プソイドクメンの液相空気酸化 (第2報)

コバルト-メチルエチルケトン触媒による メチルフタル酸類の製造

藤井 健史^{*1)}, 迫田紘一郎^{*1)}, 山下源太郎^{*1)}, 栗原 修^{*2)}

メチルフタル酸 (MPA) の製造を目的とし、コバルト塩とメチルエチルケトン (MEK) を触媒として、プソイドクメン (PC) の酸化を行った。反応速度式は、 $r_{\text{MEK}} = -k_{\text{M}}'[\text{MEK}][\text{Co}]$, $r_{\text{PC}} = -k_1'[\text{PC}][\text{Co}]^{1.5}$, ジメチル安息香酸 (DBA) については、 $r_{\text{DBA}} = -k_2'[\text{DBA}][\text{Co}][\text{MEK}]^{0.5}$ と表される。DBA および MEK の反応は PC の共存によって抑制され、 k_2' および k_{M}' は小さくなる。

生成 MPA あたりの MEK の消失量は、 $[\text{MEK}]^{0.5} \times [\text{DBA}]$ に比例する。MEK の添加により DBA の酸化過程が促進されることがわかった。

1. 緒 言

有機酸溶媒中コバルト触媒を用いるアルキルベンゼンの空気酸化の際にメチルエチルケトンを添加すると酸化が促進されることが知られており^{1), 2)}, とくにパラキシレンの酸化については数多くの研究がなされている^{3)~8)}。

ところがプソイドクメン (以下、PC と略記) をコバルト-メチルエチルケトン (以下、MEK と略記) 系触媒で酸化した研究は、わずか1例にすぎず⁹⁾, その詳細は不明である。われわれは PC を酢酸溶媒中にて多量のコバルト塩を触媒として空気酸化することによってメチルフタル酸類 (以下、MPA と略記) を収率よく製造する方法を見出したが¹⁰⁾, 本報では酢酸溶媒中コバルト触媒を用いる PC の空気酸化による MPA の製造反応におよぼす MEK の効果について主として反応速度の面から検討した結果 (知見) を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

PC は前報¹⁰⁾と同様に処理し、精留したものを用いた。酢酸 (以下、AcOH と略記) は市販一級品を精留して用いた。MEK は市販品を炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水してから精留したものを用いた。ジメチル安息香酸類 (以下、DBA と略記) は PC を空気酸化して合成したものを減圧蒸留と水-エタノールを溶媒とする再結晶とをくり返して精製し使用した。異性体の含有率は、3,4-DBA : 39.8%, 2,4-DBA : 42.4%, 2,5-DBA : 17.4% であった。

2.2 反応装置および操作

回分式反応は前報¹⁰⁾と同じチタン製内容積 500 ml の耐圧容器を用い、反応圧力は 10 kg/cm²・G として前報¹⁰⁾と同様に操作した。

連続反応の実験には前報¹⁰⁾と同じ反応装置を用いたが、反応容器のみは内容積 2,000 ml の小型気泡塔とした。反応圧力を

10 kg/cm²・G, 反応温度を 120°C とし、前報¹⁰⁾と同じ操作方法により実験を行った。

2.3 分 析

反応物の処理と定量は前報¹⁰⁾のとおり行った。

排出ガスに同伴する MEK は、排出ガスを 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン水溶液を入れた吸収管に導き、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (沈でん) として定量した。また反応液中に残存する MEK は、反応混合物をろ別し、ろ液部分に一定の水を加えてから蒸留し、100°C 以下の溜分を分けとり、これに 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの水溶液を加えて生成する沈でん量より定量した。

3. 実験結果と考察

3.1 反応条件の探索

回分式反応により、MPA の生成におよぼす反応温度、コバルト触媒量、MEK 添加量の影響をしらべた。反応温度を 90°C から順次高くしてゆくとパラキシレンの酸化の場合¹⁾とは異なり、MPA の生成速度は増加する。また誘導期は短くなり、MPA の到達収率は若干低くなる (Fig. 1)。反応温度を 130°C とすると反応液の色は暗紅色となり再現性が悪くなる。

