(昭和 38 年 12 月 9 日受理)

シアノベンゼン類の接触的合成法に 関する研究 (第 2 報)

ベンズアルデヒドとアンモニアの気相接触反応

斎 藤 茂*・太 田 暢 人**

Studies on the Catalytic Synthesis of Cyanobenzenes. II

Vapor Phase Catalytic Reaction between Benzaldehyde And Ammonia.

Shigeru SAITO* and Nobuto OHTA**

Vapor phase catalytic reaction of benzaldehyde and ammonia was investigated. It was found that activated carbon, vanadium oxide and molybdenum oxide, as well as silica gel and activated alumina gel, showed the activity for formation of benzonitrile. From the experimental results of using alkali-treated alumina catalyst, the activity of catalyst for formation of benzonitrile did not depend on the acidic point for alkali poisoning but on another kind of active site. Solid acids or those having the behaviors of the solid acid showed a general tendency of forming toluene and benzene as the by-products. These facts were considered to have relation with the acidic point for alkali poisoning. It was confirmed that the formation of toluene was due to the disproportionation reaction of the benzyl alcohol which was formed by disproportionation reaction of benzaldehyde in the presence of solid acid and water (formed in formation of benzonitrile). It was considered that benzene was formed from decarbonylation of benzaldehyde.

I. 緒 言

ベンズアルデヒドとアンモニアの気相接触反応によってベンゾニトリルを合成する方法は、ニッケルあるいは銅を担持したアルミナゲル触媒を使用し、46 モル % 程度の生成率でベンゾニトリルを生成せしめる Phillips 社の特許¹⁾が知られている。しかし、ベンズアルデヒドとアンモニアの気相接触反応における最適触媒とか、触媒作用、あるいは反応機構などに関する詳細な報告は見当らない。またトルエン、キシレンなどのメチルベンゼン

類の気相アンモオキシデーションにおいては、五酸化バナジウムが主体触媒として使用されているが^{2,3)}、酸化バナジウム触媒が芳香族アルデヒドとアンモニアの気相接触反応(上記アンモオキシデーションの一素反応と考えられる)にいかなる触媒作用を示すかについてもよく知られていない。さらに本反応における活性炭の活性の有無については報告されていない。著者らはこれらの諸点を解明するために研究を行なったので報告する。

II. 実験方法

1. 反応装置 第 1 報¹⁾の実験に使用した流通式気相接触反応装置を用いた。

2. 原料 ベンズアルデヒド; 市販品を精留して得た bp 178~179°C の留分を使用した。

ベンジルアルコール, ベンジルエーテル, ベンジルアミン, ベンゾニトリルなどはいずれも市販品を精留して

* 三光化学工業株式会社 (神奈川県高座郡寒川町一之宮) Sanko Chemical Industry, Co., Ltd. (Samukawa-machi, Kozagun, Kanagawa-Ken, Japan)

** 東京工業試験所 (東京都渋谷区本町 1 の 1) Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo (1-1, Honmachi, Shibuya-Ku, Tokyo, Japan)

用いた。

アンモニア; ポンベづめのものをシリカゲル, カセイカリで乾燥して用いた。

3. 触媒

木炭; 熱希塩酸精製処理を施した松ズミ。

活性炭; ツルミコール 4 GV

活性アルミナ; 住友 DG-814

アルカリ添加アルミナ; 活性アルミナ (DG-814) にカセイソーダ水溶液をしみこませ, カセイソーダとしてそれぞれ 3.75, 10.0, 20.0 wt % が含まれるようにし, 乾燥後, 窒素気流中, 500°C, 3 hr, 加熱脱水処理したもの。

半融アルミナ; 活性アルミナ (DG-814) を空气中, 1200°C で 3 hr, 加熱処理したもの。

シリカゲル; 三井化学製, 乾燥用 8~10 メツシュのもの。

酸化バナジウムおよび酸化モリブデン担持触媒; 熱希塩酸精製処理した軽石を担体とし, これに相当するアンモニウム塩を浸漬法で付着させた後, 空気気流中, 450°C, 3 hr 焼成し, ついで反応温度でアンモニア処理して用いた。それぞれ五酸化バナジウム, あるいは三酸化モリブデンとして担体に 10 wt % 担持せしめられている。また担体に対し 13 wt % の酸化バナジウム—酸化モリブデン (3:1 モル比)—軽石触媒も上記方法に準じて調製した。

