- 2) 285°C における空気処理による触媒成分の化合形態の規制
 - 3) 後半原料ガス (還元気流中) 処理による安定化
- などによってもたらされたものと思われる。

4 結 言

アクロレインは $\text{MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 8 : 1 : 0.1 \sim 0.4$ 触媒を用いた気相酸化によって、容易にかつ高収率でアクリル酸に酸化することができる。

アクロレインからアクリル酸が容易にえられることは、2 段 1 工程酸化法によってプロピレンから直接アクリル酸が製造しうることを示すものである。著者らは引続き本方法を工業化法として確立するために検討を行なっている。

終りにのぞみ、本研究を実施するにあたり終始ご懇切なご指導

ご鞭撻を賜わった当所柳田正也主任研究員に深謝する。なおこの研究は東京理科大学から派遣された卒業論文研究生、田口欽也、藤沢孝年、渡辺亮夫、友田礼郎、増井 武、田村 守、丸山正晴、早川紀男、中村邦男の諸君によって数年にわたって行なわれたもので、その一部は阿部義道、徳丸紹子、山本紗庸子の諸君の協力を得た。記して謝意を表したい。また分析その他で種々ご協力を頂いた一つ橋大学北原三郎教授、当所本間春雄技師、同じく栗原昭夫研究技術員に感謝する。

なお本研究を進めるにあたり、電気化学工業株式会社、東亜合成化学工業株式会社、旭化成工業株式会社から研究費その他種々ご便宜を頂いた。厚く御礼申し上げる。

(昭和 40 年 3 月 31 日 日本化学会第 18 年会講演, 昭和

41 年 4 月 2 日 日本化学会第 19 年会講演)

トルエンの液相空気酸化における各種金属塩触媒の異常濃度効果^{*1,2}

(昭和 41 年 9 月 10 日 受理)

加 々 美 兼 吉^{*3}

トルエンの液相空気酸化における各種金属塩触媒 (ナフテン酸のコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、銅塩、オレイン酸、リノール酸、カプリン酸のコバルト、マンガン、ニッケル塩およびそれらの 2 種混合触媒) の異常濃度効果を調べた。

異常濃度効果は単独触媒、混合触媒のいずれの場合にも認められた。コバルト塩では酸基に関係なく濃度約 50 (金属 g 原子/mol・トルエン) $\times 10^{-5}$ 以上の場合に、マンガンのナフテン酸、カプリン酸塩では濃度約 100 以上、オレイン酸、リノール酸塩では濃度約 50 以上のときに、ナフテン酸のニッケル塩、銅塩では濃度約 5 以上の場合に現われた。2 種混合触媒 (含有金属の原子比にて 1:1) では単独触媒のときよりも一般に濃度の低いところから異常濃度効果が現われたが、活性には相乗効果が認められなかった。

トルエン酸化の場合はある濃度以上の触媒を使用すると、最適濃度の場合よりも酸化反応が早く停止するようになり、この点は、*p*-キシレンの酸化の場合と異なる点である (ただしさらに濃度を増大すると酸化がまったく起こらなくなる点は *p*-キシレンの酸化の場合と同じである)。

異常濃度効果により酸化の途中で酸化が停止した反応液をトルエンを追加して異常濃度効果のない濃度まで希釈して酸化したときは最初からその濃度で酸化する場合よりも誘導期がやや長くなるが、誘導期後は始めからその濃度で酸化したときと同様の速度で酸化反応が進行する。また異常濃度効果により始めからまったく酸化が進行しないものについて酸化実験と同一操作 (処理) を行なった反応液をトルエンで異常濃度効果のない濃度まで希釈した場合も、上と同様の傾向が認められた。

1 緒 言

トルエンの液相空気酸化については安息香酸製造の研究¹⁾ および PB レポート²⁾ などはあるが、しかしトルエンの酸化に用いる金属塩触媒の濃度と活性の関係を調べた報文は見当たらない。著者はこれまでに *p*-キシレンの液相酸化について金属塩触媒の濃度と活性の関係を調べ金属塩触媒の異常濃度効果 (ある限界濃度以上の触媒を用いたときに現われる酸化活性に対する負の効果) を見出して報告した³⁾。今回はトルエンの液相空気酸化における金属塩触媒の濃度と活性の関係を調べたところ、トルエンの酸化に