MEK の添加量の影響を Fig. 2 に、コバルト触媒使用量の影響を Fig. 3 に示したが、MEK 量の多い方が、また触媒量の多い方が MPA 生成速度は増加する。水分の影響を Fig. 4 に示した。溶媒中の水分率が 3% 程度までの範囲では、MPA の収率にほとんど変化はないが、それ以上では水分率の増加に伴い MPA の収率は低下しており、コバルト-MEK 触媒による PC の酸化には水の共存が有利という A. E. Ardis らの結果⁹⁾と異なっている。

以上の回分式反応では、MEK は反応の進行に伴い消費され、また同時に排出ガスにも若干同伴されて消失しており、触媒組成すなわち触媒活性が反応の進行と共に変化し、低下しているのではないと思われる。反応混合物中には、酸素吸収がほぼ終了した時点でもなお 21~33% の DBA, 5~9% のアルデヒド類が残存している。定量的な触媒活性の把握のため、連続式の反応により反応の定常状態の解析を行った。

昭和 56 年 8 月 27 日受理

*1) 帝人株式会社 (100 東京都千代田区内幸町 2-1-1)

*2) 帝人化成株式会社 (105 東京都港区西新橋 1-6-21)

Composition : PC 30 g, MEK 30 g, Co-A 9 g, AcOH 240 g

Fig. 1 Effect of Reaction Temperature on Yield of MPA

Composition : PC 30 g, Co-A 9 g, AcOH 240 g, Reaction temperature : 120°C

Fig. 2 Effect of Amount of MEK on Yield of MPA

Composition : PC 30 g, MEK 9 g, AcOH 240 g, Reaction temperature : 120°C

Fig. 3 Effect of Amount of Co-A on Yield of MPA and TMA (Trimellitic Acid)

Composition : PC 15 g, DBA 18 g, MEK 7.2 g, Co-A 5.3 g, AcOH+H₂O 120 g
Reaction temperature : 120°C

Fig. 4 Effect of Water Content in Solvent on Yield of MPA

3.2 連続式反応による速度解析

3.2.1 MEK の反応

酢酸溶媒中コバルト触媒による MEK の酸化速度は、MEK 濃度について 1 次^{1),4)}、コバルト濃度についても 1 次⁴⁾といわれている。PC の酸化の場合における MEK の酸化速度に関しても同様の関係が成立つと仮定すると、反応器は完全かく拌槽とみなせるから次の式が成立つ。

$$r_{\text{MEK}} = ([\text{MEK}]_0 - [\text{MEK}]) / \tau$$

$$= -k_M' [\text{MEK}] [\text{Co}] \quad (1)$$

r_{MEK} : MEK の反応速度 (M/hr)

$[\text{MEK}]_0$: MEK の入口濃度 (M)

$[\text{MEK}]$: MEK の出口濃度 = MEK の定常濃度 (M)

k_M' : 見かけの MEK の速度定数 ($\text{M}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$)

τ : 滞留時間 (hr)

$r_{\text{MEK}}/[\text{Co}]$ を $[\text{MEK}]$ に対してプロットするとほぼ直線関係が得られ (Fig. 5), MEK の酸化速度は Eq. (1) に従うことがわかった。直線のこう配より $k_M' = 4.1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ が得られた。同様に、DBA を酸化した場合の MEK の酸化速度を整理すると、PC の酸化の場合と同様な直線関係 (Fig. 5) をなすが、明らかにこう配が異なる。直線のこう配より $k_M' = 8.5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ が得られた。さらに、PC と DBA の混合物を酸化した結果を同様に整理して Fig. 6 に示した。DBA/PC=1/1 および 0.75/1 の場合のいずれもほぼ同一の直線関係があり、 k_M' は $6.3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ となり、PC, DBA おのおのを単独に酸化した場合の中間の値となった。

これらより、MEK の酸化速度は共存する物質の被酸化性によって異なり、難酸化性の物質が共存すると MEK はすみやかに酸化され、易酸化性の物質が共存すると酸化速度がおそくなることがわかった。

易酸化性物質が共存する場合は、易酸化性物質への連鎖移動が行われ、MEK の酸化連鎖が短くなるためではないかと思われる。MEK を単独に酸化するよりもパラキシレンを共存させ

Fig. 5 Dependence of Reaction Rate of MEK on Concentration of MEK and Co-A in the Oxidation of PC and DBA

