

No. 10

March, 1975

REPORTS OF

THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

北海道工業開発試験所報告

第 10 号

昭和 50 年 3 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

ま え が き

熱可塑性をもった新しい耐熱性樹脂としてポリフェニレンオキサイド、いわゆるPPO樹脂がわが国にも輸入されて注目を集め出したのは数年前のことである。この樹脂は2,6-キシレノールの酸化重合によって作られるが、モノマーの合成から製品に至るまで米国のG.E.社によって開発、生産されている。

当所では、メタノールを用いてフェノールの2,6-位をアルキル化する研究において極めて選択性のよい触媒を見出して学会、業界の注目を集めた。当時、耐熱性樹脂の製造技術およびアルキル化触媒の作用機構の解明が国の指定する重要研究課題となっていたこともあって、昭和46年度から3ヶ年にわたる工業技術院特別研究の実施が認められた。

このため、それまで経営研究として実施してきた第1部の研究グループに、新に化学装置の研究部門である第3部の研究者が加わってチームを編成し、工業化のための基礎資料を得ることにむとめ、本触媒による選択的アルキル化機構の解明と併せて所期の目的を達することができた。フィールドを異にする3つの部の研究者が適宜にチームを組んでプロジェクト研究に取り組むという当所の特色がこの場合も遺憾なく生かされたといえよう。経常研究を含め本研究の成果として米国特許1件、英国特許1件、国内特許2件を取得したほか出願中のものが7件ある。また財団法人新技術開発財団から第6回市村賞アイデア賞を受賞した。

本研究はその源を探れば、当初創立時のメインプロジェクトであった「道炭の低温乾留による無煙燃料製造技術の開発研究」に端を発する。すなわちこのプロセスで副生する低温タールの有効利用法の研究が欠くことのできないものとして取上げられ、この中に多量に含まれるフェノール、キシレノールなどの酸性油の処理、利用法の研究から発展したものである。工業製品としての低温タールが市場から全く姿を消してすでに久しいし、また、かつては石炭の高温乾留の副産物としてのみ存在したフェノールがいまでは石油化学製品に取って代られる。このような現状の中で、PPO樹脂の原料の合成のような石油化学の分野の研究が、特別研究として北海道の試験所で行われたのは以上のような理由による。

発端はまさしく北海道に置かれた国立地方試験所のなすべき研究そのものであったものが、研究を深めるにつれて地域性が次第に薄れてしまうという現象は、工業技術院さん下のいわゆる国立地方試として誕生した当初の15年の経過の中に非常にしばしば見られる。もし地域性が薄れたとの理由で研究を断念していたならば、国際レベルの研究成果は生れないであろうし、そのような理由で目まぐるしく研究テーマを変えていたならば優れた研究者は育ちはしないであろう。研究とは本来そういうものであり、研究で一番大事なものは人である。

昨年初めから工技院さん下の国立地方試のあり方が検討されている。地域への貢献を常に念頭に置かなければならないのは当然のことであるが、あまり地域性にこだわってかえって角を矯めて牛を殺すの愚をおかし、活気を失った、レベルの低い、くすんだ試験所を一つふやすだけのことにしてしまうことがあってはなるまいと考える。

アルキルフェノールの合成に関する研究

目 次

緒 論	1
第 1 章 触 媒	3
1 触 媒 探 索	3
1・1 はじめに	3
1・2 触媒の選定	3
1・2・1 触媒の調製	3
1・2・2 触媒の活性試験	3
1・2・3 反応後の触媒の示差熱分析	4
1・3 結果および考察	4
2 触媒の調製法と物理的性状	8
2・1 はじめに	8
2・2 実験方法	8
2・2・1 触媒調製法	8
2・2・2 X線回折による分析法	8
2・2・3 細孔構造の測定法	9
2・3 結 果	10
2・4 考 察	13
2・5 ま と め	15
3 触媒調製法と化学的性状	15
3・1 はじめに	15
3・2 実験方法	15
3・2・1 実験装置および反応条件	15
3・2・2 触媒粒子の外部および内部拡散抵抗の検討	16
3・2・3 反 応 速 度	16
3・3 結果および考察	17
4 触媒の活性変化	18
4・1 はじめに	18
4・2 実験方法	19
4・2・1 長期活性試験法	19
4・2・2 触媒の劣化試験法	19
4・2・3 触媒の物性測定法と活性試験法	19
4・3 結果と考察	20

4・4 ま と め	21
第2章 アルキル化反応とアルコール分解反応	23
1 はじめに	23
2 実験方法	23
2・1 実験装置および反応条件	23
2・2 反応生成物の分析法	23
3 結果および考察	23
4 ま と め	26
第3章 反 応 機 構	27
1 はじめに	27
2 実験方法	27
2・1 触媒調製法	27
2・2 赤外吸収法による吸着スペクトル測定法	27
2・3 酸塩基特性の測定法	28
2・4 ピリジンによる被毒試験法	28
3 結果および考察	29
3・1 吸着フェノールの赤外吸収スペクトル	29
3・2 触媒の酸塩基特性とフェノールの吸着状態	30
3・3 吸着メタノールの赤外吸収スペクトル	31
3・4 ピリジンによる被毒効果	31
3・5 選択的アルキル化反応機構の考察	32
4 ま と め	33
第4章 反 応 速 度	34
1 はじめに	34
2 実験方法	34
2・1 試料と分析方法	34
2・2 装置と操作法	34
3 結 果	34
3・1 拡散抵抗の影響	34
3・2 反 応 結 果	34
4 考 察	35
4・1 反 応 速 度 式	35
4・2 反応条件の検討	39
5 ま と め	40
第5章 中間規模装置による試験	42
1 はじめに	42
2 装置概要	42
3 運転方法	44
3・1 分析方法	44

3・2	原料組成と触媒	45
3・3	運 転 手 順	45
4	試 験 条 件	45
5	試 験 結 果	49
6	考 察	53
6・1	触媒層内の温度分布	53
6・2	生成物の組成	54
6・3	触媒の性状	56
6・4	運転上の諸問題	57
7	ま と め	58
第6章 反応器のシミュレーション		60
1	はじめに	60
2	触媒充填層の伝熱特性	60
2・1	実 験 方 法	60
2・2	実 験 結 果	61
2・3	考 察	61
3	シミュレーション	62
3・1	基礎式とその解法	62
3・2	諸 物 性 値	63
3・3	結果と考察	63
4	ま と め	66
総 括		68
付録Ⅰ ガスクロマトグラフによる分析法		70
1	気体生成物の分析法	70
2	水とメタノールの分析法	71
3	芳香族化合物の分析法	71
付録Ⅱ 熱力学的関数		73
1	標準生成熱と標準生成自由エネルギー	73
2	エントロピー	73
3	エンタルピー関数	74
4	諸 関 数 値	74
5	反応の平衡定数と反応熱	77
Synopsis		79

アルキルフェノールの合成に関する研究

研究担当者氏名

第1部

吉 田 雄 次 小谷川 毅 山 本 光 義 下 川 勝 義

第3部

富 田 稔 安 達 富 雄

緒

論

当所では、寒冷地における家庭用暖房炭の無煙化を目的とした固体無煙燃料の製造に関する研究¹⁾、ならびに、副生する低温タールの有効利用に関する研究²⁾を行っていた。

石炭の低温乾留（乾留温度、約500℃）によって得られる低温タールは、コークス製造を目的とした高温乾留によって得られる高温タール（乾留温度、約1,100℃）に比して酸性油（フェノール類）の含有量が著るしく多く、かつ、激しい熱分解を受けていないため、その成分も非常に複雑である。このため、低温タールの有効利用をはかるには脱アルキル反応によって酸性油の軽質化または均質化をはかることが必要となる。

アルキルフェノール類は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、酸化防止剤、界面活性剤等の原料として工業的に重要な化合物である。これらは石炭の低温乾留生成物や水素化分解生成油中に60余种確認されているが、工業的にはフェノール、クレゾールのみが分離精製されているに過ぎない³⁾。その後、石油化学工業の発達に伴ってフェノールをはじめとして次第に合成法がとって代るようになった。

従来の合成法はハロゲン化アルキルやオレフィンをアルキル化剤としフリーデルクラフツ触媒の存在下で液相で行われていたが⁴⁾、工業的プロセスとして有利な流通法が採り入れられ、アルコールをアルキル化剤とする気相合成法が多くなった⁵⁾。しかし、これらの合成法はいずれも選択性に乏しく、目的とするアルキルフェノールを高収率で得

ることは極めて困難である。例えば、フェノールのオルトおよびパラ位の電子密度は高く、これにアルキル基のような親電子試薬が作用すれば容易に *o*-および *p*-アルキルフェノールが生成し、さらに、*m*位への異性化によって *m*-アルキルフェノールを生成することから選択率を低下させている。

一般に触媒の活性は、クラッキング等では原料の転換率を高めることに重点が置かれているが、合成反応ではそれに加えて選択率を高めることが強く望まれている。アルキルフェノール類の合成法もその例にもれるものではない。

近年、PPO樹脂[Poly-(2,6-dimethyl)Phenylene Oxide]と呼ばれる全く新しい耐熱性樹脂が開発されたことから^{6,7)}そのモノマーである2,6-キシレノールの合成法が注目を集め、研究も活発になった。

キシレノールには6つの異性体が存在するが、それらは物理的、化学的に類似した性質を持つものが多く、これらの混合物から目的とする2,6-キシレノールを高純度で分離することは極めて困難である。加えて、2,6-キシレノールはPPO樹脂モノマーとしての用途が定められているためポリマーグレードの極めて高い純度が要求されている（純度99.9%以上と言われている）。このため、2,6-キシレノールを合成するには従来にない優れたオルト位アルキル化に対する選択性を示す触媒の開発が必要である。

ゼネラルエレクトリック社ではこの目的に沿う

優れた触媒(MgO)を開発した⁸⁾その後、数多くの触媒が開発されたが、それらは周期律表第Ⅰ族から第Ⅷ族までの広範な金属酸化物から成っている⁹⁾。その中で特徴的なことは酸化マグネシウムや希土類酸化物を含む触媒が多く、これらのオルト位メチル化の選択性は高いのに対して、アルミナを触媒に用いた場合はアニソールや*m*-, *p*-クレゾールを副生して選択性が低下していることである。この他、シクロヘキサノンとホルマリンとの反応¹⁰⁾や*m*-キシレンのスルホン化法¹¹⁾などがあるが、そのほとんどが特許であるため詳細な内容を知ることが困難である。

このような背景のもとで、酸化亜鉛-酸化鉄触媒がフェノールのオルト位アルキル化に優れた選択性を示すことを見いだしたことから、本触媒上での選択的オルト位アルキル化反応機構の解明、および、2,6-キシレノール合成プロセスをスケールアップするための基礎資料を得ることを目的として研究を行った。

一般に、プロセスのスケールアップに必要と考えられる基礎資料には極めて多くの研究課題が与えられているが、その中のいずれの研究課題が最重点と考えるかによってそのプロセスの特徴が見出せるであろう。

本プロセスは、第4章で述べるように、主反応が発熱反応であり、同時に起る副反応が発熱反応と吸熱反応とが混在する極めて複雑な複合反応と考えることができる。このため、反応速度式の決定および触媒層の温度分布の解析を主たる研究課題として研究を進めた。

以下に、各章毎の研究概要をまとめ、本研究を遂行する意図とその内容を明らかにした。

第1章では、フェノールのオルト位アルキル化に優れた選択性を示す酸化亜鉛-酸化鉄触媒を見いだした経緯、種々の調整法によって得られた本触媒の細孔構造の解析、および、それらの触媒上での活性試験の結果から本プロセスに最適と思われる触媒組成ならびにその調整法について検討した結果について述べた。

第2章では、C₁~C₄アルコールによるアルキル化反応における選択性、ならびに、同時に起るアルコールの分解反応の反応径路について検討したものである。

第3章では、触媒上でのフェノールおよびメタノールの吸着状態を赤外吸収スペクトル法で観察

し、あわせて、本触媒の酸塩基特性を求め、これより、フェノールのオルト位における選択的アルキル化反応機構ならびにメタノールの分解反応機構について解析した結果について述べた。

第4章では、フェノールとメタノールとの反応における個々の反応速度式を決定し、これらに基づいて諸反応条件を検討した結果について述べた。

第5章では、54mmφ、119mmφおよび186mmφの反応管を備えた中間規模反応装置により、運転上の諸問題を解決する方法を検討し、その後、触媒層内の温度分布に加えて、充填層内の触媒活性分布を側定するとともに、触媒層内での反応熱を制御する方法を検討した結果について述べた。また、54mmφ反応管を用いて、2回の100時間の連続運転を行った結果についても述べた。

第6章では、触媒充填層内の伝熱特性を解析し、得られた結果と反応速度式とから諸反応条件における反応結果についてシミュレーションを行った結果について述べた。

終りに、本研究の結論を兼ね、総括を行った。

Literature cited

- 1) Reports of The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, No.1.
- 2) Reports of The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, No.2
- 3) Coal Tar Association of Japan, "Taru Kogyo Benran", 1960.
- 4) G. A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Vol. II, part I, Interscience, New York (1964).
- 5) N. M. Cullinane and S. J. Chard, J. Chem. Soc., Vol. 1945, 821.
- 6) A. S. Hay, G. F. Endres, and J. W. Eustance, J. Amer. Chem. Soc., Vol. 81, 6335(1959).
- 7) A. S. Hay, J. Polymer Sci., Vol. 58, 581(1962).
- 8) General Electric Co., US patent 3446856.
- 9) T. Kotanigawa, Journal of The Japan Petroleum Institute, Vol. 17, 286(1974).
- 10) General Electric Co., US patent 3,280,201.
- 11) Sumitomo Kagaku Co., Japanese Patent, Application No.43-2693, ibid, 43-22968.

第1章 触 媒

1 触 媒 探 索

1・1 はじめに

アルキルフェノール類の脱アルキルには従来から高圧水素化脱アルキル反応が用いられてきたが、この方法では、同時に脱ヒドロキシル反応も起るため目的に沿わなかった。そこで、水蒸気によって脱アルキルする方法について検討した。同様の反応はBalandinら¹⁾によってすでに研究されていたが、タール酸性油のような高沸点混合物についても活性を示す触媒を探索するため多数の金属酸化物についてその活性を調べた。この中から、酸化亜鉛-酸化鉄2元素系触媒が有効であることを見出した。²⁾ すなわち、2,4-キシレノールと水蒸気との混合ガスを480℃でこの触媒と接触させると、約80%の選択率でオルト位メチル基が脱アルキルされて

-クレゾールが生成する。しかし、*o*-クレゾールはほとんど生成しない。このことは、この触媒はフェノールのオルト位を選択的に活性化するものであると理解された。³⁾

この頃、PPO樹脂の出現に伴って2,6-キシレノール合成法の研究が注目を集めていた。そこで、この触媒をフェノールのメチル化反応に適用したところオルト位メチル化に優れた選択性を示すことを知った。^{4,5)}

この触媒は酸化亜鉛および酸化鉄が等モル組成となるようにそれぞれの硝酸塩水溶液にアンモニアを滴下して共沈させて調製された。また、この触媒のX線回折の結果は亜鉛フェライトであった。このため、亜鉛フェライト以外の各種のフェライトについても触媒活性の有無を検討するなどして触媒のスクリーニングを行い、工業的にも有利な触媒の探索に努めた。

1・2 触媒の選定

1・2・1 触媒の調製

触媒は $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}$, または Ni) となるように硝酸塩水溶液から共沈法により調製された。

a) 0.1モルのマグネシウム、カルシウム、バリウムまたは亜鉛の15%水溶液に、それぞれ、0.2モルの第2鉄の15%水溶液を加え、攪拌しつつ、

14%アンモニア水を加えpHを6.4に調整して沈澱を完結させる。

b) 0.1モルの第2銅、マンガン、ニッケルまたはコバルトの15%水溶液に、それぞれ、0.2モルの第2鉄の15%水溶液を加え、攪拌しつつ3N-苛性ソーダ水溶液を加えpHを9.6に調整して沈澱を完結させる。

この調整溶液を一夜攪拌し続けたのちのpHが安定していることを確かめる。その後、沈でんをろ過し、十分に水洗したのち、得られたケーキを150℃で乾燥させて粉碎し、さらに、空气中で400℃3時間焼成する。これを12~14メッシュに粉碎して触媒とした。

1・2・2 触媒の活性試験

活性試験に用いた反応装置をFig.1-1に示した。反応管は長さ500mm、内径18mmのパイレックスガラスで作られ、ほぼ中央部にガラスの目皿をとりつけてある。所定の触媒を充填したのち、予熱部までの反応管内の空間に12~14メッシュのガラスビーズを充填して原料ガスの逆混合を起さないように配慮した。

原料のフェノールとメタノールは混合してマイクロフィーダーにより予熱部に注入され、同時にキャリアガスとして導入された窒素ガスによって気化同伴されて触媒層に導かれる。予熱部は反応管と直結しており、リボンヒーターにより250~280℃に加熱されている。反応管は電気炉により外熱され、管壁に接触した熱電対を検出端として反応温度を制御した。制御範囲は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ である。反応温度は触媒層中心に設置された別の熱電対によって測定される。反応生成物は空気コンデンサー部を経て、ドライアイス-メタノールで-20℃に冷却された2個のトラップで捕集される。非凝縮性ガスはガスサンプリング部を経て湿式ガスメーターで発生量を測定したのち、大気に放出した。反応生成物を全て分析するには3台のガスクロマトグラフが必要である。すなわち、芳香族類の分析にはSilicon Oil DC550を充填剤に、メタノールと水の分析にはPorapak Qを充填剤に、気体生成物の分析には活性炭を充填剤にして分析を行った。その詳細を付録Iに示した。