においても *p*-キシレンの酸化と同様に異常濃度効果のあることを見出したので報告する。

2 実 験

2.1 反応器

反応器は内容 200 ml のステンレス鋼製電磁誘導回転カキマゼ式オートクレーブであり、ガス出口には還流冷却器 (氷水冷却) がつけられている。付属品として圧力調節器、温度調節器、湿式ガスメーターなどをそなえている。

2.2 トルエン

トルエンは試薬特級品を硫酸で着色しなくなるまで洗浄し、精留 (bp 110~111°C) したものをを用いた。

2.3 空 気

空気はポンペ詰めのものをそのまま用いた。

2.4 触 媒

金属塩触媒の製法は第 1, 3 報のとおりである。ナフテン酸金属塩中の金属の含有量は Co-2: 9.30%, Co-6: 10.2%, Mn-1: 8.88%, Mn-5: 9.05%, Ni: 10.1%, Cu: 8.5%, Cr: 10.1%

*1 本報を「金属塩触媒による炭化水素の液相酸化 (第 4 報)」とする。前報は工化, 70, 166 (1967)。

*2 Kanekichi KAGAMI 工業技術院東京工業試験所: 渋谷区本町 1 丁目。

1) 太田, 手塚, 工化, 59, 71 (1956)。

2) P. B. Reports, 96550, 4920, 564; P. B. Reports, (BIOS) 1786, 666。

3) 加々美, 有機合成化学, 20, 282 (1962); 工化, 67, 162 (1967); 工化, 67, 166 (1967)。

である。オレイン酸金属塩では Co : 9.20%, Mn : 8.07%, Ni : 7.35%, リノール酸金属塩では Co : 8.03%, Mn : 8.60%, Ni : 7.72%, カプリン酸金属塩では Co : 12.7%, Mn : 12.8% である。

2.5 実験条件および操作

各実験とも、トルエンの使用量は 0.7 mol, 触媒は (3~1000 g 金属原子/mol・トルエン) $\times 10^{-5}$, かきまぜは 700~900 rpm。空気の流入量は 30 l/hr, 反応温度は 178°C, 反応圧はゲージ圧で 10 atm, 反応時間はただし書のない限り 4 時間である。操作は所要量の触媒をトルエンに溶解させてからオートクレーブ中に密封する。ただしナフテン酸コバルトの濃度 500, 1000 およびクロムのときは大部分の触媒をオートクレーブ中に入れ, 残りの少量の触媒をトルエンに溶解してオートクレーブ中に密封した。つぎに圧縮空気により 5 atm とする。つぎに加熱し約 30 分で反応温度まで温度を上げる。反応温度に達したならばかきまぜを開始し, 空気を流し反応開始とする。

2.6 生成物の分析

生成物中の安息香酸, 中性酸化物, 未反応トルエンはつぎのようにして求めた。

生成物	抽出	10% Na_2CO_3	水層	10% H_2SO_4	中和	結晶物	A			
							油層	脱水, 蒸留	105~160°C	C
									160°C 以上	D

A : 水洗, 乾燥して安息香酸とした。

B : 塩析, エーテル抽出して A に加えた。

C : 大部分は 108~111°C で留出したのでそのまま未反応トルエンとした。

D : この留分は主としてベンズアルデヒドおよびベンジルアルコールであり, その他少量の低重合体, 使用した触媒などを含む。この留分についてはすでに太田らにより検討されているのでここでは使用した触媒を差引いて残りを生成した中性酸化物とした。

2.7 酸素の吸収

酸素の吸収は排出ガス中の二酸化炭素, 酸素の分析から求めた (ガス分析はヘンペルの吸収法によった)。

2.8 酸化活性

本実験における誘導期は触媒の濃度に関係なく, ほぼ一定していること (後述図 11, 12, 14 参照) を知ったので, 酸化活性を表わすのに 2.5 の条件で得られた安息香酸または安息香酸+中性酸化物の生成率 (原料トルエンに対する wt%) を用いた。また両者は常にほぼ平行関係にあった。