Feed concentration of reactant : 0.1 mol/mol-AcOH
 ○ : PC/DBA 1/1, ● : PC/DBA 1/0.75 (mol/mol)
 Fig. 6 Dependence of Reaction Rate of MEK on Concentration of MEK and Co-A in the Oxidation of PC and DBA Mixture

て酸化の方が酸化速度ははるかにおそくなるという報告¹⁾からも類推できる。

3.2.2 PC の酸化

コバルト塩のみを触媒に用いた場合の PC の酸化速度は PC 濃度に 1 次、コバルト濃度に 0.5 次であった¹⁰⁾。パラキシレンの酸化の場合には MEK を添加しても、MEK はパラキシレンの酸化速度に関与しないといわれている⁴⁾。PC の酸化速度が PC 濃度に 1 次、コバルト濃度に n 次と仮定すると、PC の酸化速度式は次のごとく表せる。

$$r_{PC} = ([PC]_0 - [PC]) / \tau = -k_1' [PC] [Co]^n$$

$r_{PC}/[Co]$ の対数を $[Co]$ の対数に対してプロットすると、Fig. 7 のごとく、MEK の濃度の多少に関係なく、直線関係が得られた。次に PC の 1/2 モルを DBA に置きかえて酸化を行い、 $r_{PC}/[PC]$ を $[PC]$ に対して先の場合と同様にプロットしたが、DBA を使用しなかった場合と全く同一の直線関係 (Fig. 7) が得られ、PC の酸化速度は共存の DBA の影響を受けないことがわかった。Fig. 7 の直線のこう配から $n=1.5$

Feed Concentration of Reactant : 0.1 mol/mol-AcOH
 Reactant ○ : PC, △ : A part of PC is replaced by DBA

Fig. 7 Dependence of Oxidation Rate of PC on Concentration of PC and Co-A

が得られ、PC の酸化速度式は、パラキシレンの酸化の場合⁴⁾と同様に MEK 濃度に関係なく、次式のごとく表される。

$$r_{PC} = -k_1' [PC] [Co]^{1.5} \quad (2)$$

MEK の濃度は PC の酸化速度に直接関与はしないが、MEK を添加しない場合と比べて、コバルト濃度の関与が変わっており、MEK はこの反応の活性種を作る律速段階ではない段階で関与しているものと思われる。120°C, 10 kg/cm²·G の条件下では、 k_1' は 104 hr⁻¹·M^{-1.5} であった。

3.2.3 DBA の酸化

PC の酸化は PC→DBA→MPA と逐次反応に進むと考えてよい¹⁰⁾ので、PC→DBA の中間体の定常濃度を無視すると、PC の酸化を行う際の DBA の酸化速度 r_{DBA} は、みかけの DBA の濃度変化速度を r'_{DBA} とすると次のように表せる。

$$\begin{aligned} r'_{DBA} &= r_{DBA} - r_{PC} \\ r_{DBA} &= r'_{DBA} + r_{PC} = ([DBA]_0 - [DBA]) / \tau \\ &\quad + ([PC]_0 + [PC]) / \tau \end{aligned}$$

PC を出発物質とする場合、 $[DBA]_0 = 0$ だから $r_{DBA} = r_{PC} - [DBA] / \tau$ となる。実験結果より r_{DBA} を算出し、MEK 濃度の反応速度に対する影響を 0.5 次と仮定して $r_{DBA}/([DBA][MEK]^{0.5})$ を $[Co]$ に対してプロットすると直線関係が成立する (Fig. 8)。このことより DBA の酸化速度は次のごとく表せる。

$$r_{DBA} = -k_2' [DBA] [Co] [MEK]^{0.5} \quad (3)$$

Fig. 8 の直線のこう配より $k_2' = 4.2 \text{ M}^{-1.5} \cdot \text{hr}^{-1}$ が得られた。

DBA は PC と被酸化性が異なることを考慮し、PC の影響を除くため DBA のみの酸化を行い、その結果を PC を酸化した場合と同様に整理すると、直線関係 (Fig. 9) が得られ、この場合も DBA の酸化速度は、Eq. (3) に従うことがわかったが、 k_2' は $8.4 \text{ M}^{-1.5} \cdot \text{hr}^{-1}$ と PC を酸化した場合の 2 倍の値が得られた。さらに PC と DBA の 1 対 1 (モル比) の混合物を酸化した場合も同様な関係 (Fig. 9) が得られたが、 k_2'