アンモニア還元前処理酸化バナジウム触媒, およびアンモニア還元前処理酸化モリブデン触媒; 上記の酸化バナジウムおよび酸化モリブデン—軽石触媒をアンモニア気流中で, 550°C, 6 hr 加熱し還元処理したもの。

酸化ニッケル触媒; 軽石を担体とし, NiO として 20 wt % に相当する硝酸ニッケルを浸漬法で付着せしめ, 空気気流中, 450°C, 3 hr 焼成したもの。

ニッケル触媒; 上記の酸化ニッケル触媒を水素気流中で 480~500°C, 3 hr 還元処理したもの。

4. 分析法 空冷枝付受器および深冷器で回収した反応生成物はエーテルを加えてふりまぜ, エーテル難溶の固状物質とアンモニア水 (反応で生成する水に未反応アンモニアが溶解する) を油層から分離する。エーテルで抽出した油層は脱エーテル後, 分別蒸留およびガスクロマト (10% DOP-Diasolid L, 3 m; 操作温度, 140°C; キャリヤーガス, ヘリウム) で組成を知り, ベンズニトリル, トルエン, ベンゼン, 未反応ベンズアルデヒドの含有率 (wt %) を求め, この値から供給した原料に対する各生成率 (mol %) を計算した。また反応生成物中に含まれるエーテル難溶の

固状物質の大部分は 2,4,5-トリフェニルイミダゾールであり, その他は少量のヒドロベンズアミドと安息香酸アンモニウムであった。これらの定量は, 水によって安息香酸アンモニウムを抽出し, つぎにメタノールによって 2,4,5-トリフェニルイミダゾール (不溶部) とヒドロベンズアミド (可溶部) に分離して行なった。なおベンズアルデヒドの確認は 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをを用いて行なった。

5. 酸性度測定法 供試触媒の酸性度としては, Mills⁵⁾ らの方法に準じ, 350°C におけるキノリン化学吸着量の値を求めた。

III. 実験結果および考察

1. 活性炭触媒のベンズニトリル生成活性 ベンズアルデヒドとアンモニアの気相接触反応に活性炭が触媒あるいは担体として使用された例はない。著者らは活性炭の表面積が広いことと, 酸性点が存在するという鶴泉の説⁶⁾ に着目し, 触媒あるいは担体としての可能性を考え, 本反応に用いたところ, ベンズニトリル生成活性を認めた。

i. 反応温度の影響 活性炭にベンズアルデヒドとアンモニアを接触させた場合の反応温度と生成率との関係を図1に示す。反応温度の上昇とともにベンズニトリルの生成率も増大するが, 最高生成率を与える 525°C をすぎると低下した。一方トルエンの副生も認められ, 反応温度とトルエン副生の関係はベンズニトリル生成と同様の傾向があった。ベンゼンの副生は反応温度の上昇

図1 活性炭触媒の活性 (反応温度の影響)

ベンズアルデヒド供給速度 $3.0 \sim 3.3 \times 10^{-3}$ mol/g·hr, $\text{NH}_3/\text{アルデヒド}$ 4~6 (mol比), 触媒量 30g

○: ベンズニトリル ●: トルエン ●: ベンゼン ×: 未反応ベンズアルデヒド △: 木炭のベンズニトリル生成率 □: 無触媒のベンズニトリル生成率

とともに増加し、とくに 450°C 以上では急激に増大した。無触媒ではベンゾニトリルの生成をほとんど認めなかった。また木炭の活性も低かった。いずれの場合にも、2,4,5-トリフェニルイミダゾール (2) の生成を認めたが、これは触媒層以後の反応管下部において凝縮した未反応ベンズアルデヒドに未反応アンモニアが接触して生成するヒドロベンズアミド⁷⁾ (1) がさらに加熱を受けて生成した⁸⁾ ものであり、式 [1] の機構によって示される。

したがって、反応生成物中のベンズアルデヒド量と生

図2 活性炭触媒の活性 (アンモニア倍率の影響)