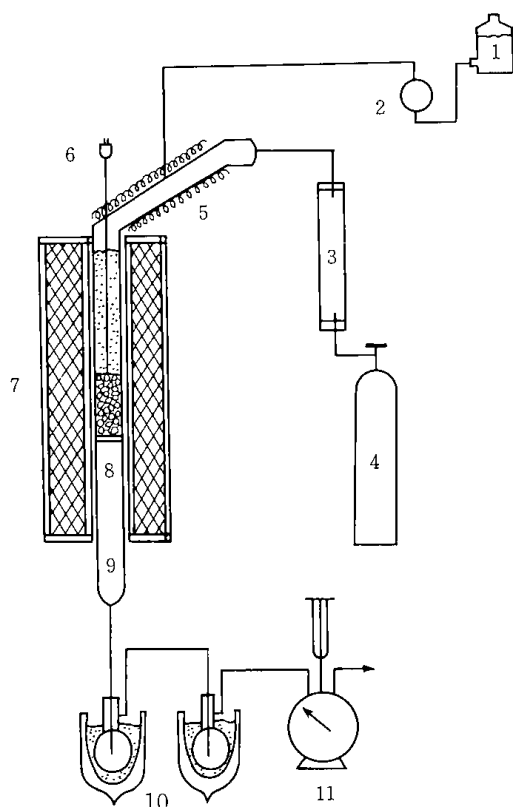


Fig. 1-1 Schematic diagram of the reaction apparatus

- | | | |
|----------------------------|-----------------|---------------------------|
| 1. Reactant | 5. Pre-heater | 9. Reactor |
| 2. Feed pump | 6. Thermocouple | 10. Methanol-dry ice trap |
| 3. Silica gel | 7. Furnace | 11. Gas meter |
| 4. N ₂ cylinder | 8. Catalyst bed | |

活性試験は下記の条件で7時間連続して行い、定常状態での分析値からその触媒の活性を求めた。

活性試験のための反応条件：

触媒量	6.1ml
反応温度	350℃
接触時間	1.6sec
原料分圧	{ フェノール 0.056 atm メタノール 0.564 atm 窒素ガス 0.380 atm

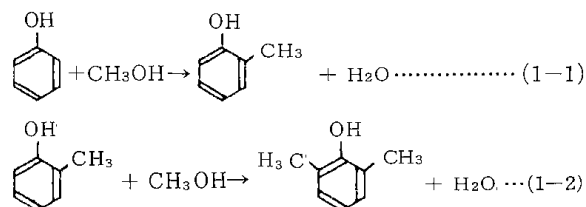
1・2・3 反応後の触媒の示差熱分析

7時間反応を行ったのち、原料の供給を止め窒素ガスのみをパージし、反応管出口より反応生成物が認められなくなったことを確かめてから触媒を冷却し、管外に取り出す。その1部を十分に粉碎して、理学電機製“Thermoflex 8002D”示差熱天びんで昇温時における示差熱および重量変化を同時測定した。その条件は、

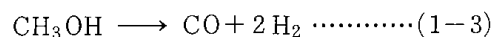
昇温速度, 10℃/min
TGA 感度, 5 mg(full scale)
DTA 感度, ±100μV
雰囲気, 空気
触媒量, 60~80mg

1・3 結果および考察⁸⁾

種々の触媒上でのフェノールとメタノールとの反応の結果を Table 1-1a および 1-1b に示した。これらの結果は、いずれの触媒上でもフェノールのメチル化反応と同時にメタノールの分解反応も進行することを示している。これらの反応径路について考察すると、フェノールのメチル化反応は、Fig.1-2 の結果から、次式で示すような逐次反応で進行することは明らかである。



メタノールは、Table 1-1 b に示した分解ガス組成から考えて、先ず、次式のように分解する。



しかし、分解ガス中には炭酸ガスおよびメタンガスが含まれている。これらの生成径路を知るた

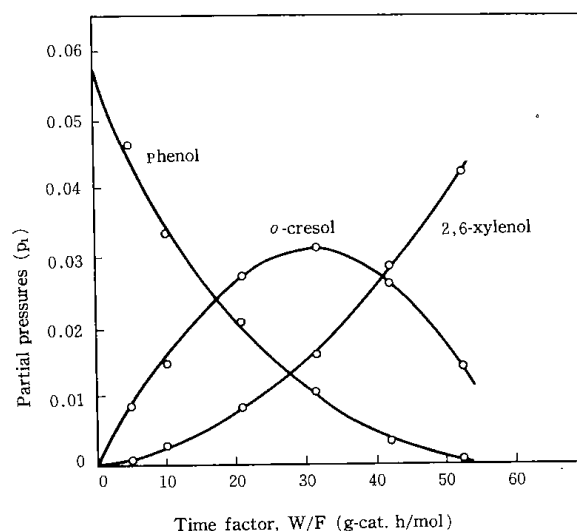
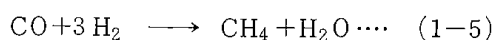
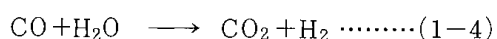


Fig. 1-2 Relations between partial pressures and time factor (W/F)

Reaction conditions; Reaction temp, 350℃,
Reactants, phenol(0.056atm), methanol
(0.564atm), nitrogen gas (0.38atm).

め、系内に水蒸気を共存させたところ、分解ガス中の一酸化炭素およびメタンガスの分圧は著しく低下し、代って、水素および炭酸ガスの分圧が上昇した。これらの結果は、式(1-3)で生成した一酸化炭素と水蒸気が水性ガス転化反応によって炭酸ガスを生成し、加えて、触媒中の酸化鉄によってメタン化反応が促進されたものと考えることができる。



よって、水蒸気の添加により炭酸ガスの分圧が増すことになる。しかし、メタンガスの分圧が減少することは水蒸気の添加とは直接の関係は見いだせなかった。式(1-4)が促進されたことによって系内の一酸化炭素の分圧が減少し、これに伴って式(1-5)が抑制されたことによると考えられる。

Table 1-1a から、酸化ニッケル-酸化鉄触媒を除いて、いずれの触媒もオルト位メチル化の選択率が高い。しかし、同時に、メタノールの分解反応は副反応であり、工業的にも好ましくないため、これらの触媒の中から本研究に用いる触

媒を選択するためにはメチル化反応を効率良く促進する触媒を選択しなければならない。このため、Fig. 1-3 に、2,6-キシレノール収率とメタノール回収率との関係をプロットした。この図において、もし、プロットが右上にあればメチル化

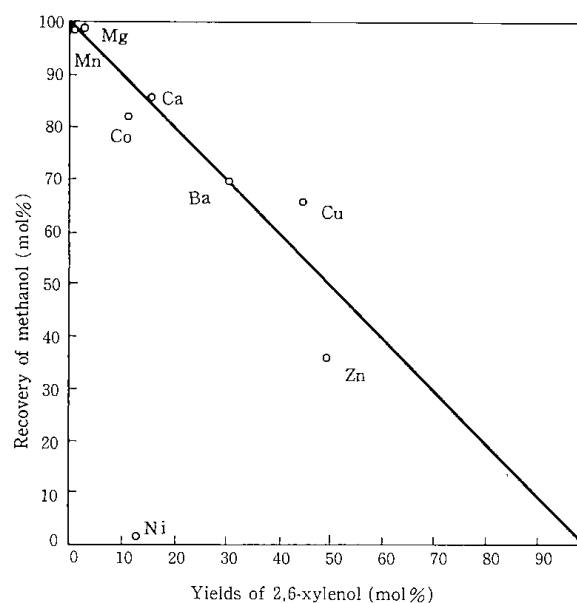


Fig. 1-3 Relations between the methylation of phenol and the decomposition of methanol

Table 1-1a Reaction products on the $\text{MO-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst

M of $\text{MO-Fe}_2\text{O}_3$	Cu	Mg	Ca	Ba	Zn	Mn	Co	Ni ^{a)}
Phenol converted, mol%	95.3	8.8	68.7	82.5	88.4	24.0	63.9	67.5
Selectivity, % ^{b)}								
o-Cresol	41.0	75.3	79.3	64.3	43.5	83.9	82.6	53.2
2,6-Xylenol	59.0	24.7	20.3	35.6	56.5	13.1	17.3	18.6
Methanol converted, mol%	42.3	5.1	23.1	28.7	66.5	2.2	23.8	98.3
Selectivity, % ^{c)}								
Methylation	31.5	22.1	41.9	38.7	21.0	100	32.5	6.6
Decomposition	68.5	77.9	58.0	61.3	79.0	—	67.5	93.3

a) Selectivity for benzene, toluene, xylene and carbonization are 12.4, 5.0, 1.0 and 9.8, respectively.

b) Given by (moles of o-cresol or 2,6-xylenol per moles of phenol converted).

c) Given by (moles of methyl group in products or gaseous products per moles of methanol converted).

Table 1-1b Compositions of gaseous products on the $\text{MO-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst

M of $\text{MO-Fe}_2\text{O}_3$	Cu	Mg	Ca	Ba	Zn	Mn	Co	Ni
Carbon dioxide, mol%	17.5	17.6	16.1	17.3	18.2	—	16.9	17.8
Hydrogen, mol%	53.5	49.1	37.4	39.0	64.2	—	51.7	64.4
Methane, mol%	21.7	27.0	37.0	35.3	7.9	—	21.4	12.6
Carbon monoxide, mol%	7.3	6.3	9.5	8.4	9.7	—	10.1	5.2

反応のみが進行してメタノールの分解は起らないことを意味し、プロットが左下にあれば、これと正反対のことを意味する。この図から、酸化亜鉛-酸化鉄および酸化銅-酸化鉄触媒を除いては活性が低いので本研究の触媒から除外した。

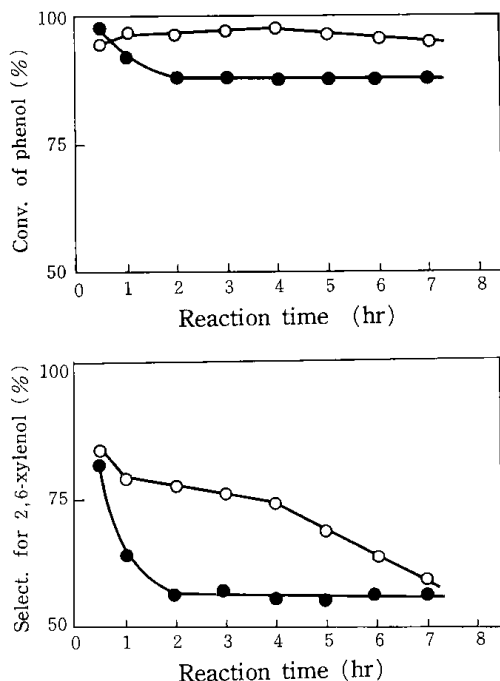


Fig. 1-4 Relations between activities of $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst

$\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst (○), $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst (●).

しかし、Fig. 1-4 に示したように、酸化銅-酸化鉄触媒上での反応結果は反応開始後7時間目でも、なお、2,6-キシレノールの選択率は急激に低下し活性は不安定である。これに対して、酸化亜鉛-酸化鉄触媒の場合は反応開始後3時間で、ほぼ定常状態が得られた。このため、本反応に用いる触媒としては酸化亜鉛-酸化鉄触媒が好ましいと考えられる。

ついで、酸化亜鉛-酸化鉄触媒の組織の影響を調べた。触媒の調製法および活性試験は1・2・1および1・2・2に準じた。Table 1-5には種々の組織の酸化亜鉛-酸化鉄触媒の活性試験の結果を示した。この結果、本研究に用いる最も好ましい触媒は酸化亜鉛(65モル%)-酸化鉄(35モル%)で、このX線回析の結果からその組成は $\text{ZnO} \cdot \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ であると結論された。

これまで、種々の触媒の中から本反応に最も好ましい触媒を探索した経緯について述べた。しかし、Fig. 1-4 に示したように活性の経時変化がみられる。このことは反応の初期における触媒の状態が次第に変化したことによるものと考えられる。このような活性の経時変化を支配する因子としては、シンタリングに伴う表面積の減少、接触反応に伴う表面の変質、生成物特に炭素質の沈着による活性点の汚染などが考えられる。このため、反応前後の表面積を測定し、これらをTable 1-4に対比させた。いずれの触媒も反応後の表面積は

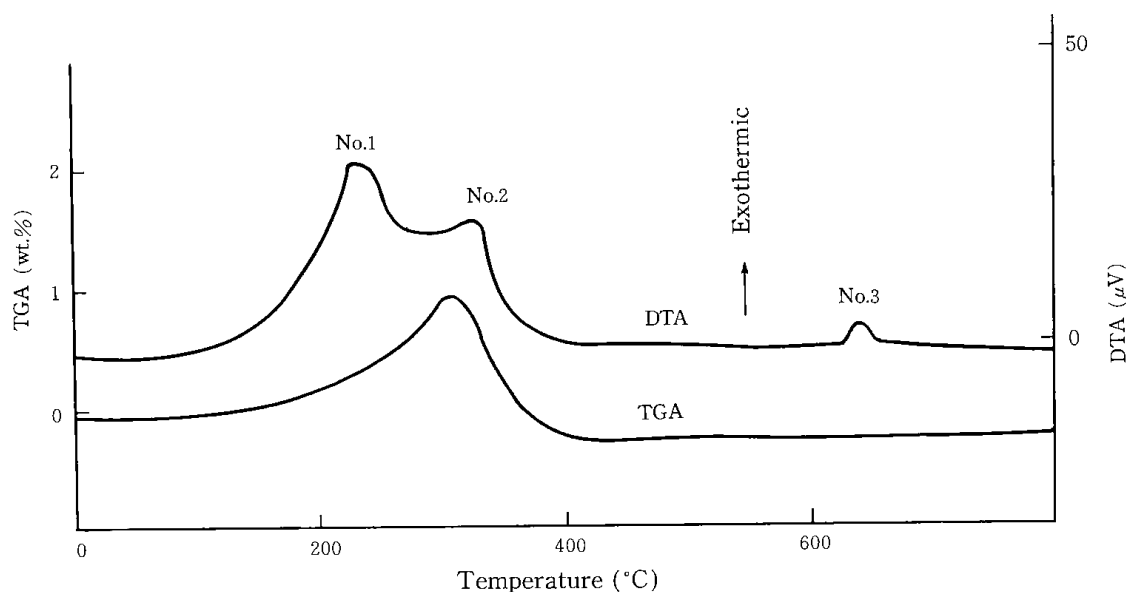


Fig. 1-5 A typical differential thermogravimetric curve

Conditions: Heating rate; $10^\circ\text{C}/\text{min}$, TGA sens.; 5 mg (full scale), DTA sens.; $\pm 100\mu\text{V}$, Atmosphere; air.

— 2b に示したMOと Fe_2O_3 との固相反応の反応熱が発熱であることからDTA(Ⅲ)は還元によって分解したMOと Fe_2O_3 とが再び MFe_2O_4 になる固相反応であることが分る。Table 1—3には熱分析の結果をまとめた。

このように、触媒のマクロ的な変化を示差熱分析によって追跡した。これらの結果はScheme 1—1のようにまとめられ、これらの径路に従って触媒の劣化、再生が繰り返されるものと判断される。

2 触媒の調製法と物理的性状

2.1 はじめに

多孔質な固体触媒の物理的構造を表わすのに用いられる基本的な量は、比表面積、全細孔容積ならびに細孔分布である。これらは触媒反応に直接関係する基礎的な量である。このような情報は触媒の細孔内有効拡散係数¹²⁾や反応の選択率との関係^{13,25)}など触媒活性の物理的因子にかかわる問題を論じる上で極めて重要である。工業的には、すでに細孔構造の知れた担体に触媒を担持させてその効果を上げた例も多い。たとえば、安井らはエチレンから酢酸ビニールを合成する触媒として、異なる細孔を有する数種のアルミナにパラジウムを担持させ、その細孔構造と反応率との関係を研究し、酢酸ビニール合成反応に有効な触媒の担体の機能を明解に説明している。¹⁴⁾

本研究における2,6-キシレノール合成用触媒($\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$)は、第1章、1節の結果から知れる通り、無担体で用いられる。このため、触媒の調製法によって細孔構造が異なるであろうと考えられるため、出発物質の異なる5つの調製法を選び、それぞれについて焼成温度を変え、その調製法と細孔構造の関係、加えて、X線回折の結果から結晶成長との関係についても検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 触媒調製法

触媒に用いる、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硝酸亜鉛、硝酸第2鉄およびアンモニア水はキシダ化学製試薬特級を用いた。水酸化第2鉄は硝酸第2鉄1モルを脱イオン水5ℓに溶解し、これに14%アンモニア水を加えて沈でんさせ、充分水洗したのち、110℃で1夜乾燥させて調製した。また、酸化第2鉄は前記水酸化第2鉄を400℃、3時間焼成して調製した。

このような出発物質を、 $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ のモル比が

2となるように組合せて5つの触媒を調製した。

(圧縮成型)

触媒A；2モルの酸化亜鉛と1モルの酸化第2鉄のそれぞれの粉末を充分混合し、錠剤成型機で圧力150kg/cm²で直径3mmの円筒型に成型する。

(混練-押出し成型)

触媒B；2モルの炭酸亜鉛と1モルの酸化第2鉄とを混合し、これに71gの脱イオン水を加えたのち、混練機を用いて、50℃で6時間、充分に混練してペーストを作った。得られたペーストを押出し成型機によって直径3mmのワイヤー状に押出す。