3 実験結果と考察

ナフテン酸, オレイン酸, リノール酸, カプリン酸の金属塩を単一触媒系または 2 種混合触媒系 (原子比にて 1 : 1) の触媒濃度と活性の関係を求め図 1~10 を得た。

3.1 ナフテン酸金属塩触媒の異常濃度効果

図 1 はナフテン酸コバルト触媒の濃度と活性の関係を示したものである。Co-2 は第 1 報, Co-6 は本報図 5 に用いたものと同一触媒である。

コバルト塩の活性は濃度 50 のとき最高に達し, より高い濃度では異常濃度効果により急速に低くなる。*p*-キシレンの酸化と比

図 1 コバルト塩触媒の濃度と活性の関係

触媒濃度: [金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$

酸化活性: トルエンに対する安息香酸または安息香酸+中性酸化物の生成率 (wt%) により示す。

—△—: Co-2 —○—: Co-6

実線: 安息香酸の生成率 点線: 安息香酸+中性酸化物の生成率

図 2 マンガン塩触媒の濃度と活性の関係

触媒濃度: [金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$

酸化活性: トルエンに対する安息香酸または安息香酸+中性酸化物の生成率 (wt%) により示す。

—○—: Mn-1 —△—: Mn-5

実線: 安息香酸の生成率, 点線: 安息香酸+中性酸化物の生成率。

図 3 ニッケル塩, 銅塩の濃度と活性の関係

触媒濃度: [金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$

酸化活性: トルエンに対する安息香酸または安息香酸+中性酸化物の生成率 (wt%) により示す。

—○—: ニッケル塩 —△—: 銅塩

実線: 安息香酸の生成率, 点線: 安息香酸+中性酸化物の生成率

較するとトルエンの酸化では触媒濃度の低いところの活性が低く, 異常濃度効果は強く現われることがわかる。

図 2 はナフテン酸マンガン触媒の濃度と活性の関係を示したものである。Mn-1 は第 1 報 *p*-キシレンの酸化, Mn-5 は本報図 5 に用いたものと同一触媒である。

マンガン塩の最高活性点は濃度 100 にあり, より以上の濃度における活性は, 異常濃度効果により速やかに低くなるが, 触媒濃度 500 においても活性を有し, 異常濃度効果は *p*-キシレン酸化のときよりも弱く現われる (マンガン塩の濃度 100 による *p*-キ

シレンの酸化では酸化が起らなかった。第1, 2報参照)。

図3は、ナフテン酸のニッケル塩、銅塩の濃度と活性の関係を示したものである。銅塩は第1報に用いたものと同じのものである。

ニッケル塩の活性は低く、異常濃度効果は濃度5付近から現われる。*p*-キシレンの酸化では、異常濃度効果は触媒濃度200から現われ活性は高く、トルエン酸化の場合とは異なる。

銅塩の異常濃度効果は濃度5付近から強く現われ、中性酸化物の生成率が高く、*p*-キシレンの酸化の場合と同一傾向である。

図4はナフテン酸クロム触媒の濃度と活性の関係を示したものである。クロム塩は第1報 *p*-キシレンの酸化に用いたものと同じのものである。

クロム塩の最高活性点は濃度500付近にあり、異常濃度効果は強く現われ、また濃度の低いところにおける活性は *p*-キシレンの酸化の場合よりも小さい。

図5は Co+Mn, Co+Ni, Mn+Ni 塩の混合触媒 (原子比にて1:1) の濃度と活性の関係を示したものである。

Co 塩+Mn 塩の混合触媒による活性は濃度10~15のとき最も高く、異常濃度効果は強く現われる。

Co 塩+Ni 塩の混合触媒による活性は濃度50付近で最も高く、異常濃度効果は強く現われる。

図5 Co+Mn, Co+Ni, Mn+Ni 塩の濃度と活性の関係

各触媒成分の濃度: [金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$

酸化活性: トルエンに対する安息香酸または安息香酸+中性酸化物の生成率 (wt %) により示す。

—○—: Co+Ni 塩, —△—: Mn+Ni 塩, —×—: Co+Mn 塩
実線: 安息香酸の生成率 点線: 安息香酸+中性酸化物の生成率

図4 クロム塩の濃度と活性の関係

触媒濃度:

[金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$

酸化活性: トルエンに対する安息香酸, または安息香酸+中性酸化物の生成率 (wt %) により示す。

実線: 安息香酸の生成率

点線: 安息香酸+中性酸化物の生成率

Mn 塩+Ni 塩の活性はマンガン塩単独触媒の活性に似ており、濃度70のとき最も高く、異常濃度効果は強く現われる。この混合触媒による *p*-キシレンの酸化では活性の相乗効果を認めたが、トルエンの酸化では認められない。

3.2 オレイン酸金属塩触媒の異常濃度効果

本報に用いたオレイン酸金属塩触媒はすべて第3報 *p*-キシレンの酸化に用いたものと同じのものである。

図6はオレイン酸のマンガン塩、コバルト塩の濃度と活性の関係を示したものである。

コバルト塩の活性は濃度50付近で最高に達し、濃度50付近

図6 コバルト, マンガン塩の濃度と活性の関係

触媒濃度: [金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$

酸化活性: トルエンに対する安息香酸または安息香酸+中性酸化物の生成率 (wt %) により示す。

—○—: マンガン塩 —△—: コバルト塩

実線: 安息香酸の生成率 点線: 安息香酸+中性酸化物の生成率

図7 Co+Mn, Co+Ni, Mn+Ni 塩の濃度と活性の関係

各触媒成分の濃度: [金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$

酸化活性: トルエンに対する安息香酸または安息香酸+中性酸化物の生成率 (wt %) により示す。

—○—: Co+Ni 塩, —△—: Mn+Ni 塩, —×—: Co+Mn 塩
実線: 安息香酸の生成率 点線: 安息香酸+中性酸化物の生成率

図 8 コバルト塩、マンガン塩の濃度と活性の関係

触媒濃度：[金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$
 酸化活性：トルエンに対する安息香酸または安息香酸 + 中性酸化物の生成率 (wt %) により示す。
 —○—：マンガン塩 —△—：コバルト塩
 実線：安息香酸の生成率
 点線：安息香酸 + 中性酸化物の生成率

図 9 コバルト塩、マンガン塩の濃度と活性の関係

触媒濃度：[金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$
 酸化活性：トルエンに対する安息香酸または安息香酸 + 中性酸化物の生成率 (wt %) により示す。
 —○—：マンガン塩 —△—：コバルト塩
 実線：安息香酸の生成率
 点線：安息香酸 + 中性酸化物の生成率

図 10 Mn 塩 + Co 塩の濃度と活性の関係

各触媒成分の濃度：[金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$
 酸化活性：トルエンに対する安息香酸または安息香酸 + 中性酸化物の生成率 (wt %) により示す。
 —○—：リノール酸の Mn 塩 + Co 塩
 —△—：カプリン酸の Mn 塩 + Co 塩
 実線：安息香酸の生成率
 点線：安息香酸 + 中性酸化物の生成率

から異常濃度効果が強く現われ活性は速やかに下る。これらの活性はナフテン酸コバルト触媒の場合とほぼ同一傾向である。

マンガン塩の最高活性点は濃度 50 付近にあり、より以上の濃度では異常濃度効果がきわめて強く現われ、活性は急速に下る。この異常濃度効果はナフテン酸マンガン塩の場合よりも強く現われる。

図 7 は Co 塩 + Mn 塩、Co 塩 + Ni 塩、Mn 塩 + Ni 塩の混合触媒(原子比にて 1 : 1)の濃度と活性の関係を示したものである。

Co 塩 + Mn 塩の混合触媒による活性は濃度 20 付近で最高に達し、濃度 20 以上では異常濃度効果が強く現われ、活性は急速に低くなる。

Co 塩 + Ni 塩または Mn 塩 + Ni 塩の混合触媒の活性は濃度 50 で最高に達し、異常濃度効果は強く現われる。すなわちオレイン酸金属塩の混合触媒の活性は相応するナフテン酸塩の混合触媒の活性に似ている。