反応温度 450°C, ベンズアルデヒド供給速度 3.0×10^{-3} mol/g·hr, 触媒量 30 g

○: ベンゾニトリル ●: トルエン ●: ベンゼン
×: 未反応ベンズアルデヒド

成した 2,4,5-トリフェニルイミダゾールをベンズアルデヒドに換算した量との和を未反応ベンズアルデヒド量として、未反応率を算出した。またとくに記さなかったが、いずれの反応においても少量であるが安息香酸アンモニウム⁹⁾の生成を認めた。

ii. アンモニア倍率の影響 ベンズアルデヒドに対するアンモニアの倍率の影響を調べたところ、図2の結果を得た。アンモニア倍率が高いほどベンゾニトリル生成率は多少向上の傾向を示し、トルエン生成率は急激に低下し、ベンゼン生成率もわずかながら減少した。したがって、アンモニア倍率が高いほどベンゾニトリルへの選択率はいちぢるしく向上する。

2. アルミナゲル、半融アルミナ、およびシリカゲルの触媒活性 活性アルミナ、1200°C で熱処理して得た半融アルミナおよびシリカゲルの活性を調べて表1の結果を得た。

活性アルミナおよびシリカゲルなどは活性炭触媒よりわずかに良い程度のベンゾニトリル生成活性を有し、トルエンおよびベンゼンの副生も同様に認められた。活性アルミナを高温で熱処理して得た半融アルミナの場合 (実験番号 1094) において、ベンゾニトリル生成率は多少増加し、一方トルエンおよびベンゼン生成率は 1/3 および 1/2 に激減した。また半融アルミナの酸性度も減少しておることから、トルエンおよびベンゼンの副生は固体酸あるいは活性炭のような固体酸的挙動を示す物質の酸性点の存在と関係があるように推測される。トルエンの生成と酸性点の関係をさらにあきらかにするため、ベンズアルデヒドとアンモニアの反応にカセイソーダ添加アルミナ触媒を用いて図3の結果を得た。またカセイソーダ添加アルミナの酸性度 (キノリン化学吸着量) を測定した結果を図4に示した。

図3に示したように、活性アルミナに対するカセイソーダ添加量の増加とともに、トルエンおよびベンゼン生成率は低下するが、ベンゾニトリル生成率は低下せず、むしろ向上する傾向を認めた。図4の結果から、アルミナゲルの酸性度はカセイソーダ添加量の

表1 アルミナゲル、半融アルミナ、およびシリカゲルの触媒活性

(反応温度 450°C)

実験 番号	触 媒 種 類	酸性度キノリン m mol/g	使用量 g	ベンズアルデヒド 供給速度	NH ₃ /原料	生成率 mol %		
				10 ⁻³ mol/g·hr	mol 比	ベン ゾ ニ トリ ル	トル エン	ベン ゼ ン
1053	活性アルミナゲル	0.28	41.4	2.8	4.7	37.4	15.0	3.0
1094	半融アルミナ	0.08	21.0	3.5	3.7	45.9	4.9	1.6
1058	シリカゲル		43.2	1.9	3.7	35.5	11.5	3.2

図3 カセイソーダ添加アルミナ触媒の活性

反応温度 450°C, ベンズアルデヒド供給速度 2.8×10^{-3} mol/g·hr, NH_3 /アルデヒド 4.0 mol 比

○: ベンズニトリル ●: トルエン ●: ベンゼン
□: 20% NaOH-軽石触媒のベンズニトリル生成率

図4 カセイソーダ添加率とキノリン化学吸着量との関係

測定温度 350°C, キノリン供給速度 0.10 mol/hr, 窒素ガス流速 6.0 l/hr

●: アルミナゲル △: 軽石

増加とともに減少することがわかる。したがって、アルカリで被毒を受ける酸性点は、トルエンとベンゼンの生成に直接関与しているが、ベンズニトリルの生成には関与しないといえる。鶴泉はピリジンで被毒することにより活性炭の第三ブチルアルコール脱水活性が低下することを報告している⁹⁾。前節で、アンモニア倍率をあげるとき、低下することをみた活性炭のトルエンやベンゼンの生成活性も、活性炭表面の酸性点に基づくと考えることができよう。またベンズニトリルの生成は無触媒およびアルカリ単独的作用ではおこなないが、アルカリを多量につけたアルミナ触媒でも活性があるところから、残存する酸性点の作用によるとも考えられにくく、別種の活性点を考えた方が妥当である。ベンズアルデヒドとアンモニアの反応におけるベンズニトリル生成機構は式〔2〕

に示されるように、脱水過程と脱水素過程の両過程を含むはずであるが、以上の実験結果から、脱水過程を促進するとみられる酸性点を必要としないことから、脱水素活性を有する活性点がアルミナ上に存在し、ベンズニトリルの生成はこの作用に基づくものと考察される。