触媒C；1モルの酸化亜鉛と1モルの水酸化第2鉄とを混合し、これに67gの脱イオン水を加えたのち、触媒Bと同じ方法でペーストを作り、ワイヤー状に成型する。

触媒D；1モルの炭酸亜鉛と1モルの水酸化第2鉄とを混合し、これに67gの脱イオン水を加えたのち、触媒Bと同じ方法でペーストを作り、ワイヤー状に成型する。

(共沈-押出し成型)

触媒E；1モルの硝酸亜鉛と1モルの硝酸第2鉄とを28ℓの脱イオン水に溶解したのち、溶液を攪拌しつつ14%アンモニア水を徐々に加えpH値を6.85に調製する。この時、攪拌によってコロイド状の沈でんが分散して徐々にpH値が変化するためアンモニア水を加えて再度pH値を調整する。この操作を繰り返したのち、1夜放置してpH値が変化しないことを確かめてから沈でんをろ過し、脱イオン水で充分水洗して得られたペーストをワイヤー状に成型する。

以上、5つの方法で得られた錠剤とワイヤーは、始め150℃で10～12時間乾燥させたのち、乾燥空気を送りながら電気炉で500℃、600℃、700℃および800℃でそれぞれ3時間焼成する。これらを粉碎し、12～14メッシュにふるい分けして触媒(A)～(E)とした。

2.2.2 X線回折による分析法

理学電機製X線回折装置を用い、X線管球(鉄)の印加電圧を35KVに、電流8mAにしMnフィルターを通した $\text{FeK}\alpha$ 線によって触媒のX線回折を行った。

触媒中の結晶の大きさを測定するために、Scherrerの式(Eq. 1—6)を用いた。¹⁵⁾

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{(B-b) \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots (1-6)$$

ここで、 D は結晶素子の平均直径($\text{\AA}$)、 λ は、 $\text{FeK}\alpha$ 線の波長($1.936 \text{\AA}$)、 K は被検試料の θ におけるピークの半値巾(ラジアン)、 b は装置によるピークの拡がりに関する補正因子で、石英粉末について、あらかじめ求めた回折半値巾—回折角曲線を用いて任意の θ における値を求めた。

B および b を求める時にはゴニオメーターの回転速度を $1/4$ に落して半値巾の測定誤差を少なくするようにした。

触媒のX線回折に当って、 θ は各結晶の最強ピークの回折角を用いた。すなわち、酸化亜鉛のとき 46.1° 、亜鉛フェライトのとき 44.8° および酸化第2鉄のときは 42.0° である。

2・2・3 細孔構造の測定法

a) 比表面積の測定法¹⁶⁾

液体窒素温度における窒素ガス吸着等温線をBET式で解析して単分子吸着量 v_m (ml. STP/g)を求め次式(Eq. 1-7)により比表面積 Σ (m^2/g)を算出した。

$$\Sigma = s \times (v_m / 22400) \times 6.02 \times 10^{23} \dots\dots\dots (1-7)$$

ここで、 s は吸着分子断面積($15.8 \text{\AA}$)である。

測定にはFig. 1-6に示した通常の定圧吸着装置を用いた。すなわち、試料2.5~5.5 gを試料管

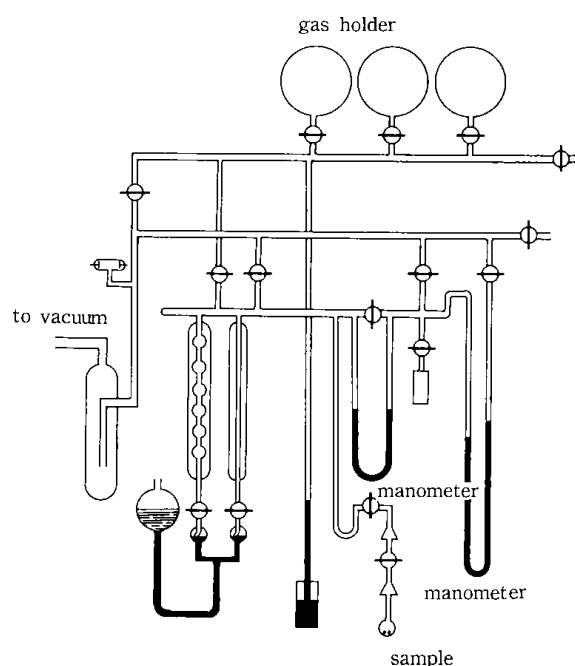


Fig. 1-6 Apparatus for measurement of the adsorption-desorption isotherms.

に採り、真空系に取りつけ、これを 220°C で6~12時間、 10^{-4} Torrになるまで排気したのち、ヘリウムガスを用いて試料管内の死容積を求めておく。ついで、排気して真空度が 10^{-4} Torrになったのち、試料管を真空系から取りはずして試料の重量を精秤する。これを再び、真空系に取りつけて真空度が 10^{-4} Torrになったのち、窒素ガスを用いて相対圧0.05~0.35の間の吸着等温線を求めた。

b) ガス吸着法による細孔分布の測定法¹⁸⁾

半径 $200 \text{\AA}$ 以下のマイクロ細孔分布を測定するには、ガス吸着法が用いられるが、ここではB J H法によって細孔分布曲線を求めた。この方法の基礎式は

$$V_s - V = \int_{r_p}^{\infty} \pi(r-t)^2 L(r) dr \dots\dots\dots (1-8)$$

ここで、

V_s ; 飽和圧力下での吸着量

V ; 平衡圧 P における吸着量

r ; 細孔半径

t ; 吸着層の厚さ

$L(r)dr$; 全細孔の長さ

r_p ; 毛管凝縮により満される最大細孔半径

この式を変形し、数値積分して細孔分布曲線が求められるが、具体的な手順は成書¹⁹⁾によった。

細孔分布の測定は比表面積測定に用いた定圧吸着装置(Fig. 1-6)を使用した。すなわち、試料容器にa)に準じて精秤した試料2.5~5.5 gを入れ、液体窒素温度で相対圧0.03~0.967の範囲の窒素ガスの吸着および脱離等温線を測定した。つぎに、熱力学的平衡が得られる脱離等温線からB J H法によって細孔分布曲線を求めた。

c) 水銀圧入法による細孔分布測定法²⁰⁾

Corlo Erba 社製、model 65 水銀ポロシメーターを用いて、半径 $75 \text{\AA}$ 以上のマクロ細孔分布を測定した。

水銀を微細孔に圧入するには、水銀の表面張力による抗力に等しい圧力を加え、これが平衡状態にあるとき、つぎの基礎式(Eq. 1-9)が与えられる。

$$\begin{aligned} \pi r^2 p &= -2 \pi r \sigma \cos \theta \\ r p &= 2 \sigma \cos \theta \dots\dots\dots (1-9) \end{aligned}$$

ここで r は細孔半径($\text{\AA}$)、 σ は水銀の表面張力(480 dyne/cm)、 p は圧入する水銀の圧力(kg/cm^2)、

θ は水銀と試料との接触角で、多くの金属酸化物について使用されている値(140°)を用いた。

測定にあたって、試料1.5～5gをFig. 1-7に示した試料管に採り、100℃で1時間 10^{-2} Torrの真空度で排気した後、試料容器を真空系から取りはずして精秤する。再び、試料容器を真空系に取りつけて加熱排気し、真空度が 10^{-2} Torrになってから水銀を注入した。その圧力は1～1000kg/cm²である。測定にあたって、試料容器に水銀のみを入れて加圧し、水銀の圧縮を補正した。

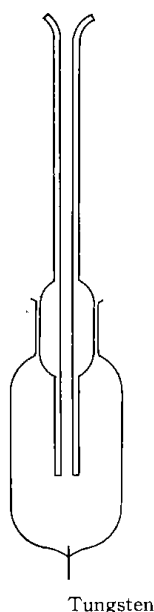


Fig. 1-7 Sample vessel for mercury porosimeter.

d) 全細孔容積の測定法¹⁷⁾

全細孔容積(V_g)を求めるには、ヘリウム置換法で真密度(ρ_t)を、水銀置換法で見かけ密度(ρ_p)を求め、次式(1-10)で計算する。

$$V_g = (1/\rho_t - 1/\rho_p) \dots\dots\dots (1-10)$$

真密度および見かけ密度は試料の重量を試料が排除したヘリウムおよび水銀の容積でそれぞれ割って求めた。

すなわち、真密度の測定にはFig. 1-6に示した定圧吸着装置に試料容器を取りつけ、あらかじめ740 Torrの圧力下でヘリウムによりその空容積(A)を求めておき、ついで、a)に準じて精秤した試料11～13gを入れた場合の試料容器の容積(B)を同条件で測定し、 $W/(A-B)$ として、 ρ_t を求めた。ここに、Wは試料の重量である。

見かけ密度の測定の場合は上記試料容器の代り

にFig. 1-8に示した測定部を取りつけ、上記と同様の操作で、試料(0.9～2.5g)が排除した水銀の容積を重量に換算して求めた。なお、測定圧は、900 Torrの一定値におさえた。

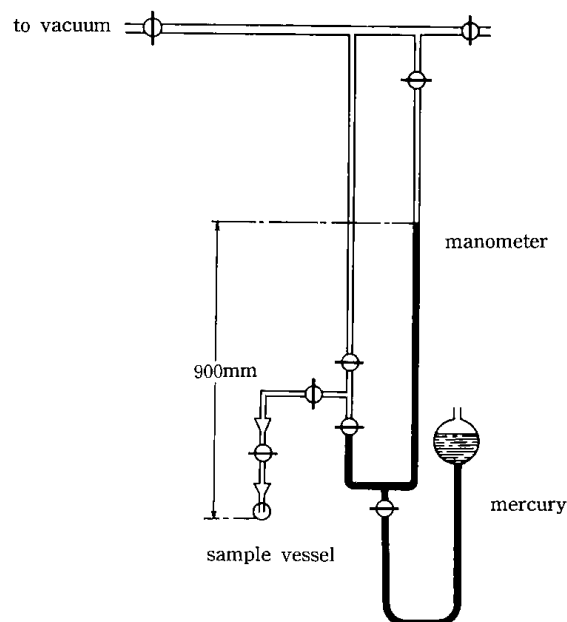


Fig. 1-8 Apparatus for measurement of the particle density.

2・3 結 果²²⁾

Table 1-6にX線回折の結果を、Table 1-7には触媒の物理的性質に関する結果をまとめた。

Table 1-6 Crystalline sizes of ZnO-Fe₂O₃ catalyst in several preparations

Catalyst symbol	Calcination (°C)	Crystalline sizes (Å)		
		ZnFe ₂ O ₄	ZnO	Fe ₂ O ₃
A	500	367	547	249
	600	405	684	467
	700	544	628	—
	800	609	684	—
B	500	—	234	346
	600	398	261	539
	700	462	305	619
	800	820	627	—
C	500	155	596	—
	600	424	627	—
	700	557	644	—
	800	661	684	—
D	500	340	254	—
	600	358	313	—
	700	634	393	—
	800	735	547	—
E	500	169	208	—
	600	347	255	—
	700	702	460	—
	800	772	562	—

触媒A ($2\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$) ; Table 1-6 の結果から, 500°C で焼成した触媒には酸化亜鉛 (61モル%), 酸化第2鉄 (23モル%) および亜鉛フェライト (16モル%) の3成分が混在しており, ほ

Table 1-7 Pore structure of $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalyst in several preparations

Catalyst symbol	Calcination ($^\circ\text{C}$)	Total pore volume (cm^3/g)	Surface area (m^2/g)	Pore radius ($\text{\AA}$)
A	500	0.265	9.4	610
	600	0.294	7.5	710
	700	0.276	5.8	960
	800	0.192	5.3	1300
B	500	0.442	35.0	150
	600	0.418	18.8	250
	700	0.373	15.0	290
	800	0.308	5.5	700
C	500	0.190	40.4	80
	600	0.190	14.4	270
	700	0.170	8.2	380
	800	0.110	5.6	390
D	500	0.189	21.2	135
	600	0.203	19.6	140
	700	0.152	5.3	380
	800	0.100	2.3	700
E	500	0.134	36.6	85
	600	0.126	12.6	175
	700	0.058	3.3	215
	800	0.013	—	—

とんど, 亜鉛フェライトへの固相反応は進行していない。これは酸化亜鉛と酸化第2鉄との固相反応によって, 亜鉛フェライトが生成する温度が 645°C 附近であることが, 第1章の Table 1-3 に示した熱分析の結果から明らかである。したがって, 600°C で焼成した触媒には, 5モル%の酸化第2鉄が残存しているが, 焼成温度が 700°C 以上の場合, 触媒中に酸化第2鉄は認められなかった。

これらの触媒の細孔分布曲線を Fig. 1-9 に示す。この図より, これらの触媒には約 $20\text{\AA}$ のマイクロ細孔と $500\text{\AA}$ 以上のマクロ細孔とが存在し, 両者は比較的明確に分割されている。全細孔容積に対するマイクロ細孔容積の比率は約4%で非常に小さく, ほとんどがマクロ細孔で占められている。

触媒B ($2\text{ZnCO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$) ; この系では, Table 1-6 から知れるように, 亜鉛フェライトは 500°C では全く認められない。しかし, 700°C で焼成した触媒には酸化亜鉛 (62モル%), 酸化第2鉄 (24モル%) および亜鉛フェライト (11モル%) となり, 800°C で焼成した触媒には酸化第2鉄は存在していない。

これらの触媒の細孔分布曲線を Fig. 1-10 に示

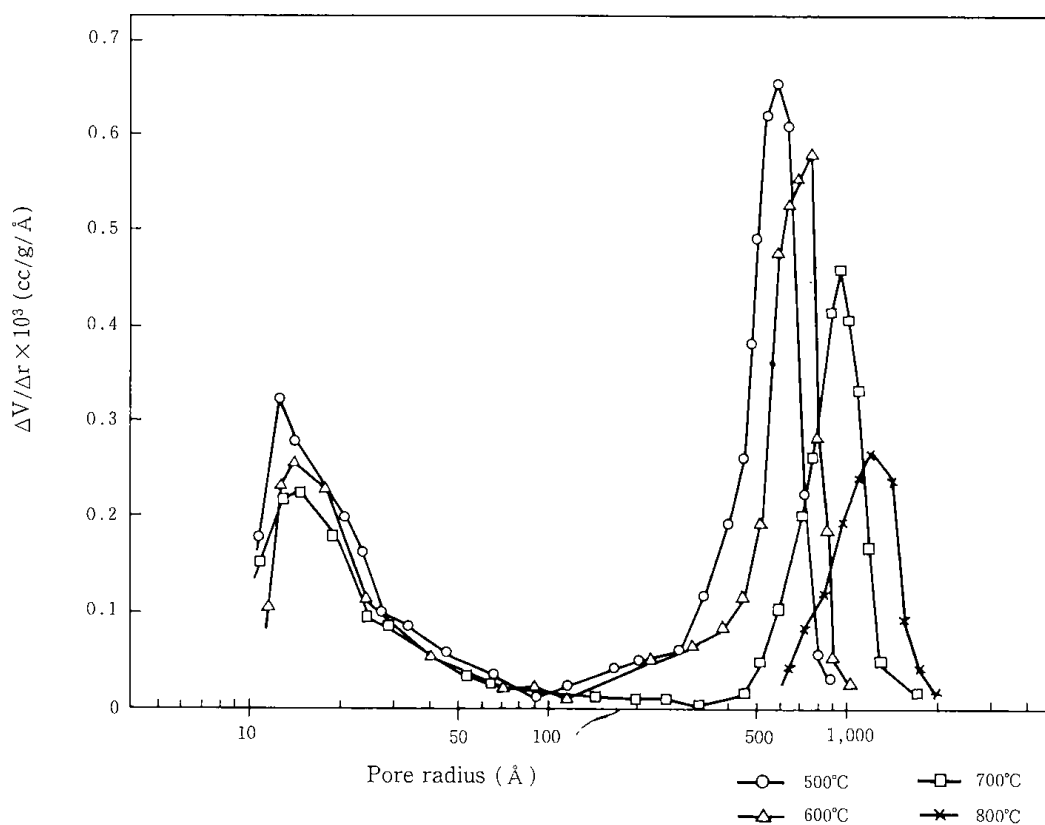


Fig. 1-9 Pore distribution of catalyst (A)

した。この触媒にも約20Åのマイクロ細孔と150Å以上のマクロ細孔が存在するが両者の細孔はあまり明確に分割されていない。これは細孔径が接近しているためであると思われる。全細孔容積に対するマイクロ細孔容積の比率は、500℃で焼成した触媒の場合20.6%であるが、焼成温度が600℃になると急激に減少して7.6%となり、700℃の場合は6.3%となった。

触媒C ($\text{ZnO}-\text{Fe}(\text{OH})_3$) ; この系では、焼成温度が500℃の場合でも酸化第2鉄は認められず、その成分は酸化亜鉛と亜鉛フェライトである。

これらの触媒の細孔分布曲線をFig. 1-11に示した。この系でも、約20Åのマイクロ細孔と80Å以上のマクロ細孔が存在しており、全細孔容積に対するマイクロ細孔容積の比は、焼成温度が500℃の触媒の場合22.7%、600℃では14.2%、700℃では8.6%、800℃では8.4%となり、焼成温度の上昇とともに徐々に減少した。