3・3 リノール酸、カプリン酸金属塩触媒の異常濃度効果

本報に用いたリノール酸、カプリン酸の金属塩はすべて第 3 報の α -キシレンの酸化に用いたものと同一のものである。

図 8 はリノール酸コバルト、マンガン塩の濃度と活性の関係を示したものである。

コバルト塩、マンガン塩の活性は濃度 50 付近で最高点に達し、異常濃度効果は濃度 50 から強く現われる。リノール酸マンガン触媒による α -キシレンの酸化ではマンガン塩の濃度の増大により誘導期が長くなったが、トルエンの酸化ではそのような現象は認められなかった。

図 9 はカプリン酸コバルト塩、マンガン塩の濃度と活性の関係を示したものである。

コバルト塩の異常濃度効果は濃度約 50 から現われ、ナフテン酸、オレイン酸、リノール酸のコバルト塩の場合とほぼ同じである。

マンガン塩の異常濃度効果は濃度約 100 からきわめて強く現われる。

図 10 はリノール酸およびカプリン酸の Mn 塩 + Co 塩の混合触媒(原子比にて 1 : 1)の濃度と活性の関係を示したものである。

リノール酸の Co 塩 + Mn 塩による異常濃度効果は濃度約 50 からきわめて強く現われる。カプリン酸の同じ混合触媒による異常濃度効果は濃度約 20 から現われ、ナフテン酸塩、オレイン酸塩の場合と同じ濃度から現われる。

3・4 異常濃度効果と酸素の吸収および誘導期

金属塩触媒を用いるトルエンの液相酸化における触媒の異常濃度効果の現われる濃度を中心とし、その前後の濃度による酸素の吸収を求め図 11~14 を得た。

図 11 はリノール酸コバルト、図 12 はリノール酸マンガン(酸化活性は図 8 参照)の各濃度における酸素の吸収を示したものである。

図 11, 12 より酸素の吸収は触媒濃度に関係なく酸化開始後 10

図 11 リノール酸コバルト触媒による酸素の吸収

図中の数値は触媒濃度 [金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$

図 12 リノール酸マンガン触媒による酸素の吸収
 図中の数値は触媒濃度 [金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$

分以内に起こり、最大酸素吸収は酸化開始後 20~30 分のところにあり、以後酸素の吸収は次第に小さくなり、停止期に入る。太田¹⁾はナフテン酸コバルトを用いるトルエンの酸化において、コバルト塩を 0.5×10^{-4} 以上用いても誘導期は変化しないと述べており著者の実験結果と一致する。異常濃度効果の現われる濃度 (コバルト塩では 200, 500, マンガン塩では 500 (図 8 参照)) における酸化停止期は最適濃度、(コバルト塩, マンガン塩ともに 50 (図 8 参照)) の場合よりも速やかであることがわかる。なお同様のことはカプリン酸マンガン触媒においても認められた (図 14 参照)。触媒濃度が小さすぎるとき酸化停止期に速やかに入ることとは知られているが¹⁾, 触媒濃度を高くしていくとき再び停止期に早く入るようになることは従来知られていない現象である。

図 13 はオレイン酸マンガン触媒の濃度 300, 50 (実線) およびマンガン塩の濃度 300 で 440 分酸化を行なった反応液にトルエンを追加してマンガン塩の濃度が 50 になるように希釈した反応液 (反応液の全量ははじめと等しくする) の再酸化実験 (点線) のデータを示す (酸化活性は図 6 参照)。図 13 よりマンガン塩の濃度 300 による酸化では酸化時間 20 分のところに酸素の

図 13 オレイン酸マンガン触媒による酸素の吸収
 図中の数値は触媒濃度 [金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$ 点線: マンガン塩の濃度 300 にて 440 分酸化した後トルエンを追加しマンガン塩の濃度を 50 に希釈した反応液の再酸化実験における酸素の吸収。

吸収がわずかに認められる。しかし図 6 によるとマンガン塩の濃度 300 では酸化生成物がほとんど得られない。同様のことがオレイン酸の Mn 塩 + Co 塩の濃度 100, Co 塩 + Ni 塩の濃度 500 について見られた。以上のことからこの場合の反応初期のわずかな酸素の吸収は反応系における酸素の溶解によるものであり、酸化反応は開始されなかったものと解釈する。

