) 多羅間, 寺西, 小林ら, 日特公 昭 39-23,565; 日特 443,467 (1964).
- 3) Odioso, R.C., Parker, D.H., Zabor, R.C., *Ind. Eng. Chem.*, 51, 921 (1953).
- 4) Adams, C.R., *J. Catalysis*, 11, 96 (1968).
- 5) Carmack, M., Spielman, M.A., "Organic Reactions", Vol. III (1964) John Wiley & Son Inc., New York.
- 6) Naylor, M.A., Anderson, A.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5392 (1953).
- 7) Danforth, J.D., Bender, M.J., *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1701 (1954).
- 8) Toland, W.G., *J. Org. Chem.*, 27, 869 (1967).
- 9) 多羅間, 小林ら, 日特公 昭 40-17,371; 日特 463,828.
- 10) 多羅間, 小林ら, 触媒, 8, 376 (1964).
- 11) 多羅間, 小林ら, 日特公 昭 40-23,008; 日特 469,317.
- 12) 多羅間, 小林ら, 日特公 昭 40-17,370; 日特 465,990.
- 13) 多羅間, 小林ら, 日特公 昭 41-9,414; 日特 484,620.