触媒D ($\text{ZnCO}_3-\text{Fe}(\text{OH})_3$) ; この系のX線回折結果は触媒Cに類似している。これらの触媒の細孔分布曲線をFig. 1-12に示した。この系でも、約20Åのマイクロ細孔と135Å以上のマクロ細孔が存在し、全細孔容積に対するマイクロ細孔容積の比は、焼成温度が500℃の触媒の場合、35.1%、600℃で34.8%と非常に大きい、700℃の場合では8.0%と著るしく減少した。

触媒E ($\text{Zn}(\text{OH})_2-\text{Fe}(\text{OH})_3$) ; この系は共沈法で調製したが、湿式法で亜鉛フェライトを作る場合、pH値が10以上とアルカリ過剰であることが必要であると報告されている。²¹⁾ この系の場合、pH値が6.85であるため、溶液中には亜鉛フェライトが生成しないと考えられる。しかし、500℃で焼成した場合、触媒CやDと同様に亜鉛フェライトが生成している。

この系の触媒の細孔分布曲線をFig. 1-13に示した。全細孔容積に対するマイクロ細孔容積の比は、

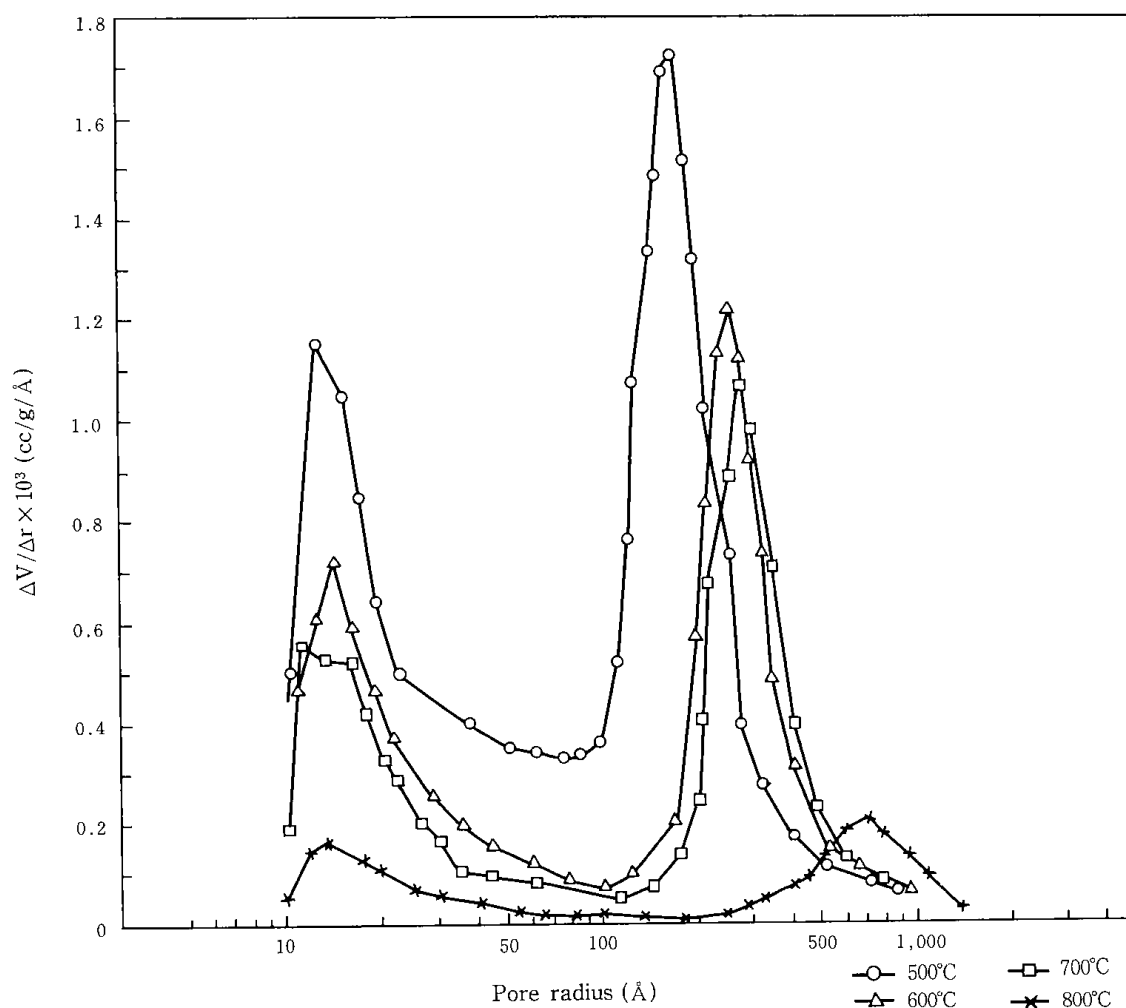


Fig. 1-10 Pore distribution of catalyst(B)

500℃で焼成した触媒の場合、16.6%、600℃では13.8%、700℃では6.5%と比較的変化が少ない。

2・4 考 察²²⁾

Johnson らはアルミナには3種の細孔が存在すると述べている。²³⁾すなわち、dehydration poreの他に、小さなinterparticle poreと粒子間の空ききと見なされるmacroporeである。しかし、酸化亜鉛-酸化鉄系では約20Åのマイクロ細孔と80Å以上のマクロ細孔の2種の細孔が存在する。

このマイクロ細孔径は焼成温度やTable 1-6に示した結晶サイズの変化によることなく、常に、約20Åである。また、触媒焼成時に出発物質の分解によって炭酸ガスや水を発生するが、その発生量は化学量論的には $D > B > E > C > A$ の順に小さくなる。このことと、全細孔容積に対するマイクロ細孔容積の比率が $D > B, C, E > A$ の順に小さくなることから、マイクロ細孔は脱水または脱炭酸ガスによるものと考えられる。

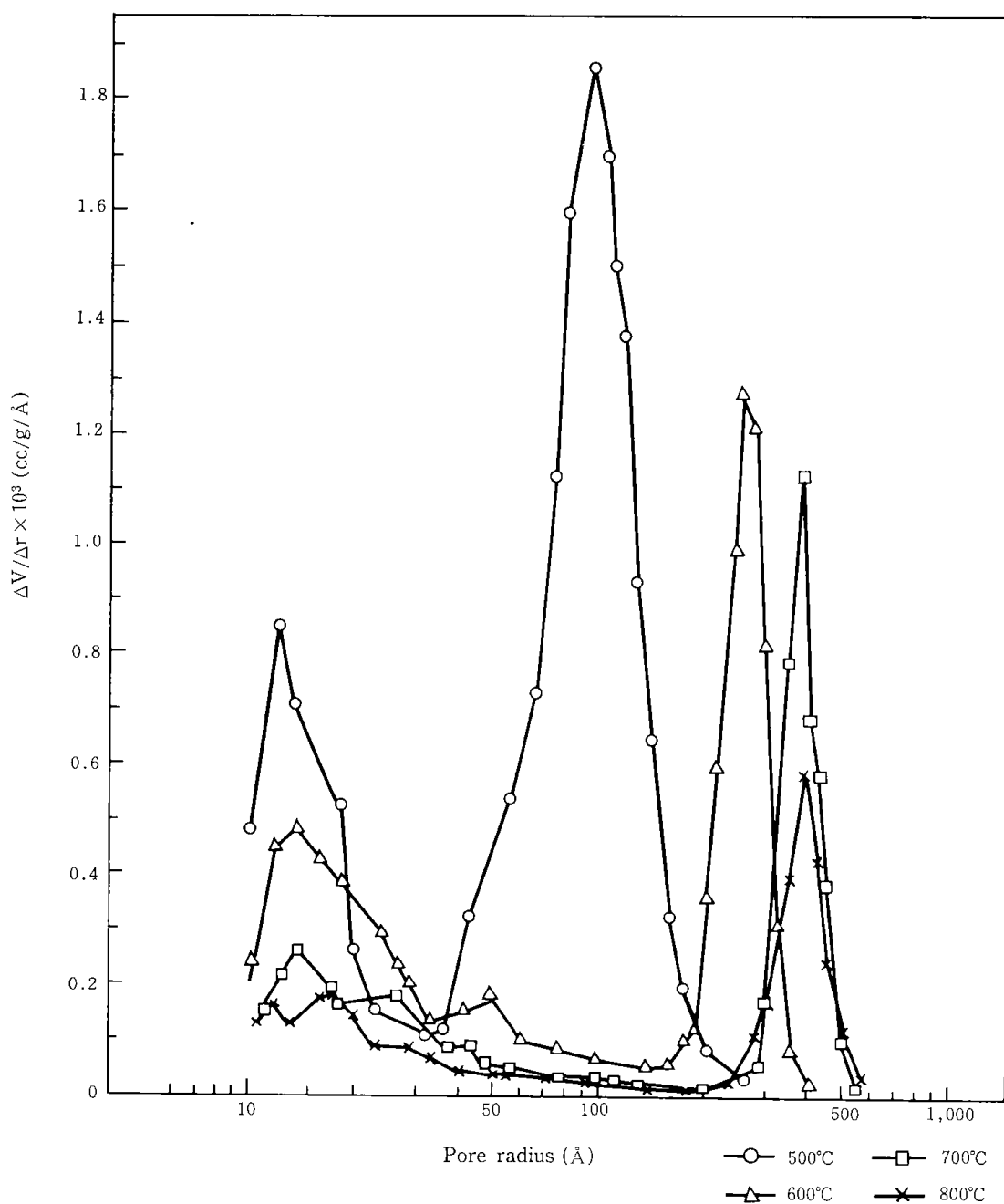


Fig. 1-11 Pore distribution of catalyst(C)

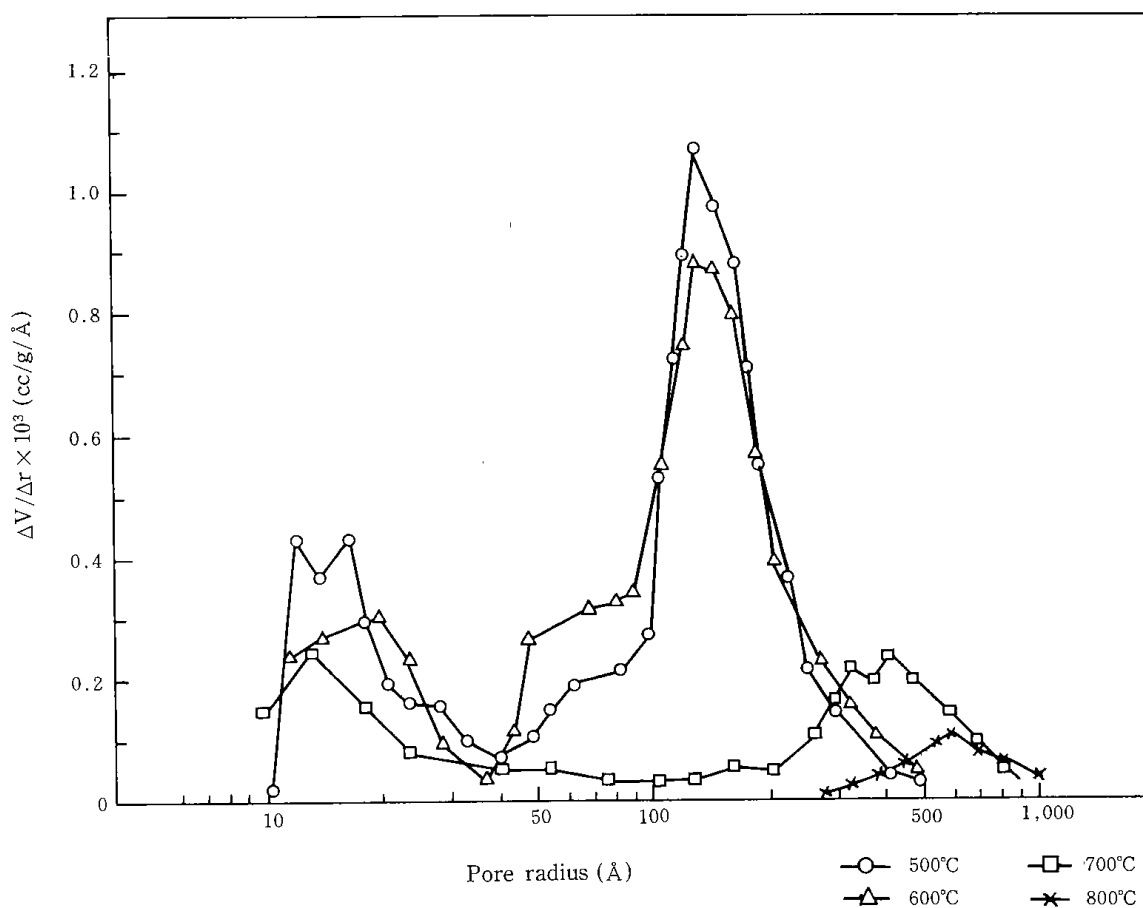


Fig. 1-12 Pore distribution of catalyst(D)

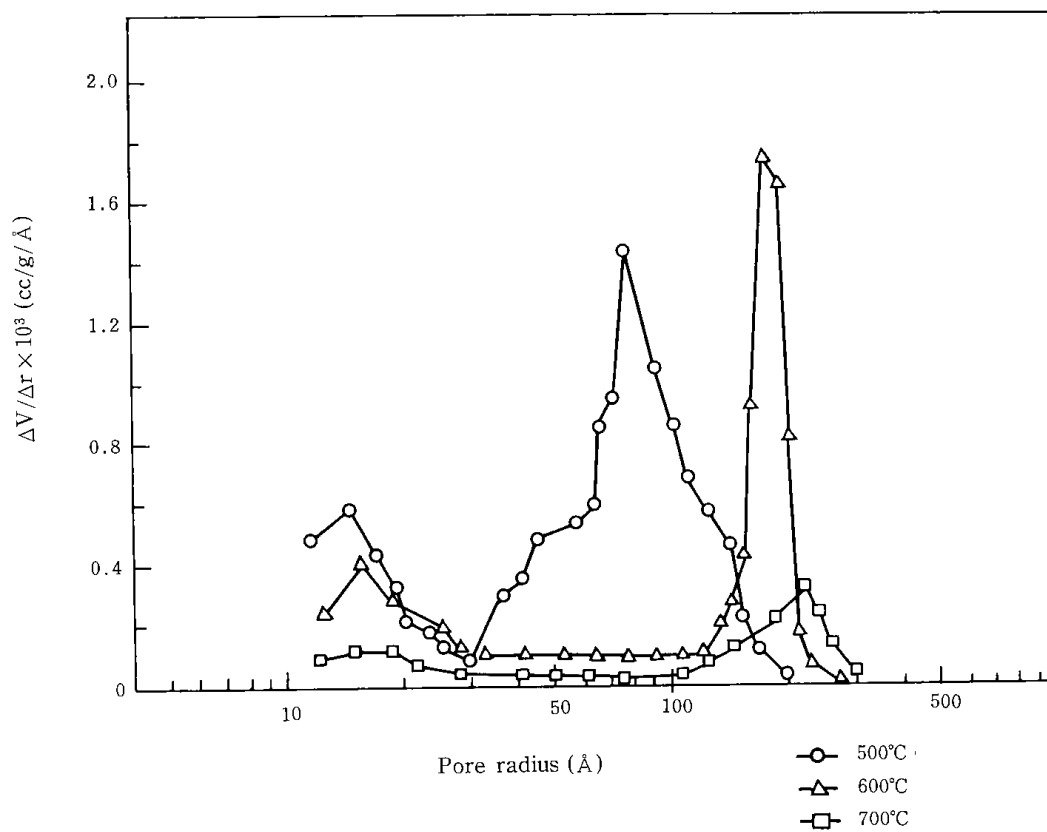


Fig. 1-13 Pore distribution of catalyst(E)

これに対して、マクロ細孔径は焼成温度の上昇とともに増大してゆく。また球体と仮定して求めた比表面積 $(d=6/\rho S)$ も焼成温度の上昇につれて増大している (Table 1-7)。このため、B J H法で求めたマクロ細孔径と比表面積との関係を Fig. 1-14 に示した。これより、マクロ細孔径は比表面積の上昇につれて次第に増大することと、および、両者の関係は原点を通ることから、本触媒のマクロ細孔は粒子間の空げきによるものと考えることができる。

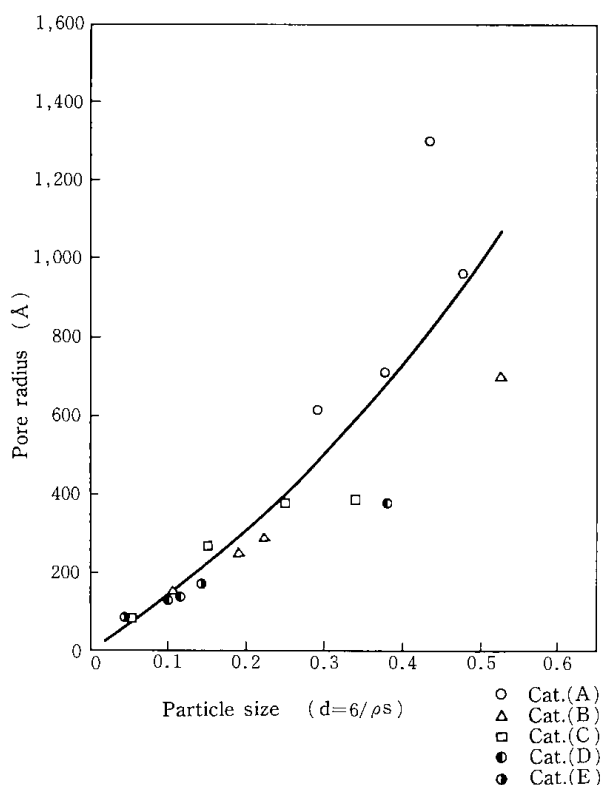


Fig. 1-14 Relation between pore radius and particle size

2・5 ま と め

本研究における2,6-キシレノール合成用触媒 ($\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$) の調製法として、出発物質の異なる5つの調製法を選び、それぞれの焼成温度を変えて調製した。これらの触媒の各物性値を測定し、調製法との関係を調べたところ、酸化亜鉛、酸化第2鉄および亜鉛フェライトの結晶サイズは触媒の焼成温度の上昇とともに大きくなった。また本触媒は約20Åのマイクロ細孔と80Å以上のマクロ細孔の2種の細孔が存在していた。このマイクロ細孔径は触媒の焼成温度や結晶サイズの変化を受けることなく常に一定である。またマイクロ細孔