Feed concentration of PC : 0.1 mol/mol-AcOH

Fig. 8 Dependence of Oxidation Rate of DBA on Concentration of DBA, MEK and Co-A in the Oxidation of PC

Feed concentration of reactant

- : DBA 0.1 mol/mol-AcOH
- △ : DBA 0.05 + PC 0.05 mol/mol-AcOH
- : DBA 0.05 mol/mol-AcOH
- ▲ : DBA 0.025 × PC 0.025 mol/mol-AcOH

Fig. 9 Dependence of Oxidation Rate of DBA on Concentration of DBA, MEK and Co-A in the Oxidation of DBA and of Mixture of DBA and PC

の値は $5.6 \text{ M}^{-1.5} \cdot \text{hr}^{-1}$ となり、PC, DBA をおのおの単独に酸化した場合のはほぼ中間の値となった。このように PC の有無にかかわらず DBA は同一の速度式に従って酸化されるが、PC の共存により速度定数は大きく影響を受け、PC によって DBA の酸化が抑制されることが明らかとなった。

r_{PC} と r_{DBA} を比較すると、 $r_{\text{PC}}/r_{\text{DBA}}$ の値は用いたコバルト、MEK の濃度により変動するが、この研究の条件においては $5 \sim 9$ となり、PC は DBA よりも非常に反応性に富んでいることがわかった。従って DBA の酸化に際し、PC が共存すると易酸化性の PC への連鎖移動が行われて、DBA の酸化連鎖が短くなり、酸化速度が低下するものと推定される。一方、易酸化性の PC の酸化では難酸化性の DBA が共存しても DBA への連鎖移動はおこらず、酸化速度は影響を受けない。

また被酸化物の仕込み濃度を $1/2$ とすると、DBA の酸化の場合、PC の酸化の場合のいずれの場合でも、 k_2' は約 2 倍と

なる。 k_1' に関してはこのような現象は認められていない。さらにコバルト濃度が高く MEK の仕込み濃度が高い等の極端な触媒条件では、速度が Eq. (3) から大きくはずれることがあり、Eq. (3) の成立は限られた範囲にとどまるようである。

MPA の酸化速度、すなわちトリメット酸の生成速度に関しては、MEK 濃度、コバルト濃度との間に明りょうな関係を得ることはできなかった。MPA は DBA に比して難酸化性と推測されるから、PC, DBA 等多量に存在する易酸化性物質、副生物等の影響を受けやすいと思われること、今回の実験ではトリメット酸への転化率が低かったことから、MPA の酸化に関しては正確な結果を得ることは困難であり、別途検討が必要である¹¹⁾。

3.3 MEK の消失量と MPA の生成量

MPA 製造の経済的見地からは MEK の消失量 (JMEK と略記) は重要な意味を持つ。DBA の消失量を MPA の生成量に等しいとみなすと、生成 MPA 1 モルあたりの JMEK (モル) は、Eq. (1) と Eq. (3) より、次のごとく表される。

$$\frac{J_{\text{MEK}}}{\{ \text{MPA} \}} = \frac{d[\text{MEK}]/dt}{\{ d[\text{DBA}]/dt \}} = \frac{r_{\text{MEK}}}{r_{\text{DBA}}} = \frac{k_M'}{k_2'} \cdot \frac{[\text{MEK}]^{0.5}}{[\text{DBA}]} \quad (4)$$

$$k_M'/k_2' \cong 1$$

一方、実験結果より生成 MPA 量あたりの MEK の消失量を算出し、 $[\text{MEK}]^{0.5}/[\text{DBA}]$ に対してプロットすると Fig. 10 が得られた。いくぶんはずれる点も存在するがほぼ直線関係をなしており、Eq. (4) が成立することが確かめられた。従来、生成する芳香族ジカルボン酸に対する MEK の消費量に関しては、パラキシレンの酸化の際にはモル比で 0.1 という報告がある⁴⁾。他に特許の実施例では $0.4 \sim 0.7$ ²⁾ と多く、これを少なくするための提案が出されている^{6), 7)}。PC の酸化では使用した MEK の $10 \sim 20\%$ が消費するとされていた⁹⁾ が、いずれの場合にも、MEK の使用濃度、消費量と目的とする芳香族ジカルボン酸の生成量との関係は明らかにされていなかった。本報告ではこれらの関係を、Eq. (4) のごとく定量的に明らかにする