上述の結果は、脱水素型反応であるアセチレンとアンモニアの反応によるアセトニトリル生成の場合において、アルカリで被毒を受ける酸性点はピリジン塩基の生成に関与するが、アセトニトリルの生成は別の活性点によるという越後谷らの見いだした事実⁹⁾と類似している。

3. 酸化バナジウムおよび酸化モリブデン触媒の活性

ベンズアルデヒドとアンモニアの気相接触反応に酸化バナジウムあるいは酸化モリブデンが触媒として有効であるかどうかは詳しく知られていない。一方メチルベンゼン類の気相アンモオキシデーションには五酸化バナジウムが主体触媒として使用されており、反応機構的にみて、芳香族アルデヒドとアンモニアの反応も考えられるから、酸化バナジウムの活性の有無は興味がある。そこで、酸化バナジウムおよび酸化モリブデン触媒の活性を調べたところ、いずれもベンズニトリル生成活性を有することを認めた。図5に酸化バナジウム—軽石触媒の

図5 酸化バナジウム—軽石触媒の活性

ベンズアルデヒド供給速度 $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ mol/cc·hr, NH_3 /アルデヒド 4~6 mol 比, 触媒量 70 cc

○: ベンズニトリル ●: トルエン ●: ベンゼン
×: 未反応ベンズアルデヒド △: 13% V_2O_5 - MoO_3
(3:1モル比)—軽石触媒の活性

図6 酸化モリブデン—軽石触媒の活性

ベンズアルデヒド供給速度 $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ mol/cc} \cdot \text{hr}$,
 $\text{NH}_3/\text{アルデヒド}$ 4~6 mol 比, 触媒量 70 cc

○: ベンズニトリル ●: トルエン ●: ベンゼン

活性を, 図6に酸化モリブデン—軽石触媒の活性を示す。

図5に示したように, 酸化バナジウム—軽石触媒は, 反応温度 550°C で最高のベンズニトリル生成率を与えた。トルエンの副生も認められ, トルエン生成率はベンズニトリル生成率とほぼ平行関係にあった。しかし, ベンゼン生成率は反応温度の上昇とともに増大した。これらの関係は活性炭触媒の場合と同様であったが, ベンズニトリルへの選択率は活性炭, アルミナゲル, あるいはシリカゲルの場合よりかなり大きく, ベンゼン生成率はやや低かった。酸化モリブデン—軽石触媒の活性は図6に示したように, 酸化バナジウム触媒にくらべてやや低く, 最適温度領域も狭かったが, ベンズニトリルへの選択率は酸化バナジウム—軽石触媒よりもさらに大きく, ベンゼン生成活性も低いことがわかった。なお, 参考までに酸化バナジウム—酸化モリブデン (3:1 モル比)—軽石触媒の活性を図5に併載した。

また第1報¹⁾, (図4)(図5)に示したように, 五酸化バナジウムあるいは三酸化モリブデンはアンモニアが分解する条件では, それぞれ V_2O_5 より低次酸化物状態に, あるいは MoO_3 より低次酸化物状態になる可能

図7 酸化バナジウム—軽石触媒の活用時間と活性

反応温度 450°C, ベンズアルデヒド供給速度 $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ mol/cc} \cdot \text{hr}$, $\text{NH}_3/\text{アルデヒド}$ 6.0 mol 比, 触媒量 70 cc

○: ベンズニトリル ●: トルエン

性が認められた。したがって反応時間の経過とともに触媒活性の変化が起こる可能性がある。触媒使用時間あるいは触媒化学形態の変化と活性との関係を調べて 図7および表2の結果を得た。

図7から, 反応温度 450°C では 14 hr までの試験時間範囲で, 酸化バナジウム触媒の活性変化はないことがわかる。また表2の結果で, 550°C でアンモニア還元した酸化バナジウムおよび酸化モリブデン触媒のベンズニトリル生成活性はむしろわずかながら上昇の傾向にあった。トルエン生成活性はアンモニア還元処理酸化バナジウム触媒の場合, わずかに低下したが, アンモニア還元処理酸化モリブデン触媒の場合は約 1/4 に低下することを認めた。これらの結果を整理すると, 酸化バナジウム触媒の場合はアンモニア処理によりもたらされる触媒の化学形態の還元的変化による活性変移はわずかであるが, 酸化モリブデン触媒の場合は同様の化学形態の還元的変化はトルエン生成活性をかなり低下させ, ベンズニトリルへの選択率を向上させるといえる。またトルエンの生成が触媒の酸性度と密接な関係があることを第2節で考察したが, アンモニア還元前処理酸化モリブデン触