は、触媒の焼成時に出発物質の分解によって起る脱水や脱炭酸ガス量の順と全細孔容積に対するマイクロ細孔容積の比の順との関係から脱水や脱炭酸ガスによってできたものと思われる。

これに対して、マクロ細孔径は焼成温度の上昇とともに増大してゆく。また球体と仮定して求めた比表面積も焼成温度の上昇とともに増大しており、これとマクロ細孔径との関係から、本触媒のマクロ細孔は粒子間の空げきによってできたものと思われる。

3 触媒調製法と化学的性状

3・1 はじめに

Wheeler²⁵⁾ が、触媒細孔径と反応の選択性との関連を指摘して以来、担持触媒における担体の細孔構造にも充分注意が払われるようになった。Weiszらは、正パラフィンとイソパラフィンのクラッキングおよび正ブチルアルコールとイソブチルアルコールの脱水反応において、それぞれの反応における選択率は触媒の細孔構造や反応物の化学構造によって著るしく影響されることを指摘している。²⁴⁾

このように、触媒の細孔など物理的構造と活性あるいは選択性との関係を論じようとする外に、触媒調製時の焼成温度によって酸塩基性度など触媒の表面性質が変り、このため活性および選択性が変化するとする報告がある。^{26,27)}

本実験に用いる触媒は、フェノールのメチル化反応を促進するが、同時に副反応としてメタノールの分解にも活性を示す。このメタノールの分解反応において生成する還元性ガスによって触媒は還元されて失活することは第1節で明らかにした。このことから、フェノールのメチル化反応をできるだけ選択的に行わせるにはできる限り、メタノールの分解を抑制する必要がある。

このような観点から、メチル化反応およびメタノール分解反応の速度定数を求め、両者の比を選択係数と定義し、これと触媒焼成温度および触媒細孔径との関係を検討することによりメチル化反応用触媒として最適な調製法を決定することを試みた。

3・2 実験方法

3・2・1 実験装置および反応条件

実験装置はFig.1-1に示したものをを用い、反応生成物の分析は2・2・2に準じて行った。ここ

で、反応温度は300~400℃の間で、圧力は常圧であり、反応物の分圧は、フェノール、メタノール、窒素ガスについてそれぞれ、0.105atm, 0.515atm, 0.38atmである。接触時間(W/F)は触媒量をW(g), 反応物の流速をF(mol/h)としたとき、6~36 g-cat.h/mol の間で変化させた。触媒は、第1節で示した方法で調製したものを0.35~1.7mmに粉砕したものである。

3・2・2 触媒粒子の外部および内部拡散抵抗の検討

触媒と反応流体との間に境界膜による外部拡散抵抗がある場合、反応速度はその抵抗に影響され、真の反応速度を示さないことは周知である。このような外部拡散抵抗のない場合の反応速度は接触時間によって一義的に定まる。すなわち、W/Fを一定にし、反応物の流速(F)を変えたとき、反応結果が同じであれば外部拡散抵抗はないと云える。ここでは、外部拡散抵抗の有無を実験的に検討した。この場合、外部拡散抵抗は反応速度の大きい範囲において生じ易いため、反応温度400℃、W/F=14.4 g-cat.h/molに一定に保ち、反応物の流速(F)を変えて実験を行った。用いた触媒はE-5触媒である。その結果をFig.1-15に示した。この結果から、流速0.05mol/h以上では外部拡散抵抗はないものと結論される。

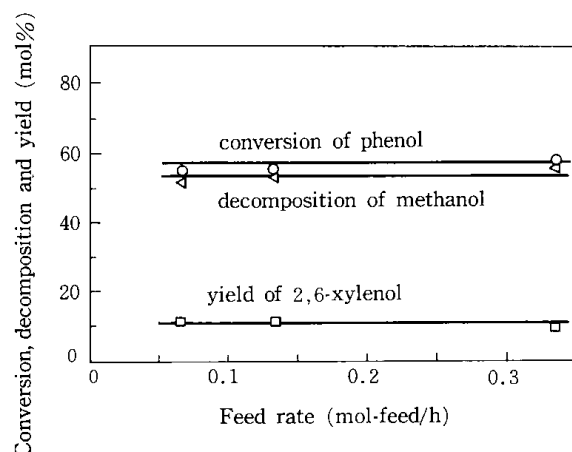


Fig. 1-15 Effect of external diffusion,

続いて、触媒粒子の内部拡散抵抗の検討を行った。すなわち、触媒粒子の細孔長さが長いほどその中の拡散抵抗は大となり、この場合にも、真の反応速度は得られない。これを実験的に検討するためには、触媒粒径を変えて反応を行い、反応結果が粒径の影響を受けるかどうかを確かめる必要がある。このため、触媒粒径を0.35~1.7mmの

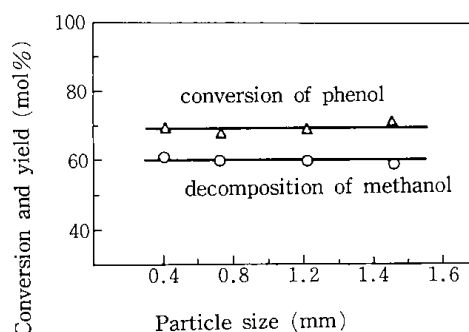


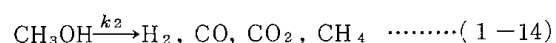
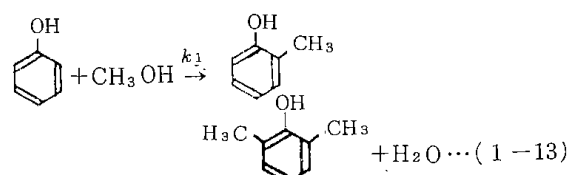
Fig. 1-16 Effect of internal diffusion

間を変え、反応温度375℃、W/Fを35g-cat.h/molで実験を行った。その結果をFig.1-16に示した。この結果から、0.4~1.4mmの粒径であれば、触媒粒子の内部拡散抵抗の影響はないと結論できる。以後の実験では0.5~1.0mmの粒径の触媒を用いることとした。

以上の結果から、本実験条件の範囲内では、触媒粒子の内部および外部拡散抵抗は無視でき、真の反応速度が測定できることが確認された。

3・2・3 反応速度

本実験における反応式は第1節の式(1-1)~(1-5)で示されるが、大別すればフェノールのメチル化反応とメタノールの分解反応である。これらの反応速度定数を求めるために、メチル化反応はフェノールの消費速度で表し、メタノールの分解反応はメタノールの消費速度で表すこととした。



この場合、メタノールはメチル化反応と分解反応の両方で消費されるため両者を分離しなければならない。このため、式(1-14)で消費されたメタノール(モル)を次式で求めた。

$$Y = A - (b + 2c) \dots (1-15)$$

Y ; 式で消費されたメタノール(モル)

A ; メタノールの全消費量(モル)

b ; o-クレゾール生成量(モル)

c ; 2,6-キシレノール生成量(モル)

次いで、両反応を1次反応として整理すると、それぞれの反応は次式で表すことができる。

$$k_1(W/F) = -\ln(1-f_p) \dots (1-16)$$

$$k_2(W/F) = -\ln(1-f_m) \dots (1-17)$$

こゝで、

W：触媒量 (g)

F：原料供給速度 (mol/h)

k_1, k_2 ；メチル化およびメタノール分解反応の1次反応速度定数

f_p, f_m ；フェノールおよびメタノールの転化率 (—)

これらの速度式に f_p および f_m と W/F との関係をあてはめると k_1 および k_2 が得られる。

このようにして得られた k_1, k_2 を単位表面積当りの速度定数、 k'_1 および k'_2 に換算し、両者の比を選択係数 (S) と定義する。

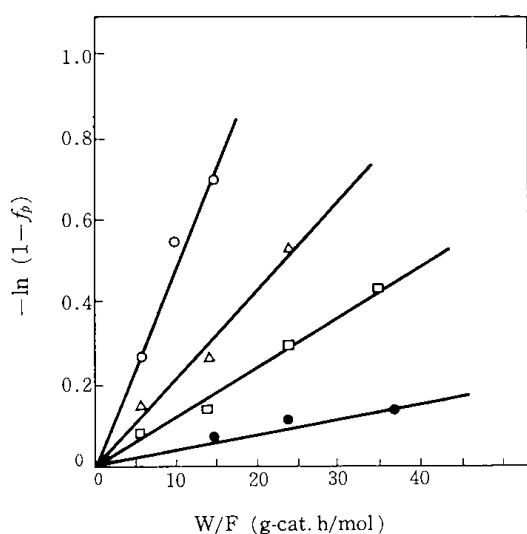


Fig. 1-17a First-order reaction plots for the methylation of phenol

(●) at 325°C, (□) at 350°C, (△) at 375°C, (○) at 400°C.

$$S = k'_1 / k'_2 \quad \dots\dots\dots (1-18)$$

種々の方法で調製された触媒について選択係数を求め、その値によって触媒の特徴を表すことができ、この結果から、本実験に有効な触媒調製法を定めることができる。

3・3 結果および考察²⁸⁾

焼成温度 500 °C の A, B, C, D, E 5 種の触媒について、反応温度 300, 325, 350, 375 および 400 °C のそれぞれにおけるメチル化反応およびメタノール分解反応の1次反応プロットをとった。その結果の1例を Fig. 1-17 a および 1-17 b に示した。こゝで、添字 a および b はそれぞれメチル化反応およびメタノール分解反応の場合を示す。これらの結果から、5つの触媒上でのメチル化反応およびメタノール分解反応のいずれも式 (1-16)

および (1-17) を満足することが確かめられた。

Fig. 1-18 にはアレニウスプロットを示した。これらの図のこう配と切片とから活性化エネルギーと頻度因子が求められ、それらを Table 1-8 に示した。また、Table 1-9 には、第2節の Table 1-7 に示されている比表面積の値を用いて求めた単位表面積当りの速度定数 (k'_1, k'_2) を示した。これより、式 (1-18) を用いそれぞれの触媒の選択係数を求めることができる。同様に、焼成温度の異なる触媒の選択係数も求めた。

Fig. 1-19 に選択係数と焼成温度との関係を示した。これより、いずれの調製法においても焼成

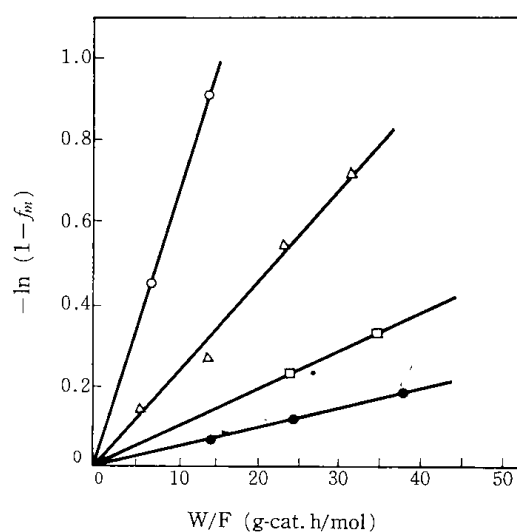


Fig. 1-17b First-order reaction plots for the decomposition of methanol

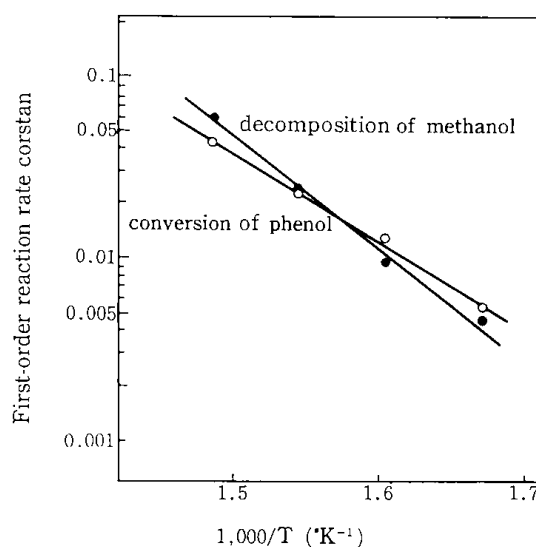


Fig. 1-18 Arrhenius plots

Table 1-8 Activation energies and frequency factors of the methylation and the decomposition

Catalyst symbol	E_1 (kcal/mol)	$A_1 \times 10^{-6}$ (h^{-1})	E_2 (kcal/mol)	$A_2 \times 10^{-7}$ (h^{-1})
A-5	22.6	0.59	24.7	0.33
B-5	20.1	0.15	28.6	10.1
C-5	25.4	18.0	27.4	6.8
D-5	22.7	11.0	29.9	38.1
E-5	24.1	5.4	30.5	76.0

Table 1-9 First-order rate constants per unit surface

Catalyst symbol	$k'_1 \times 10^3$ (mol/m ² h)	$k'_2 \times 10^3$ (mol/m ² h)
A-5	1.47	1.60
A-6	0.51	1.35
A-7	0.44	1.10
A-8	0.16	0.58
B-5	0.67	0.70
B-6	0.62	0.73
B-7	0.32	0.53
B-8	0.20	0.56
C-5	1.22	1.10
C-6	1.17	1.13
C-7	0.97	1.45
C-8	0.63	1.26
D-5	1.16	1.15
D-6	0.98	1.14
D-7	0.41	1.02
D-8	0.48	1.54
E-5	1.12	1.03
E-6	1.86	1.75
E-7	1.29	2.04
E-8	—	—

温度の上昇につれて選択係数は急激に減少する。選択係数は相対値であるため個々の反応速度について考察することはできない。このため、Table 1-9の結果をみると、触媒A, B, C, Dについての k'_1 は焼成温度の上昇につれて急激に減少しているが k'_2 はあまり急激な変化はみられない。これに対して触媒Eの k'_1 , k'_2 はいずれも、焼成温度の上昇に伴って増加しているが、 k'_1 は k'_2 に比し増加が大である。Fig. 1-19の結果はこのような経過によって得られたものである。すなわち、焼

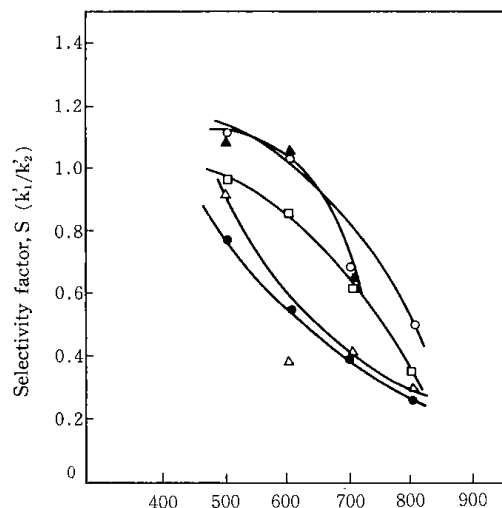


Fig. 1-19 Relations between selectivity factor and calcination temperature

(Δ)Catalyst A, ($\square$)Catalyst B, ($\circ$)Catalyst C, ($\bullet$)Catalyst D, ($\blacktriangle$)Catalyst E.