図 14 はカプリン酸マンガン塩の各種濃度による酸素の吸収速度 (実線) およびマンガン塩の濃度 200 により 240 分酸化したものにトルエンを追加してマンガン塩の濃度を 100 とし、ふたたび 240 分酸化 (全反応液が 2 倍になるので空気の流量は 2 倍とする) したときの酸素の吸収速度 (点線) を示した。本実験においても酸化時間 10 分のところに酸素の吸収がわずかに認められるが、この吸収された酸素は反応系における酸素の溶解によるものであると解釈をする (酸化活性は図 9 参照)。

図 14 カプリン酸マンガン触媒による酸素の吸収
 図中の数値は触媒濃度 [金属 g 原子/mol・トルエン] $\times 10^{-5}$ 点線: マンガン塩の濃度 200 にて 120 分酸化した後トルエンを追加しマンガン塩の濃度を 100 に希釈した反応液の再酸化実験における酸素の吸収。

図 13, 14 より、異常濃度効果により酸化が開始されないもの (図 13 のマンガン塩濃度 300) および一度酸化を開始したけれども異常濃度効果により酸化の途中で停止したもの (図 14 のマンガン塩の濃度 200), これらを異常濃度効果のない濃度までトルエンにより希釈して再酸化したときは誘導期をやや長くし、その後の酸化速度は始めからその濃度で行なった場合とほぼ同様の速度で進行することが認められる。

4 結 論

トルエンの酸化における各種金属塩触媒の異常濃度効果はいずれの場合にも認められた。コバルト塩では酸基に関係なく濃度約 50 から、マンガン塩ではナフテン酸、カプリン酸塩のとき濃度約 100 から、オレイン酸、リノール酸塩のとき濃度約 50 から、ナフテン酸のニッケル塩、銅塩では濃度約 5 から、ナフテン酸クロムでは濃度約 500 からである。また混合触媒では単独触媒のときよりも濃度のやや低いところから認められるが、活性の相乗効果は認められなかった。

トルエン酸化の場合はある濃度以上の触媒を使用すると、最適濃度の場合よりも酸化反応が早く停止するようになり、このようなことは *p*-キシレンの酸化では認められなかった現象であって、

異常濃度効果は *p*-キシレンの酸化の場合とやや異なった傾向を見せる（ただしさらに濃度を増大すると酸化がまったく起こらなくなる点は *p*-キシレンの場合と同じである）。

また異常濃度効果により酸化の途中で停止した反応液を、トルエンを追加して異常濃度効果のない濃度まで希釈して酸化したときは、始めからその濃度で酸化する場合よりも誘導期がやや長くなるが、誘導期後は始めからその濃度で酸化したときと同様の速度で酸化反応が進行する。また異常濃度効果により始めからま

たく酸化が起こらないものについて、酸化実験と同一の操作を行なった反応液をトルエンで異常濃度効果のない濃度まで希釈した場合も、上と同様の傾向が認められる。

（昭和 37 年 4 月、日本化学会第 15 年会一部講演）

本研究について終始御指導を戴いた太田暢人、高味康雄両博士に厚く感謝する。また本研究の一部は当時東海大学学生外村貞一君の協力を得た。

o-クレゾールから 2,6-ジメチルフェノールの合成

（昭和 41 年 11 月 14 日 受理）

小方 芳郎・伊藤 正則^{*1}

o-クレゾールを窒素気流中でメチルアルコールで接触メチル化して 2,6-ジメチルフェノールを主生成物としてうることに成功した。生成物は未変化 o-クレゾール、2,4-ジメチルフェノールなどを副生成物として含むが、これらをガスクロマトグラフィーで分析定量した。反応温度、触媒組成の効果を検討した。そのよい数例はつぎのようである。