表2 アンモニア還元前処理触媒の活性

(反応温度 450°C)

実験番号	触媒		ベンズアルデヒド供給速度 10 ⁻³ mol/cc. hr	NH ₃ /アルデヒド mol 比	生成率 (mol %)		
	種類	使用量 cc			ベンゼン	トルエン	ベンズニトリル
1052	酸化 Mo—軽石	70	1.22	4.7	negl.	5.5	51.8
525	アンモニア還元前処理酸化 Mo—軽石	75	1.23	4.5	negl.	1.5	54.8
1045	酸化 V—軽石	70	1.27	4.9	0.4	16.0	51.0
526	アンモニア還元前処理酸化 V—軽石	75	1.25	4.4	0.5	14.9	54.3

媒での結果は、酸化モリブデンがある酸化物状態 (多分 MoO_3) より低次の酸化物状態に還元されると、トルエン生成に必要な酸性点が減少することを意味しているといえよう。さらに表2のトルエン生成活性より、酸化バナジウム触媒は酸化モリブデン触媒よりも酸性度が大きいと考えられる。この点は第1報¹⁾の反応機構の項で述べた推定と一致する。

4. ニッケルおよび酸化ニッケル触媒の活性

Phillips 社の特許¹⁾には固体酸上にニッケルを担持させた触媒が記載されているが、ニッケル単味あるいは酸化ニッケル単味の活性は知られていない。これを確かめるために触媒作用を示さない軽石にニッケルあるいは酸化ニッケルを担持せしめて反応に使用し、初期活性を調べたところ、表3の結果を得た。

酸化ニッケル-軽石触媒を使用した場合はニッケル-軽石触媒の場合よりも、ベンゾニトリル生成率は高かったが、多量のベンゼンを副生せしめているので、ベンゾニトリルへの選択活性はニッケル-軽石触媒がすぐれていた。また両触媒ともにトルエンの生成は無視し得る程度に低かった。アルミナゲルなどの固体酸および本実験で使用したシリカゲル、また活性炭、酸化バナジウムあ

るいは酸化モリブデンの場合には共通してトルエンを生成せしめ、トルエンの生成は酸性点の作用によると考察されている。したがって、ニッケルあるいは酸化ニッケル触媒にはトルエン生成に関与する酸性点がほとんど存在しないといえよう。

5. 固体酸あるいは固体酸の挙動を示す触媒によるトルエンの生成機構 トルエン生成機構としてつぎの3経路が考えられる。

- i ベンズアルデヒドの水素化分解
- ii ベンゾニトリルの水素化分解
- iii ベンズアルデヒドの不均化反応

固体酸あるいは固体酸の挙動を示す触媒上でのトルエンの生成がいずれの経路によるかをあきらかにするために、ベンズアルデヒドおよびベンゾニトリルの水素または窒素気流中における安定性を無触媒あるいは触媒存在下で検討した。結果を表4、表5および表6に示す。

表4、および表5の結果から、ベンズアルデヒドは窒素中、あるいは水素中で活性アルミナや活性炭に接触すると、少量のトルエンを生成することを認めたが、いずれの場合も、アンモニア共存下での実際の反応における生成量よりはるかに少なく、トルエン/ベンゼン生成比

表3 ニッケルおよび酸化ニッケル触媒の活性

(反応温度 450°C)

実験 番号	触 媒		ベンズアルデヒド 供給速度	$\text{NH}_3/\text{アルデヒド}$	生 成 率 (mol %)		
	種 類	使用量 g	$10^{-3} \text{ mol/g. hr}$	mol 比	ベンゼン	トルエン	ベンゾ ニトリル
1085	酸化ニッケル-軽石	30	2.7	4.7	20.6	1.0	40.0
1093	ニッケル-軽石	30	2.8	4.3	negl	negl	20.3

表4 ベンズアルデヒドの窒素気流中における安定性

(反応温度 450~455°C)