Starting material × : PC, ● : DBA

Fig. 10 Relationship between Mole Ratio of MEK Consumed to MPA Produced and Concentration of MEK and DBA

ことに成功し、MPA 製造条件決定のための重要な因子を把握することが出来た。

3.4 触媒条件

MEK 添加による触媒活性の変化を速度式（反応温度：120 °C）から比較すると、PC の酸化では

$$r_{PC} = 15.4[PC][Co]^{0.5} \text{ (MEK 無添加)}^{10)}$$

$$r_{PC} = 104[PC][Co]^{1.5} \text{ (MEK 添加)}$$

MEK の影響は速度式には入っていないが、コバルトの次数が異なっている。コバルトの濃度 0.15 M で両者はほぼ等しく、それ以上の濃度では MEK 添加の方が速くなる。DBA の酸化では

$$r_{DBA} = 1.74[DBA][Co]^{1.1} \text{ (MEK 無添加)}^{10)}$$

$$r_{DBA} = 4.2[DBA][Co][MEK]^{0.5} \text{ (MEK 添加)}$$

いまコバルト濃度 0.05 ~ 0.15 M の場合に、MEK 濃度を 0.3 M あるいは 0.5 M とすると、 r_{DBA} は MEK 無添加の場合の 1.7 および 2.2 倍となる。この条件下では、 $k_1 = 104[Co]^{1.5}$ は $k_2 = 4.2[Co][MEK]^{0.5}$ の 10~15 倍となり、DBA の酸化が律速段階となる。

一方 MEK の消費量は、Eq. (4) のとおり MEK 濃度の 0.5 乗に比例し、DBA 濃度に逆比例するので、MEK を過大に使用することは、MEK の消費量および過剰の MEK の回収再使用量の増大により経済的負担が大きくなる。

MPA を製造するための触媒条件としては、従来のパラキシレンの酸化の工業化についての検討^{2),4)~7)}を基礎とし、上記の反応速度式の比較検討および MEK の消費量に関する検討の結果を勘案し、コバルト濃度は 0.1 M 前後とし、MEK 濃度を 0.3~0.5 M とするのが実用的である。MPA の生成速度の増加は、MEK の濃度を増加させ、律速段階である r_{DBA} を増大させることによって達成されるが、最終的には MEK の消費、回収、反応装置規模等全製造システムの経済的最適点を求めることによって決定される。

4. ま と め

(1) 酢酸溶媒中コバルト-MEK 系触媒による PC の酸化を、反応温度 120 °C、反応圧力 10 kg/cm²・G にて連続に行い、次の速度式を得た。

$$r_{PC} = -k_1'[PC][Co]^{1.5} \quad k_1' = 104 \text{ M}^{-1.5} \cdot \text{hr}^{-1}$$

$$r_{DBA} = -k_2'[DBA][Co][MEK]^{0.5}$$

$$r_{MEK} = -k_M'[MEK][Co]$$

(2) PC は DBA および MEK の酸化を抑制する。

$$\text{DBA 酸化: } k_2' = 8.4 \text{ M}^{-1.5} \cdot \text{hr}^{-1}, \quad k_M' = 8.5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$$

$$\text{PC 酸化: } k_2' = 4.2 \text{ M}^{-1.5} \cdot \text{hr}^{-1}, \quad k_M' = 4.1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$$

その影響は DBA, MEK の場合ともほぼ同程度であり、易酸化性の PC への連鎖移動のためと思われる。

(3) 生成する MPA あたりの消失 MEK 量は反応中の MEK 濃度に依存して増大する。

$$J_{MEK}/MPA \text{ (モル比)} = [MEK]^{0.5}[DBA]^{-1}$$

(4) MEK の添加により触媒活性は増大する。実用のコバルト濃度 (0.05~0.15 M) では、律速段階である DBA の酸化の速度は MEK の添加 (0.3~0.5 M) により 2 倍程度に促進され、MPA の生成速度が増大する。

本研究は帝人株式会社生産技術研究所第三研究室で行われたものであり、実験に協力頂いた第三研究室の方々、および本研究の発表を許可された帝人株式会社に対して感謝の意を表明する。