成温度の上昇につれて単位表面積当りのメチル化反応の活性点が減少し、逆に、メタノール分解反応の活性点が増加したものと理解される。触媒Eについても相対的にメタノール分解反応の活性点が増加したと考えることができる。

一般に、金属酸化物を高温で焼成すると酸素欠損となることから考えて、メチル化反応には表面の酸素が重要な役割りを果していると考えられる。

他方、第2節で検討した触媒細孔径は焼成温度の上昇につれて次第に増大する。このことから、細孔径と選択係数との関係を求めたが明確な結論を得るに至らなかった。しかし、定性的には、焼成温度が同じであれば、細孔径の小さいほど選択係数は大となる傾向がみられた。

以上の結果から、実用的な反応温度は、高々400℃である。このため、5つの調製法のうち、この反応温度附近で安定な活性を示す触媒は、Fig. 1-19およびTable 1-9から考えて、共沈-押出し成型法による触媒Eであると結論される。

4 触媒の活性変化

4-1 ま え が き

触媒が工業触媒として用いられる場合、その活性は長期間にわたり安定に維持されることが必要である。そこで本研究において開発した、2,6-キシレノール合成用触媒の活性変化について検討した。

この触媒の活性低下の原因については、本章の第1節で検討した。その結果、触媒上へ炭素質が沈着すること、ならびに、生成した還元ガスによって触媒が還元を受けることが触媒の活性低下の主な原因であることがわかっているのので、ここでは、まず、触媒の長期活性試験を行い活性の経時変化について調べたのち、触媒を水素還元し、その還元率と活性および比表面積との関係を調べた。

他方、この触媒の反応速度の検討(第4章)と中間規模装置による試験(第5章)から、原料中に水を加えることによって触媒上への炭素質の沈着を抑制し、さらに、総括的な反応熱を制御できることがわかっているのので、水が触媒に与える影響を調べるために、触媒を400℃の温度で水蒸気処理して触媒の比表面積の変化についても調べた。

4・2 実験方法

4・2・1 長期活性試験法

試験に用いた装置はFig.1-1に示した常圧流通法の反応装置である。内径18mm、長さ500mmのパイレックスガラス製の反応管に触媒を充填してこれを電気炉で加熱した。反応物をマイクロポンプで予熱室に注入し、気化させたのち触媒層に送って反応を行った。液状の反応生成物はメタノール-ドライアイスで冷却したトラップで捕集し、残りの気体生成物は湿式ガスメーターで計量した。実験条件を次に示す。

触媒 ; 2・2・1に示した触媒(C)を500℃で3時間焼成したもの。

触媒量 ; 9.37 g

反応物 ; メタノール(5mol)/フェノール(1mol)

W/F ; 35g-cat. h/mol

反応温度 ; 350℃

実験は触媒層で閉塞を起したため、512時間で中止した。

4・2・2 触媒の劣化試験法

劣化試験に使用した触媒は $\text{ZnO} \cdot \text{ZnFe}_2\text{O}_4 \cdot 0.5 \text{ wt}\% \text{MnO}$ の組成をもつ日揮化学(株)製で、500℃で3時間焼成したものである。

a) 触媒の還元処理法

水素を用いて触媒を還元処理した。装置は長期活性試験に用いたものである。反応管に触媒13.5 gを充填し、窒素を70ml/min 流しながら400℃まで昇温し、このまま1時間保持する。引続いて所定温度(275~400℃)にしたのち、窒素(30ml/min)と水素(40ml/min)の混合ガスを流しながら

3時間還元処理した。その後、窒素を120ml/min 流しながら反応管を冷却して触媒を取り出した。還元処理をした触媒は、処理直後から30時間の間では還元率の値に変化が見られなかったのので、この間に物性の測定と活性試験を行った。

b) 触媒の水蒸気処理法

a)の方法に準じて400℃に昇温して1時間保持した。この後、窒素を止めて、脱イオン水をマイクロポンプで予熱室に注入(0.111~1.111mol/h)して気化させ、400℃に予熱して触媒に2~25時間通して、触媒を水蒸気処理した。このあと、再び、窒素を1時間流して触媒層内の水蒸気を追い出したあと、冷却して反応管から触媒を取り出した。

なお、ブランク試験として、触媒を同様な操作で、400℃で窒素を70ml/min流しながら、7および20時間保持した処理を行い、水蒸気で処理した触媒の結果と対比させた。

4・2・3 触媒の物性測定法と活性試験法

a) 比表面積の測定法

2・2・1のa)に準じて行った。

b) 炭素質の沈着率と還元率の測定法

試料を粉碎して理学電機製“Thermo-flex8002 D”の示差熱天秤で昇温時における示差熱および重量変化を同時測定した。その条件は、

昇温速度 ; 10℃/min

TGA感度 ; 5~10mg(full scall)

DTA感度 ; $\pm 100 \sim \pm 250 \mu\text{V}$

雰囲気 ; air

試料量 ; 50~100mg

分析値は、1・3で述べたように、Fig.1-5に示す重量増加を伴う発熱ピーク(No.1)を触媒の還元とし、重量減少を伴う発熱ピーク(No.2)を触媒に沈着した炭素質として、試料に対するそれぞれの重量変化の割合から求めた。

c) 活性試験法

触媒の活性試験は、4・2・1の実験方法と同様にして行い、次の反応条件で行った。

触媒量 ; 7.72 g

反応物 ; メタノール(5mol)/フェノール(1mol)

W/F ; 92.2g-cat. h/mol

反応温度 ; 375℃

触媒の活性を、フェノール転化率とメタノール分解率で、反応開始後4~7時間の値で示した。また、反応生成物の分析は付録Iの方法で行った。

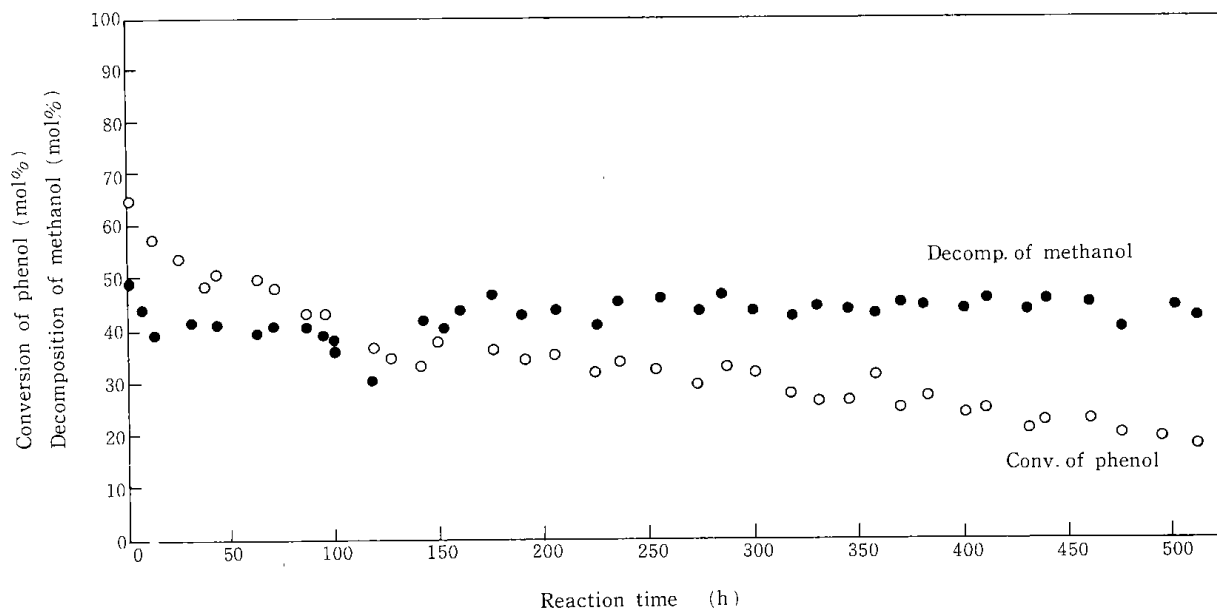


Fig. 1-20 Life test of catalyst.

4・3 結果と考察

a) 長期活性試験

反応はフェノールのオルト位のメチル化反応と同時に、メタノールの分解反応が起る。そこで、長期活性試験におけるフェノール転化率とメタノール分解率の経時変化を Fig. 1-20 に示した。

フェノール転化率は、100時間目まではやや急速に低下し、それ以降も時間の経過とともに漸次低下している。一方、メタノール分解率は100時間目まではやや減少しているが、150時間以降ではほぼ一定の値を示している。このことから、この反応条件下では、反応時間が100時間位まではフェノールのメチル化反応とメタノールの分解反応の活性がともに低下するが、それ以降ではメチル化反応の活性だけが反応時間とともに低下する

ことがわかる。

また、試験終了後、触媒層を上下に2等分して反応管より取り出し、触媒に沈着している炭素質の割合を測定した。その結果、上部の触媒には約45%、下部の触媒では約12%の炭素質が沈着していることがわかった。

b) 触媒の還元処理

触媒を水素で還元して、温度、還元率、比表面積および活性の関係を調べた。

温度を変えて処理した場合の触媒の比表面積と還元率の変化を Fig. 1-21 に示す。比表面積は温度の上昇とともに急激に減少するが、温度が350℃以上になると、その変化も比較的少くなる。一方、還元率は温度の上昇に比例して増加している。これらの関係から、比表面積は還元率が1%位になるまでは急激に減少し、それ以上になると比較的ゆるやかに減少することがわかった。

触媒の還元率と活性との関係を Fig. 1-22 に示す。フェノール転化率とメタノール分解率は触媒の還元率の増加につれてともに低下している。

反応を1次反応として、触媒の単位比表面積当りのフェノールの反応速度定数 k_1' と、メタノール分解の反応速度定数 k_2' を Eqs. 1-16, 1-17 によって求めて触媒の還元率との関係をみた。それを Fig. 1-23 に示す。反応速度定数 k_1' と k_2' は、触媒の還元率によらずほぼ一定の値になっている。このことから、触媒活性低下の原因は比表面積の

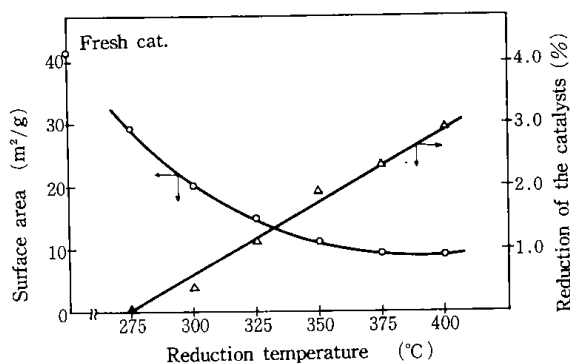


Fig. 1-21 Relations between surface area or reduction of the catalyst and reduction temperature.

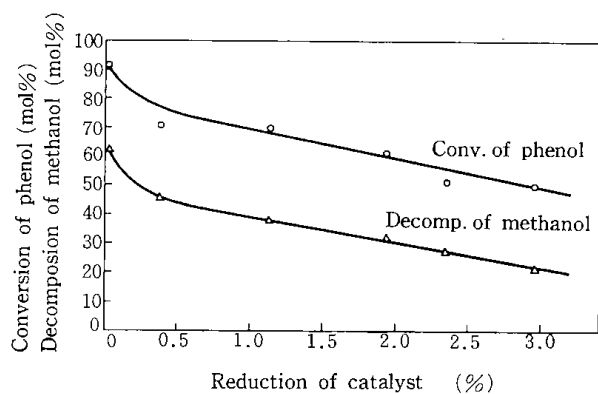


Fig. 1-22 Relations between reduction of catalyst and activity.

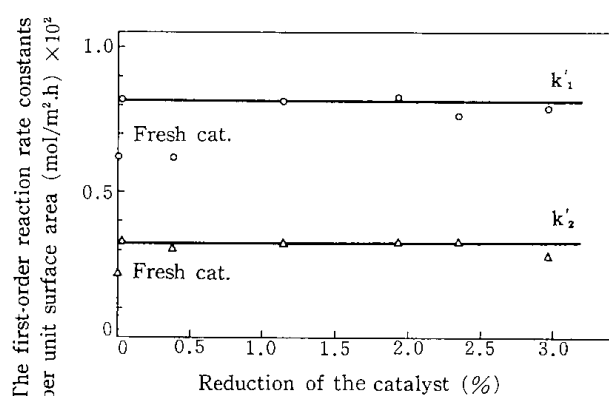


Fig. 1-23 Relations between reduction of the catalyst and first-order reaction rate constants per unit surface area.

減少によるものであることがわかる。

c) 触媒の水蒸気処理

触媒を 400 °C の温度で水蒸気処理を行い、水蒸気の供給速度、触媒の処理時間および比表面積の関係から、水が触媒に与える影響を調べた。

処理時間を 7 時間に定めて、触媒を水蒸気処理

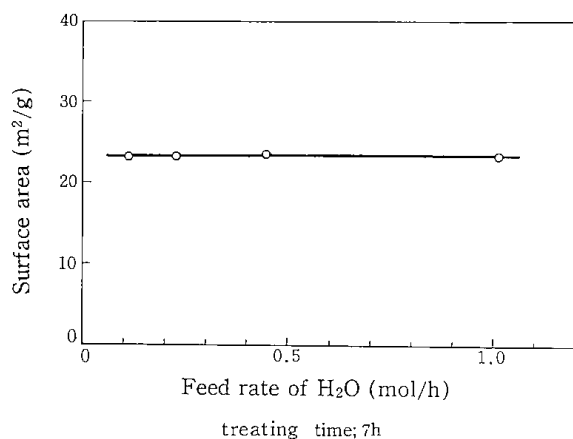


Fig. 1-24 Relations between surface area and feed rate of H₂O.

したときの水蒸気の供給速度と比表面積との関係を Fig. 1-24 に示す。触媒の比表面積は水蒸気の供給速度を変えても変化していない。

つぎに、供給速度を 0.222 mol/h に定めて、触媒を水蒸気処理した場合の処理時間と比表面積の関係を調べた。その結果を Fig. 1-25 に示す。また、

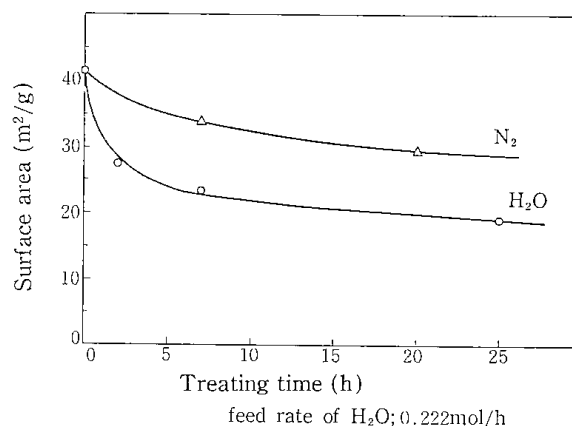


Fig. 1-25 Relations between surface area and treating time.

この図には、窒素で行ったブランク試験の結果も示した。水蒸気処理した触媒の比表面積はブランク試験の場合よりも減少している。また、水蒸気処理した触媒の比表面積は処理時間が 5 時間目までの間に急激に減少し、未使用の触媒の約 42% になっている。これらの触媒を空気によって 400 °C で 3 時間酸化処理を行ったがその比表面積は変化しなかった。これらのことから、触媒を 400 °C の温度で水蒸気処理した場合、触媒の比表面積は処理時間によって減少することがわかった。また、水蒸気処理した触媒の活性を調べたが、活性は比表面積の減少に比例して低下した。

以上のことから、本触媒で反応を行う場合、安定な活性を得るためには触媒上に沈着する炭素質を抑制すること、生成する還元ガスを抑え触媒の比表面積を維持することが必要と考える。このため、適切な反応条件を設定して反応を行うことが必要と考えられる。と同時に、本触媒を容易に還元されない触媒に改良することも必要であろう。

4.4 まとめ

本研究において開発した 2,6-キシレノール合成用触媒である酸化亜鉛-酸化鉄触媒の活性変化について検討した。

触媒の長期活性試験 (512 時間) を行い、フェノール転化率とメタノール分解率の経時変化を調べ

た。フェノール転化率は反応時間の経過とともに減少したが、メタノール分解率はほぼ一定の値を示した。また、触媒層の入口付近には多量の炭素質が沈着していることがわかった。

触媒を水素で還元して、還元が触媒の活性に与える影響を調べた。触媒を275~400℃の温度で3時間還元して、その還元率、比表面積および活性の関係を求めたところ、触媒の活性低下の原因は比表面積の減少によるものであることがわかった。

触媒を400℃の温度で水蒸気処理して、水蒸気が触媒に与える影響を調べた。触媒の比表面積は水蒸気の処理時間によって変化し、5時間以内に未処理の触媒の約42%に減少した。

以上のことから、本触媒で反応を行う場合、適切な反応条件を選んで触媒に沈着する炭素質を抑制すること、および生成する還元ガスを抑制して比表面積を維持することが大切であり、また、還元ガスや水蒸気によって容易に影響を受けない触媒に改良することも必要であろう。

Literature cited

- 1) Reports of The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, No. 1.
- 2) Reports of The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, No 2.
- 3) A.A.Balnadin, T.A.Slovochotova, Dokl. Akad. Nauk., Vol.141, 839(1961).
- 4) T.Kotanigawa, Japanese Patent. 610884.
- 5) T.Kotanigawa, M.Yamamoto, "Kogyo Kagaku Zasshi", Vol.72, 1057(1969).
- 6) T.Kotanigawa and M.Yamamoto, Japanese Patent 653986.
- 7) T.Kotanigawa, M.Yamamoto and K. Shimokawa, U.S. Patent 3716589
- 8) T.Kotanigawa, M.Yamamoto, K.Shimokawa and Y.Yoshida, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 44, 1961(1971).
- 9) "Kagaku Benran", Chemical Society of Japan, Maruzen, Tokyo(1966), p.820.
- 10) A.Navrotsky and O.J.Kleppa, J.Inorg.Nucl.Chem., Vol. 30, 479(1968).
- 11) L.A.Renznitskii, Vest.Moskgos.Univ. Ser., Vol.215, 24 (1960).
- 12) J.M.Thomas and W.J.Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", 180, Academic Press(1968).
- 13) H.Kumazawa and N.Morita, Kagaku Kōgaku, Vol. 35, 1359(1971).
- 14) T.Yasui and S.Nakamura, "Shokubai", Vol.14, 187(1972).
- 15) "Cullity, X-sen Kaiseki Yoron", rev. by N.Koda and tras. by G.Matsumura, Agne, 101(1973).
- 16) S.Brunauer, P.H.Emmett and E.Teller, J.Amer. Chem. Soc., Vol.60, 309(1938).
- 17) "Shokubai Kogaku Koza", ed. by Y.Yoneda, Chijin Shokan, Tokyo, Vol.4, 75(1964).
- 18) E.P.Barrett, L.G.Joyner and P.P.Halenda, J. Amer. Chem.Soc., Vol. 73, 373(1951).
- 19) "Shokubai Kogaku Koza", ed. by Y. Yoneda, Chijin Shokan, Tokyo, Vol.4, 68(1973).
- 20) E.W.Washburn, Proc. Natl. Acad. Sci., Vol.7, 115(1921).
- 21) T.Sato, M.Sugihara and M.Saito, "Kogyo Kagaku Zasshi", Vol.65, 1748(1962).
- 22) T.Kotanigawa and M.Yamamoto, Bull.Chem.Soc.Japan, Vol.47, 954(1974).
- 23) M.F.L.Johnson and J.Mooi, J.Catl., Vol.10, 342(1968).
- 24) P.B.Weisz, V.J.Friltte, R.W.Maatman and E.B.Mower, J.Catl., Vol.1, 307(1962).
- 25) A.Wheeler, "Advances in Catalysis", Vol.3, 250, Academic Press(1951).
- 26) T.Yamaguchi, H.Shimizu, T.Matsuda, K.Takagaki and K.Tanabe, "Kogyo Kagaku Zasshi", Vol.74, 1302(1971).
- 27) S.Miyata, T.Kumure, H.Hattori and K.Tanabe, "Nippon Kagaku Zasshi", Vol.92, 514(1971).
- 28) T.Kotanigawa, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 47, 2466 (1974).