実験 番号	触 媒		ベンズアルデヒド 供給速度	$\text{N}_2/\text{アルデヒド}$	生 成 率 (mol %)			記 事
	種 類	使用量 g	mol/hr	mol 比	未反応 アルデヒド	トルエン	ベンゼン	
500	活性アルミナ	40.0	0.10	4.0	93.0	2.4	3.5	微量の安息香酸の生成を 認めた。
503	活 性 炭	30.0	0.10	4.0	78.5	5.4	14.2	
512	無 触 媒	—	0.17	4.0	98.0	negl.	1.9	
*1053	活性アルミナ	41.4	0.07	$\text{NH}_3; 4.7$	+	15.0	3.0	少量の安息香酸アンモニウムの生成を認めた。

* アンモニアとの実際の反応例

表5 ベンズアルデヒドの水素気流中における安定性

(反応温度 455°C)

実験 番号	触 媒		ベンズアルデヒド 供給速度	$\text{H}_2/\text{アルデヒド}$	生 成 率 (mol %)		
	種 類	使用量 g	mol/hr	mol 比	未 反 応 アルデヒド	トルエン	ベンゼン
511	無 触 媒	—	0.18	4.0	97.8	0.1	2.0
513	活 性 炭	30	0.17	2.0	75.0	5.5	16.4

表 6 ベンゾニトリルの水素気流中における安定性

実験 番号	触 媒		反応温度	ベンゾニトリル 供給速度	H ₂ /ベンゾニトリル	生 成 率 (mol %)		
	種 類	使用量 g	°C	mol/hr	mol 比	未 反 応	トルエン	ベンゼン
1105	活性アルミナ	30	455	0.09	3.7	99.2	negl.	negl.

ははるかに低かった。また表6から、ベンゾニトリルは水素中、固体酸の存在下で水素化分解を起こさず安定であることが確められた。したがって、トルエン生成の主な経路は、(i) および (ii) によるものではないと考えられる。

トルエン生成の主経路としては (iii) が残る。実験番号 500 および 503 の実験で微量の安息香酸の生成を、実験 1053 で、少量の安息香酸アンモニウムの生成を認めているので、ベンズアルデヒドは固体酸触媒上で式〔3〕の不均化反応を生起している可能性が大きい。アンモニアが存在する時は、この不均化反応生成物から生成すると考えられるトルエンが一層多く生成するのは、式〔3〕の反応に必要な水分子が、ベンズアルデヒドとアンモニアの主反応コース (式〔2〕) による脱水過程によって供給されるからであろう。

式〔3〕の反応経路を確めるため、ベンズアルデヒドと水の気相反応を窒素気流中で試み、表7の結果を得た。この結果、無触媒でも不均化反応が生起し、ベンジルアルコールと安息香酸が得られ、固体酸が存在すると、さらに不均化反応が促進される事実を見いだした。また、アルカリを添加した固体酸が存在する場合には、不均化反応が生起しにくくなるという事実も見いだされた。

式〔3〕で生成する安息香酸はアンモニアの存在下では、固体酸触媒が存在すればすみやかにベンズアミドを経てベンゾニトリルを生成する。またベンジルアルコ-

ルは固体酸触媒の存在下でさらにベンジルエーテルあるいはベンジルアミンになることが予想される。一方、アルミナゲル上でのベンジルエーテルあるいはベンジルアミンの不均化反応によるトルエンの生成は A. Rieche らによって報告されており^{10,11)}、著者らもベンジルアミンの不均化反応を調べ、トルエンの生成はアルカリで被毒を受ける酸性点によって促進されることを第1報⁹⁾に報告した。しかし、ベンジルアルコールあるいはベンジルエーテルはアンモニアの存在する本反応条件下においても同様に不均化反応を生起するかどうかはあきらかでない。そこで活性アルミナ、あるいはアルカリ添加アルミナが存在する場合の窒素中およびアンモニア中での挙動を調べて表8の結果を得た。

表8の結果であきかなように、ベンズアルデヒドとアンモニアの気相反応条件下で、ベンジルアルコールおよびベンジルエーテルは固体酸に接触すると、アンモニア共存の有無に関係なくすみやかに多量のトルエンを生成することがわかった。すなわち、ベンジルアルコールは式〔4〕のようにベンジルエーテルを生成し、ベンジルエーテルはさらに不均化反応を行なってトルエンとベンズアルデヒドを生成すると考察され、A. Rieche らの結果と一致する。