References

- 1) Brill, W. F., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, (10), 837 (1960).
- 2) U. S. 2,853,514.
- 3) Yamashita, J., Kurashima, K., Tobita, M., Hashimoto, H., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **67**, (8), 1153 (1964).
- 4) Kamiya, Y., Ohsu, M., Ohta, N., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **71**, (7), 999 (1968).
- 5) U. S. 3,036,122.
- 6) Japan. 70 2374.
- 7) Japan. 71 27177.
- 8) Bryant, H. S., Duval, C. A., McMakin, L. E., Savoca, J. I., *Chem. Eng. Progr.*, **67**, (9), 69 (1971).
- 9) U. S. 3,008,983.
- 10) Fujii, T., Tomita, H., Yamashita, G., Kurihara, O., *J. Japan Petrol. Inst.*, **24**, (6), 371 (1981).
- 11) Fujii, T., Saiki, N., Yamashita, G., Kurihara, O., *J. Japan Petrol. Inst.*, **25**, (3), 168 (1982).

Summary

Liquid Phase Autoxidation of Pseudocumene (Part 2) Production of Methylphthalic Acids with Cobalt Acetate and Methyl Ethyl Ketone

Takeshi FUJII*¹⁾, Kōichirō SAKOTA*¹⁾, Gentarō YAMASHITA*¹⁾
and Osamu KURIHARA*²⁾

Autoxidation of pseudocumene (PC) with cobalt acetate and methyl ethyl ketone (MEK) under pressure was studied for production of methylphthalic acids (MPA). The induction period become shorter and the production of MPA become more rapid as the reaction temperature increased from 90°C to 120°C (**Fig. 1**).

Kinetic studies were made using a continuous reaction apparatus at 120°C under 10 kg/cm²·G. The rate of disappearance of MEK as an oxidation promoter could be expressed as follows:

$$r_{\text{MEK}} = d[\text{MEK}]/dt = -k_M'[\text{MEK}][\text{Co}] \quad (1)$$

The values of k_M' changed in accordance with the starting material of oxidation: 4.1 M⁻¹·hr⁻¹ for PC, 8.5 M⁻¹·hr⁻¹ for dimethyl benzoic acids (DBA) and 6.3 M⁻¹·hr⁻¹ for mixtures of PC and DBA (**Figs. 5, 6**). The disappearance of MEK is retarded by the presence of PC.

The rate of oxidation of PC is not affected by the concentration of MEK and it could be expressed as follows: $r_{\text{PC}} = -104[\text{PC}][\text{Co}]^{1.5}$ (**Fig. 7**)

The rate of oxidation of DBA, that is the rate of production of MPA, could be expressed as follows:

$$r_{\text{DBA}} = d[\text{DBA}]/dt = -k_2'[\text{DBA}][\text{MEK}]^{0.5}[\text{Co}] \quad (3)$$

The values of k_2' changed with the starting material of oxidation: 4.2 M^{-1.5}·hr⁻¹ for PC, 8.5 M^{-1.5}·hr⁻¹ for DBA and 5.6 M^{-1.5}·hr⁻¹ for mixtures of PC and DBA (**Figs. 8, 9**). Thus, the oxidation of DBA is retarded by the presence of PC.

The mol ratio of MEK consumed in the reaction to MPA produced is expressed from Eqs. (1), (3) as follows:

$$\Delta \text{MEK}/\text{MPA} = k_M'/k_2' \times [\text{MEK}]^{0.5}/[\text{DBA}]$$

$$k_M'/k_2' \cong 1$$

This relationship coincides with the experimental results (**Fig. 10**). Addition of MEK was found to accelerate the oxidation step of DBA to MPA in the total oxidation of PC to MPA. For practical purposes, the addition of MEK in the concentration range from 0.3 M to 0.5 M increased more than twice the apparent activity of the Co catalyst.

*¹⁾ Teijin Ltd. (2-1-1, Uchisaiwai-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 100)

*²⁾ Teijin Chemicals Ltd. (1-6-21, Nishi-shinbashi, Minato-ku, Tokyo 105)

Keywords

Autoxidation, Cobalt catalyst, Methyl ethyl ketone, Methylphthalic acid, Promoter Pseudocumene