第2章 アルキル化反応とアルコール分解反応

1 はじめに

フェノールをアルコールによってアルキル化する研究は古くから行われており、フリーデル-クラフツ触媒の存在下での液相反応が著名である¹⁾。その後、工業的に有利なプロセスである気相合成法が採り入れられ、気相アルキル化反応についても盛んに研究されるようになった。近年、PPO樹脂 (Poly Phenylene Oxide) の出現に伴ってそのモノマーである2,6-キシレノールを、メタノールとフェノールとの気相反応によって合成する研究がとみに活発になった。²⁾ また、フェノール樹脂原料として重要な *m*, *p*-クレゾールの合成にも、従来から行われてきた多段液相合成法に代って気相合成法が研究されている。^{3~5)} この気相アルキル化反応はメチル化反応のみならずエチル化やプロピル化反応にも適用されているが、その例は少ない。⁶⁾

気相合成法は液相合成法のように触媒の分離を必要としない上に反応速度も大きく、従って、空間時間得率が高いため工業的に有利なプロセスである。しかし、その反面、反応が高温で行われるため、副反応としてアルコールの分解反応も促進される。

これまでに選定した触媒がフェノールのオルト位メチル化には優れた選択性を示すことを述べてきたが、この章では、アルキル化剤に他のアルコールを用いた場合のオルト位アルキル化の選択性およびアルコールの分解反応について検討した。

2 実験方法

2.1 実験装置および反応条件

実験装置はFig. 1-1に示したものをを用いた。反応条件は、反応温度; 350℃, 反応物分圧; フェノール(0.058 atm), アルコール(0.288 atm)および窒素ガス(0.654 atm), W/F; 53.3 g-cat. h/molである。原料のフェノールおよびアルコールはキシダ化学製試薬特級を用い、アルコール類はすべて蒸留して精製した。触媒は、第1章に示した触媒Eを400℃, 3時間, 空気を通しつつ焼成し、粉碎して0.5~1.0mm粒径のものをを用いた。

2.2 反応生成物の分析法

反応生成物のうち、アセトンとイソブチレンは気体セルに捕集して赤外分光光度計 (日本分光製, IRA-2型) によって同定した。それらの生成量はトラップした重量によって求めた。アルキルフェノール類はガスクロマトグラフ (カラム; Silicon Oil DC 550/chromosob, 1 m, カラム温度; 120℃ He; 25ml/min, TCD; 80mA) にて分取しIRやNMRによって同定するための試料とした。すなわち、得られた分取試料の1部を採り、KBrで錠剤にしその赤外吸収スペクトルを測定した。赤外吸収スペクトルでは、主に、置換基の置換位置を確認した。ついで、置換基の種類を確認するため、分取試料を重クロロホルムに溶解し、核磁気共鳴吸収スペクトル (バリアン製, A-60) を測定した。反応生成物中の微量生成物はガスクロマトグラフによる分取が困難なため、ガスクロマトグラフ直結型質量分析計 (島津製作所製, LKB9000) を用い、そのガスクロマトグラフ部にOV-1を充填剤とするカラムを接続して分離した微量生成物の質量スペクトルを測定した (イオン化電圧; 50eV, カラム温度; 42℃, カラム長さ; 2m, He; 30ml/min)。

このようにして同定したアルキルフェノール類の標準物質のガスクロマトグラムを測定して、それらのモル感度を測定したところ、その重量感度がすべて同じとなったのでそれらの重量組成比を面積強度比で表した。

その他の反応生成物も含めた全分析は付録Iの方法に準じて行った。

3 結果および考察⁷⁾

Fig. 2-1には分取した主反応生成物の赤外吸収スペクトルを、Fig. 2-2には核磁気共鳴吸収スペクトルを示した。測定温度はいずれも室温である。

Fig. 2-1の結果は、これらの分取試料のベンゼン核面外変角振動スペクトルはすべて1,2置換体であることを示している。これより、生成したアルキルフェノールはすべて *o*-アルキルフェノールであると結論される。

アルキル基の置換位置が定められても、原料のアルコールに対応するアルキル基が置換されたか

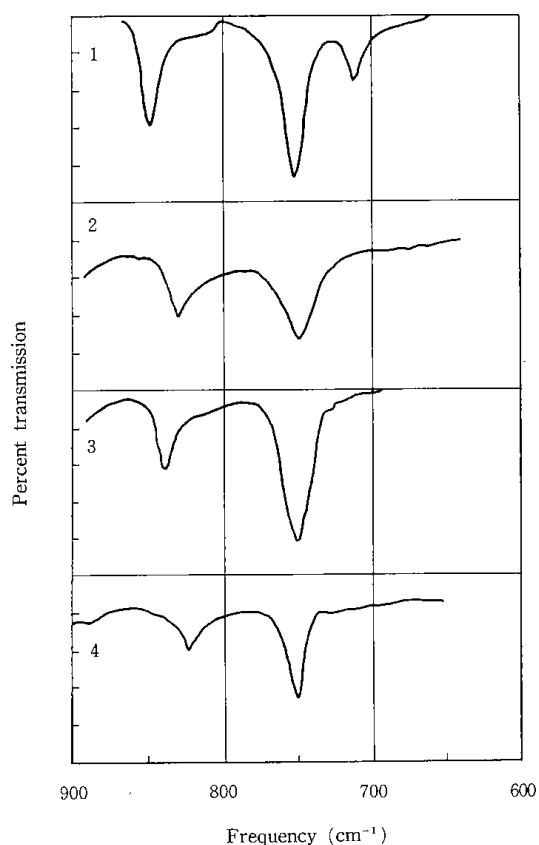


Fig. 2-1 Infrared spectra of reaction products by the reaction of phenol with various alcohols

1. methanol, 2. ethanol, 3. n-propanol
4. iso-propanol.

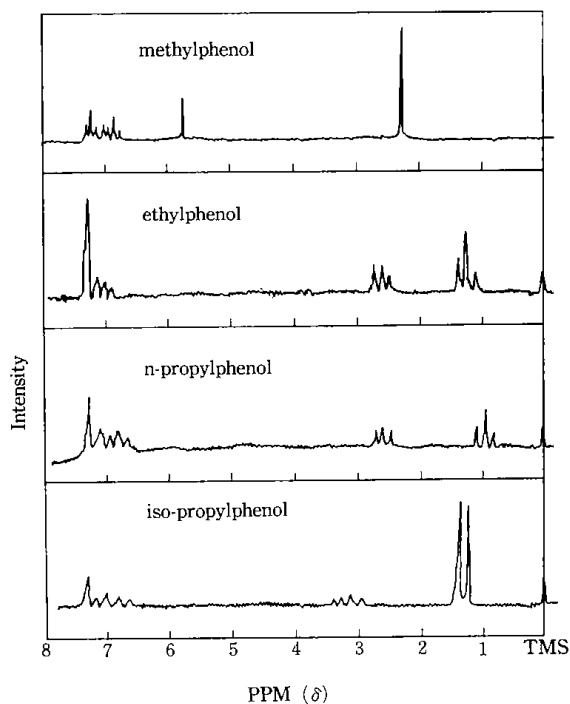


Fig. 2-2 NMR spectra of reaction products by the reaction of phenol with various alcohols

Table 2-1 Products by the reaction between Phenol and various types of alcohol

Alcohol	Ethanol	1-Propan-ol	2-Propan-ol	t-Butanol
Conversion of phenol, mol %	33.1	23.9	12.0	trace
Yields of o-alkylphenol, mol %	26.4	20.2	11.4	trace
Conversion of alcohol, mol %	100	100	100	100
Selectivity, %				
Acetone	100	—	93.1	—
C ₆ H ₅ -CO-CH ₃	—	—	1.9	—
4-me-3-Pentene-2-one	—	—	4.8	—
Pentane-3-one	—	86.0	—	—
Hexane-3-one	—	14.0	—	—
iso-Butylene	—	—	—	100
Composition of gaseous products, mol %				
Carbon dioxide	16.8	18.5	—	—
Hydrogen	78.7	77.1	100	—
Carbon monoxide	4.5	4.5	—	—

どうかを知る必要がある。これは、Fig. 2-2の結果を解析することによって確かめることができる。

Table 2-1 には反応結果をまとめた。これらの結果に基づいてそれぞれのアルコールについて考察する。

a) メタノールによる反応

メタノールをアルキル化剤とした場合、その反応速度は非常に速く、アルキルフェノールは2種生成した。これらは、Fig. 2-1 から、共にo-置換体であり、Fig. 2-2の芳香族およびアルキル基のプロトン比より、o-クレゾールおよび2, 6-キシレノールであることが知れた。気体生成物は、モレキュラシーブ13Xを充填剤としたガスクロマトグラムの保持容量から、メタン、水素、一酸化炭素が同定され、苛性カリ水溶液吸収法により炭酸ガスが同定された。これらの生成経路は第1章、式(1-1)～(1-5)に示されている。

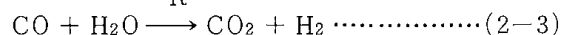
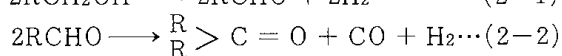
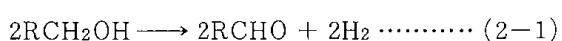
b) エタノールによる反応

Fig. 2-2において、1.25δ, 2.6δおよび7.28δのプロトンは、メチル、メチレンおよびベンゼン核のプロトンに帰属され、3者の積分強度比は3:2:4であった。また、その質量数(m/e)は122であることから、エタノールによる主反応生成物はo-エチルフェノールと同定された。Table 2-1から知れるように、o-エチルフェノール以外の反応生成物は6.7%である。それは、4.5%のエ

チルベンゼン, 0.8%の *o*-クレゾールおよび1.8%の未知物質($m/e=136$)である。

エチルベンゼンはエチルフェノールの脱ヒドロキシル反応によって生成したと考えられるが、*o*-クレゾールは、反応生成物中のアセトンによって2次的にアルキル化されたものと考えられることができる。

ついで、Table 2-1の気体生成物よりエタノールの分解反応経路を推定した。すなわち、分解反応による液体生成物はアセトンのみであることから、気体生成物の種類およびそれらの組成から考えると、



ここで、Rはアルキル基を示す。これらの経路から、水素と炭酸ガスのモル比は4:1でなければならない。Table 2-1に示した気体生成物の組成比はほぼ4:1に近いことから、エタノールの分解反応は、総括的には、式(2-1)~(2-3)によると推定される。

c) 正プロパノールによる反応

Fig. 2-2において、0.95 δ 、1.6 δ 、2.6 δ および7.28 δ のプロトンの積分強度比は1.6:1:1:2であった。別に、正プロパノールの核磁気共鳴スペクトルを測定すると、0.92 δ のプロトンは3本に、1.57 δ は7本に、3.58 δ は3本にスプリットしたスペクトルが得られる。これらは上記の結果と対応しており、 m/e は136であることから*o*-正プロピルフェノールと同定された。

Table 2-1より、*o*-正プロピルフェノールの他に、3.7%の副生成物が得られている。それらは、2.6%の*o*-クレゾールと0.7%の未知物質($m/e=122$)である。

Table 2-1に示された気体生成物より正プロパノールの分解反応経路を推定した。すなわち、分解反応による主生成物はペンタノン-3であり、気体生成物およびその組成はエタノール分解反応生成物に類似していることから、式(2-1)~(2-3)は正プロパノールの分解反応にも適用されると考えられる。

d) イソプロパノールによる反応

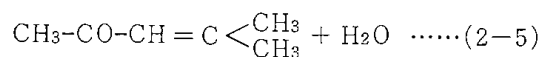
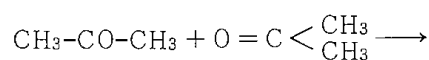
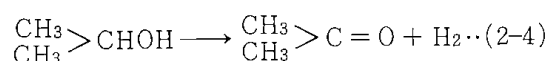
Fig. 2-2のスペクトルの特徴的なことは、メチル基が1.23 δ と1.33 δ の2本にスプリットしてい

ることである。

このようなスペクトルはキュメンやイソプロパノールにおいて観測されるように、第3級水素によるカップリングのためである。また、3.3 δ には第3級水素のスペクトルが観測されている。このスペクトルは細分化(7本にスプリットするはずである)しているためそれぞれの強度は弱い。このため、メチル基とベンゼン核のプロトンの積分強度比を求めた。その強度比は1.5:1であった。また、質量スペクトルより、 $m/e=136$ であることから、イソプロパノールによる主反応生成物は*o*-イソプロピルフェノールと同定された。

Table 2-1より、*o*-イソプロピルフェノールの他に0.6%の未知物質($m/e=134$)が生成している。

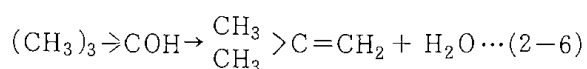
ついで、イソプロパノールの分解反応経路を検討した。反応生成物の大部分がアセトンであり、他に、少量の不飽和ケトンが生成しているが、気体生成物は水素ガスのみであることから、その経路をつぎのように推定した。



e) 第3級ブタノールによる反応

この場合、反応率は極めて小さく分取することができなかったため、質量分析によって分析した。その結果、 m/e は150であった。また、標準物質の*o*-第3級ブチルフェノールのガスクロマトグラムの保持容量とも一致したことから、その生成物は*o*-第3級ブチルフェノールと同定した。

ついで、第3級ブタノールの分解経路を検討した。すなわち、反応生成物はイソブチレンと水であることからつぎのように推定された。



以上、種々のアルコールによるフェノールのアルキル化反応ならびにアルコールの分解反応について検討した。

アルキル化反応において置換されたアルキル基はアルコールのアルキル基に対応しており、置換位置はすべてオルト位で、その選択率は80%以上と非常に高い。

また、アルコールの分解反応は、ほとんど、脱

水素反応によって進行している。しかし、式(2-5)や(2-6)にみられるように脱水反応も起っている。脱水素活性と脱水活性は、Table 2-1に示した生成物の量的な関係から考えて、前者の方が強く、後者は弱いと云える。これらのことから、本触媒は強い脱水素活性と、併せて、脱水活性も持つことが分った。

4 ま と め

これまで、本触媒はフェノールのオルト位メチル化に優れた選択性を示すことを述べてきた。この章では、同じ触媒上で、第1級、第2級、第3級アルコールによるアルキル化反応を行い、メチル化反応と同様の選択性が得られるかどうかについて、また、アルコールの分解反応についても検討し、その結果から本触媒の反応特性について考察した。

その結果、種々のアルコールによってもそのアルキル基は高い選択性でフェノールのオルト位に置換された。また、アルコールの分解反応より、本触媒は強い脱水素活性と併せて脱水活性を持つことが分った。

Literature cited

- 1) G.A.Olah, "Friedel-Crafts and Related Reaction", Vol.II, Interscience, New York, (1964).
- 2) T. Kotanigawa, Journal of The Japan Petroleum Institute, Vol. 17, 286(1974).
- 3) N.M.Cullinane and S.J.Chard, J.Chem.Soc., 1954, 821.
- 4) M.Inoue and S.Enomoto, Chem.Pharm.Bull., Vol. 19, 2518(1971).
- 5) M.Inoue and S.Enomoto, Chem.Pharm.Bull., Vol. 20, 232(1972).
- 6) Y.Ogata, K.Sakanishi and H.Hosoi, Kogyo Kagaku Zasshi, Vol.72, 1102(1969).
- 7) T.Kotanigawa and K.Shimokawa, Bull.Chem.Soc. Japan, Vol.47, 1535(1974).