5.1%-CdO-Al₂O₃ 触媒で、電気炉温度 350°C、窒素流速 30 ml/min、o-クレゾール・メチルアルコール均質混合溶液（モル比で 1:1.4）供給速度 52 ml/hr で o-クレゾール反応率 76.6%、2,6-ジメチルフェノールの収率 29.8%、2,6-ジメチルフェノール選択率 44.3 mol %、2,4-ジメチルフェノール選択率 9.2 mol % をえた。5.1% CdO-14.0% K₂SO₄-Al₂O₃ 触媒では 350°C、窒素流速 30 ml/min、原料供給速度 52 ml/hr でそれぞれ 58.9%、34.3%、66.9 mol %、6.2 mol % を得、またこれと同様の反応条件下で、3.0% NiO-14.0% K₂SO₄-Al₂O₃ 触媒ではそれぞれ 57.4%、32.2%、58.5 mol %、10.4 mol % をえた。

1 緒 言

近年ポリ 2,6-ジメチルフェニレンオキシド（通常 PPO と称せられている）の合成が注目され、その合成法もかなり報告されている¹⁾。したがってこのポリマー合成の原料である 2,6-ジメチルフェノールの製造も注目されている。

すでに英国特許には²⁾、15~25 atm、300~450°C の温度で o-クレゾールとメチルアルコールの混合蒸気を活性アルミナ-シリカ（容量比で 10:38）触媒中を通して、2,6-ジメチルフェノールを主生成物として収率 10~27%、選択率 44~74% で得られたと述べられている。また類似の反応であるメチルアルコールによるフェノールのアルキル化によって o-クレゾールを主生成物として得、そのとき副生成物としてジメチルフェノール類 18% がえられている³⁾。しかし o-クレゾールを原料として、常圧で 2,6-ジメチルフェノールを主生成物としてえたという報告はない⁴⁾。そこで本研究では常圧、300~450°C の温度で窒素気流中において、メチルアルコールによる o-クレゾールのメチル化で主生成物として 2,6-ジメチルフェノールをうることを試み、2,6-ジメ

チルフェノールの収率に及ぼす反応温度、原料供給速度、窒素導入速度、添加剤の影響について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

o-クレゾール、メチルアルコールは市販 1 級品を反応前に蒸留精製したものを用い、活性アルミナは和光純薬製品の 8~14 メッシュのものを用いた。

2.2 触媒の製法

触媒は表 2, 4, 5, 6 に挙げられているものを製造して、その効果を試験したのであるが、以下はその代表的な例のみを記す。

2.2.1 5.1% 酸化カドミウム-アルミナ担体触媒 塩化カドミウム (3.4 g) を水 (130 ml) に溶解し、この溶液へ活性アルミナ (75 g) を浸し、砂皿上で加熱して水を蒸発する。ついでこれを 7% 水酸化ナトリウム水溶液 (130 ml) に浸し、同様な操作で水分を蒸発する。これを空気流通下 400°C で 3 時間加熱、水洗、焼成して、5.1% 酸化カドミウム-アルミナ担体触媒をうる。

2.2.2 5.1% 酸化カドミウム-14.0% 硫酸カリウム-アルミナ担体触媒

2.2.2 a 硫酸カリウム (10.5 g) を水 (130 ml) に溶解し、この溶液に 2.2.1 と同様にして製造した 5.1% 酸化カドミウム-

*1 Yoshiro OGATA, Masanori ITOH 名古屋大学工学部応用化学科：名古屋市中千種区不老町。

*2 使用活性アルミナに対する重量 %。

1) a) A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, J. W. Eustance, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6335 (1959); b) A. S. Hay, *J. Polymer Sci.*, 58, 581 (1962); c) 日特公, 昭 37-14078.

2) Imperial Chemical Industries, Limited, B. P. 717,588 (1951).

3) N. M. Cullinane, S. J. Chard, *J. Chem. Soc.*, 1945, 821

4) この研究の終了後、General Electric 社から、メチルアルコール (5 mol) と o-クレゾール (1 mol) の混合蒸気を 530~547°C で MgO 触媒上に通すことにより、96.5% の 2,6-ジメチルフェノールと 3.5% の 2,4,6-トリメチルフェノールが得られると発表されている。General Electric Co. *Neth. Appl.* 6,506,830 (Cl. CO 7 c), Nov. 30, 1965; *Chem. Abst.*, 65, 2173 (1966).