ところが、アルカリを添加し、酸性度を減少せしめた

表 7 ベンズアルデヒドと水の気相反応*

実験 番号	触 媒		H ₂ O/アルデヒド	反 応 生 成 物 組 成 (wt %)				
	種 類	使用量 (Al ₂ O ₃)g	mol 比	未反応 アルデヒド	ベンゼン	トルエン	ベンジル アルコール	安息香酸
539	無 触 媒	—	1.2	59.0	negl.	negl.	18.9	22.1
540	活 性 ア ル ミ ナ	38.0	1.5	41.0	4.2	5.4	21.4	28.2
549	20% NaOH-アルミナ	30.4	1.5	89.6	negl.	negl.	5.5	4.9

* 共通反応条件：反応温度 450°C、アルデヒド供給速度 0.1 mol/hr、N₂/アルデヒド 4.0 mol 比

表 8 ベンジルアルコールおよびベンジルーテルのトルエン生成反応

(反応温度 450°C; 触媒使用量 Al_2O_3 として 30 g)

実験 番号	反 応 原 料	触 媒	原料供給 速 度	NH_3 /原料	N_2 /原料	生 成 率 (mol %)					
	種 類	種 類	mol/hr	mol 比	mol 比	未反応	ベンゼン	トルエン	ベンズアル デヒド	ベンジル エーテル	ベンゾ ニトリル
1099	ベンジル アルコール	活性アルミナ	0.084		4.7	+	8.5	24.7	4.4	+	
1101	同 上	活性アルミナ	0.081	4.0		+	0.6	33.8	negl.		16.7
550	同 上	20% NaOH- アルミナ	0.098		3.9	63.7	0.7	5.1	5.9	7.3	
1098	ベンジル エーテル	活性アルミナ	0.040		4.0	negl.	9.7	79.0	14.6		
1102	同 上	活性アルミナ	0.047	7.4		negl.	negl.	78.3	negl.		45.9
551	同 上	20% NaOH- アルミナ	0.057		6.7	72.0	negl.	7.8	9.2		

固体酸では、トルエン生成反応がいちぢるしく抑制されることが、実験 550 および実験 551 の反応結果によってあきらかとなった。すなわち、これらの不均化反応はアルカリで被毒を受ける酸性点によって促進されることが証明された。上述の実験事実と考察を整理すると、ベンズアルデヒドとアンモニアの気相接触反応において、固体酸あるいは固体酸の挙動を示す物質が存在する場合、トルエンが生成する経路としてはベンズアルデヒドの不均化反応が生起し、生成するベンジルアルコールを基点として、さらに不均化反応が進行し、トルエンを生成する経路がもっとも可能性に富むと考察される。

6. 固体酸触媒によるベンゼン生成機構 表 8 でみられるようにベンジルアルコール、ベンジルーテルは窒素中で固体酸に接触するとベンゼンを生成せしめたが、アンモニア中ではほとんど生成せしめない。

またベンゾニトリルは固体酸上、還元雰囲気中で安定である。(表 6) さらにベンジルアミンも第 1 報で述べたように固体酸上でベンゼン生成反応を生起しない。ところがベンズアルデヒドは固体酸上でアンモニアの有無に

かわらず、(表 1, 実験 1053 および表 4, 実験 500) ベンゼンを生成せしめる。したがってベンズアルデヒドとアンモニアの気相接触反応におけるベンゼンの生成は主としてベンズアルデヒドの脱カルボニル反応によると考えられる。

(第 12 回および第 13 回触媒討論会に一部発表)

文 献

- 1) Phillips Petroleum Co., *USP* 2,525,818 (1950)
- 2) D. J. Hadley, *Chem. Ind.* **1961** Feb. 25 238
- 3) Distiller Co., *USP* 2,838,558 (1958)
- 4) 斎藤, 太田, 有合化 **22** 394 (1964)
- 5) G.A. Mills, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1554 (1950)
- 6) 鶴泉, 日化 **82** 545 (1961)
- 7) Beil., **7** 215
- 8) Beil., **23** 318
- 9) 越後谷, 小笠原, 森川, 工化 **65** 1360 (1962)
- 10) A. Rieche, R. Möller, *J. Prakt. Chem.* [4] **15** 50 (1962)
- 11) A. Rieche, H. Seeböth, G. Rohs, *J. Prakt. Chem.* [4] **15** 139 (1962)