第3章 反 応 機 構

1 はじめに

これまで、気相でアルキルフェノールを合成できる数多くの触媒が報告されているが、それらは固体酸触媒¹⁾および固体塩基触媒に大別できる。

これらの触媒上でフェノールとメタノールとの反応を行ったとき、両者の反応生成物は著しく異なる。例えば、固体酸触媒を用いた場合はアルキルフェニルエーテルや *m*-, *p*-クレゾールおよびポリアルキルフェノールが副生し、*o*-クレゾールや 2,6-キシレノールなど、オルト位メチル化の選択性は低い。これに対して、固体塩基触媒を用いた場合、反応生成物の大部分は *o*-クレゾールおよび 2,6-キシレノールで、オルト位メチル化の選択率は極めて高い。²⁾

このような選択性の相違を解明するには、触媒面に吸着した反応中間体の吸着状態を知る必要がある。

Taylorらは、活性アルミナに吸着した *o*-, *m*-, *p*-クレゾールの赤外吸収スペクトルにおけるメチル基のシフトから、クレゾールのオルト位が触媒面に最も近く、パラ位が最も離れた吸着状態であることを述べている³⁾。西崎らは、活性アルミナおよびシリカアルミナ上に吸着した *o*-クレゾールの赤外吸収スペクトルから、*o*-クレゾールは、アルミナ上ではその表面に対して垂直に吸着したフェノオキシド吸着種であるが、シリカアルミナ上ではその表面に平行に、平面的に吸着していることを示唆している。⁴⁾

しかし、高い選択性を示す固体塩基触媒(MgO)上においてもフェノールはフェノオキシド吸着種であるという報告がある。⁵⁾

このように、シリカアルミナとマグネシア上におけるフェノールの吸着状態は全く異なるため、それらの選択性においても異なるであろうことは予想される。しかし、アルミナとマグネシア上におけるフェノールの吸着状態は共にフェノオキシド吸着種であるにもかかわらず反応生成物組成が非常に異なることは、吸着スペクトルの解析に加えて、さらに詳細な検討が必要なことを意味する。

このような背景の下で、本研究に用いる触媒に

ついては、これまでの例と同様、吸着状態の赤外吸収スペクトルを検討し、加えて、触媒の酸塩基特性の解析とから、フェノールおよびメタノールの吸着状態について検討した。

2 実験方法

2・1 触媒調製法

第1章において調製した触媒の他に、共沈法で調製した亜鉛フェライト(表面積 24.2 m²/g)および試薬特級の酸化亜鉛(表面積 4 m²/g)を用いた。亜鉛フェライトは硝酸亜鉛1モルに硝酸第2鉄2モルの混合物を蒸留水に溶解して15%水溶液とし、これに14%アンモニア水を滴下して共沈させ、得られた共沈を水洗し、一旦150℃で乾燥させたのち、400℃で3時間、空气中で焼成して調製した。

2・2 赤外吸収法による吸着スペクトル測定法

触媒を325メッシュ以下に微粉碎し、その約150 mgを直径2 cmの錠剤成型器に入れて、200 kg/cm²

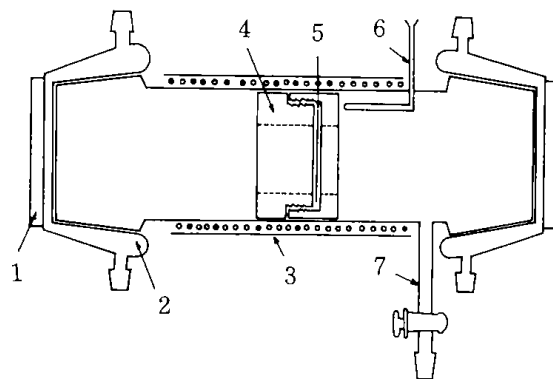


Fig. 3-1 In situ cell used for measurement of the adsorption spectra of phenol and methanol on the catalyst

1.KBr plate, 2.water jacket, 3.heater, 4.disk holder, 5.catalyst disk, 6.thermocouple, 7.inlet and outlet of gases.

の圧力で錠剤にする。これをFig. 3-1に示した石英製外熱式吸着セルに入れて、真空度 10^{-4} Torrになるまで、200℃に加熱しつつ排気する。これを室温に冷却してからバックグラウンドスペクトルを測定した。その後、フェノールの場合は室温で、メタノールの場合は150℃でそれぞれの蒸気に接触させて吸着を行う。吸着後、所定の温度で、 10^{-4} Torrになるまで排気してから室温で吸着ス

クトルを測定した。

2・3 酸塩基特性の測定法

酸化亜鉛を除いて、この章で用いる触媒は茶褐色に着色しているため指示薬法⁶⁾によって酸塩基性度や酸塩基量を測定することは困難である。このため、気相でのフェノールの吸着量を塩基量とし、⁷⁾ピリジンの吸着量を酸量とした。⁸⁾このような気相吸着法ではスプリングバランスによって吸着量を測定する方法が一般に用いられているが、^{8,9)}本実験ではつぎのような方法によって酸塩基量を求めた。すなわち、Fig. 3-2に示したように、通常のガスクロマトグラフ（カラム；Silicon Oil DC 550, 2m, カラム温度；150℃, He；7 ml/min, TCD；80mA）に内径 3 mmφのSUS27のU字管を接続する。このU字管を電気炉で加熱する。電気炉内部の均熱部の温度分布は± 0.1℃に制御される。このU字管に触媒を約500 mg（触媒層高は約 5 cm）を充填し、400℃、3～5時間、ヘリウムガス気流中で加熱したのち、所定の温度に保つ。これにベンゼンとフェノールの等モル混合液を 1 μlづつ、マイクロシリンジで注入する。最初の注入ではフェノールのピークは現れず、ベンゼンのピークのみが現れるが、繰り返し注入するうちにフェノールの

ピークも現れ、次第に、フェノールのピークは飽和して定常となる。このような経過ののち、吸着したフェノールのピーク総面積を求め、これから塩基量を求めた。この時、マイクロシリンジでの注入精度は共存するベンゼンのピーク面積で補正した。ピリジンの吸着についても同様の操作を行って酸量を求めた。

2・4 ピリジンによる被毒試験法

第1章、1・2・2項に示された反応装置に（D-5）触媒 4 gを充填し、反応温度；375℃，原料組成；フェノール（1モル）／メタノール（5モル），W/F；24g-cat.h/mol（Wは触媒重量，Fは原料供給速度）の条件で通常の活性試験を行う。ついで、改めて、同じ条件を設定して被毒試験を行った。すなわち、系内に窒素ガスを通じつつ、予熱部にピリジンを 2 μl 注入する。約30分間そのまゝの条件で窒素ガスを通じていると反応管出口からピリジン蒸気が出検されなくなる。そのことを確かめたのち引き続いて反応を行う。5時間後、定常状態になったことを確かめてのち、原料の注入を止め、最初のピリジン被毒と同様の操作でピリジン被毒を行い、その後、再び反応を開始する。2回目の被毒操作後は2時間で反応は定常状

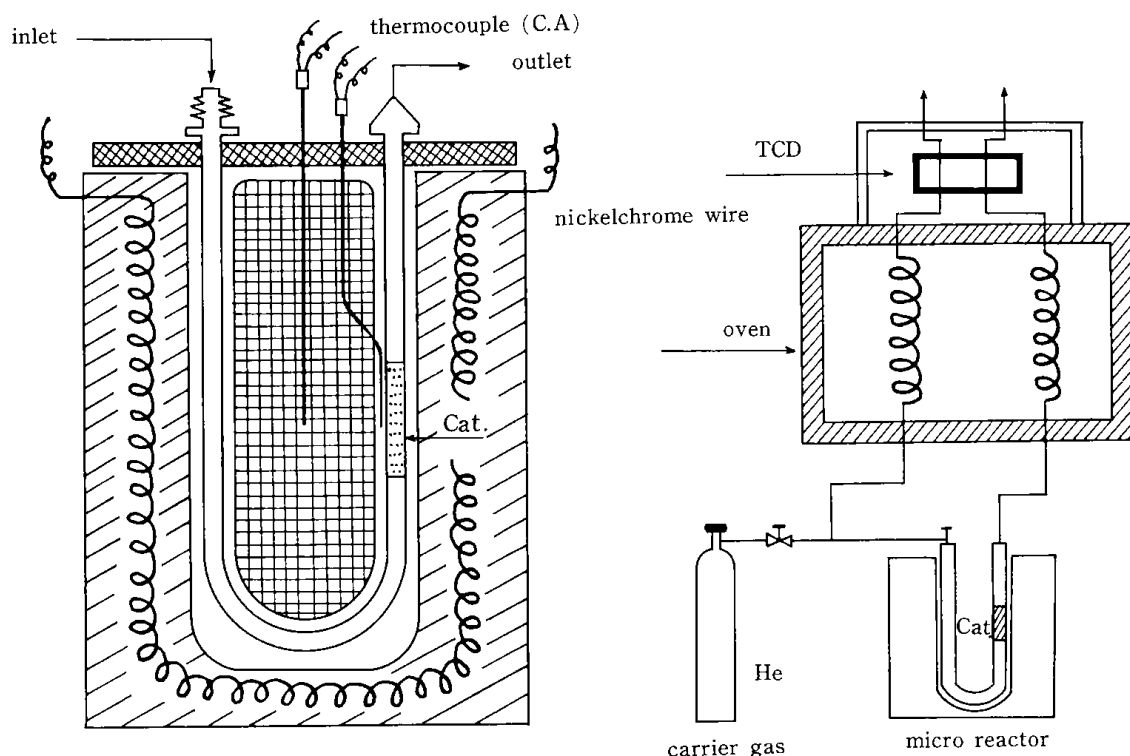


Fig. 3-2 Micro reactor apparatus for measurement of acidic and basic properties of the catalyst

態になった。このようにして、合計7時間、活性の経時変化を追跡して反応を終える。

3 結果および考察

3・1 吸着フェノールの赤外吸収スペクトル

本研究に用いる触媒は $\text{ZnO} \cdot \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ から成っ

ているため、酸化亜鉛、および、亜鉛フェライトを別々に錠剤にしフェノールを吸着させ、その赤外吸収スペクトルを測定した。すなわち、バックグラウンド測定後、再び、吸着セルを真空系に接続し 10^{-4} Torr になるまで 200°C で加熱排気する。その後、室温に冷却したのち真空系をしゃ断し、30

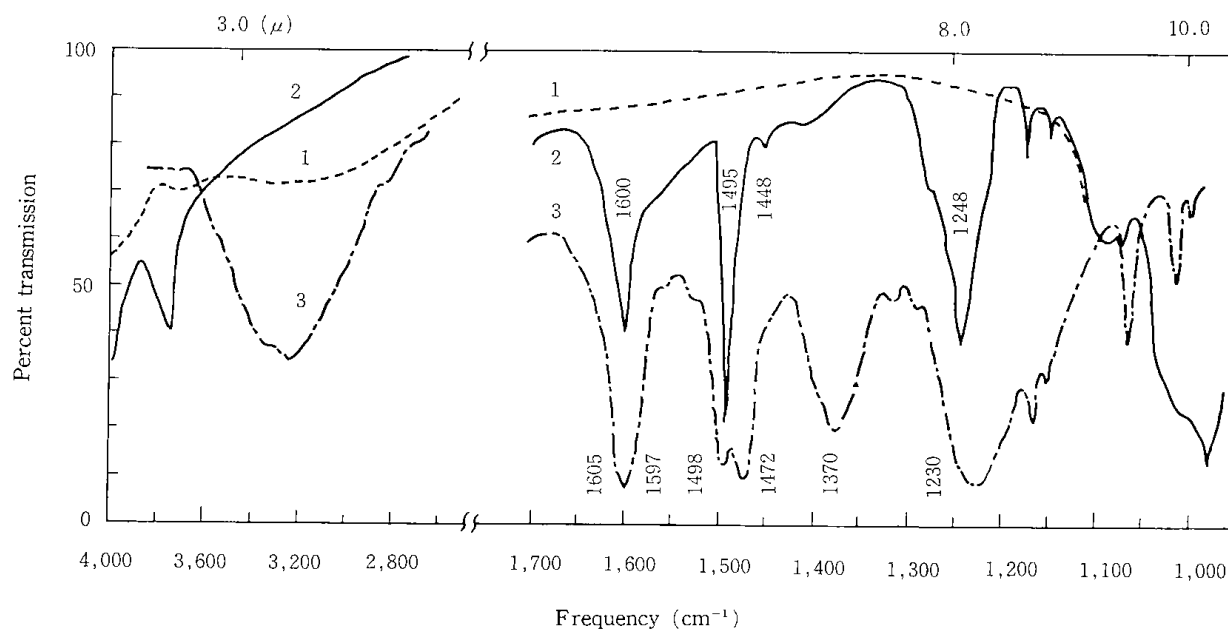


Fig. 3-3 Infrared spectra of phenol chemisorbed on ZnO

1. Background spectrum of ZnO evacuated at 200°C for 3 hours [-----].
2. Spectrum of phenol adsorbed on ZnO at 200°C [—].
3. Spectrum of liquid phenol [-·-·-].

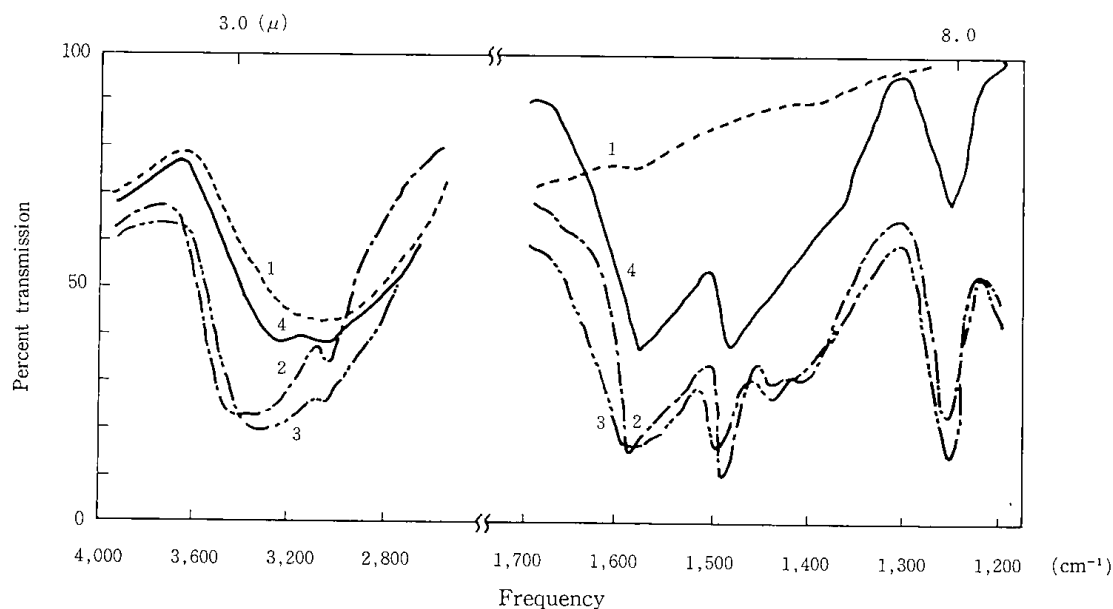


Fig. 3-4 Infrared spectra of phenol chemisorbed on ZnFe_2O_4

1. Background spectrum of ZnFe_2O_4 . [-----]
2. Spectrum of phenol evacuated at 100°C [-·-·-]
3. Spectrum of phenol evacuated at 350°C [.....]
4. Spectrum of phenol evacuated at 400°C [—]

分間フェノール蒸気に接触させる。室温でのフェノールの蒸気圧は約 1 Torr である。その後、亜鉛フェライトの場合は、室温、100℃、350℃および 400℃で 3 時間排気する。酸化亜鉛の場合は 200℃で 3 時間排気しそれぞれの赤外吸収スペクトルを測定した。

Fig. 3-3 および 3-4 には酸化亜鉛および、亜鉛フェライト上に吸着したフェノールの赤外吸収スペクトルを示した。また、KBr 中のフェノールの赤外吸収スペクトルは Fig. 3-3 に示されており、これと Fig. 3-3 と 3-4 の結果を比較すると、フェノールの OH 伸縮振動 (3250cm^{-1}) と OH 面内変角振動 (1370cm^{-1}) とが消失し、同時に CO 伸縮振動が 1230cm^{-1} から 1248cm^{-1} にシフトしている。また、フェノールのベンゼン環の吸収 (1472cm^{-1}) が消失している。これらの結果はつぎのように考えることができる。すなわち、アルミナ上のアルミニウムフェノオキシドの CO 伸縮振動は 1286cm^{-1} に吸収を示すとされており、³⁾ マグネシア上のマグネシウムフェノオキシドのそれは 1270cm^{-1} とされている。⁵⁾ このように、金属酸化物上に吸着したフェノールの CO 伸縮振動はフリーなフェノールのそれ (1230cm^{-1}) より高波数にシフトしている。加えて、アルミナ、マグネシア上の吸着スペクトルにおいては OH 伸縮ならびに OH 変角振動吸収スペクトルが消失している。

Fig. 3-3 と 3-4 の結果を、上述の結果と対比さ

せて考えると、酸化亜鉛、および、亜鉛フェライトに吸着したフェノールはいずれもフェノオキシド吸着種であると結論される。

3・2 触媒の酸塩基特性とフェノールの吸着状態

Fig. 3-5 に (D-6) 触媒を用いて測定した典型的な酸塩基特性を示した。これはつぎのことを示している。

- (i) フェノールの飽和吸着量 (塩基量) は $98.5\mu\text{mol/g-cat.}$ である。
- (ii) ピリジンの飽和吸着量 (酸量) は $24.5\mu\text{mol/g-cat.}$ である。
- (iii) 飽和吸着量に満たない量のフェノールをあらかじめ吸着させた触媒のピリジン吸着量は、フェノールの前吸着量の増加につれて次第に減少する。

すなわち、フェノールを全く吸着させていない触媒のピリジン吸着量は $24.5\mu\text{mol/g-cat.}$ であったが、フェノールを $42\mu\text{mol/g-cat.}$ (被覆率; 0.43) 吸着させた後のピリジン吸着量は $11\mu\text{mol/g-cat.}$ に減少し、フェノールを $98.5\mu\text{mol/g-cat.}$ (被覆率; 1.0) 吸着させた後のピリジン吸着量は、さらに減少して $9.2\mu\text{mol/g-cat.}$ となる。

これらの結果から考えると、本触媒は塩基性と同時に酸性も示し、吸着したフェノールは酸点と塩基点の両方に吸着していると考えられる。このことと、赤外吸収スペクトルの結果をあわせて考

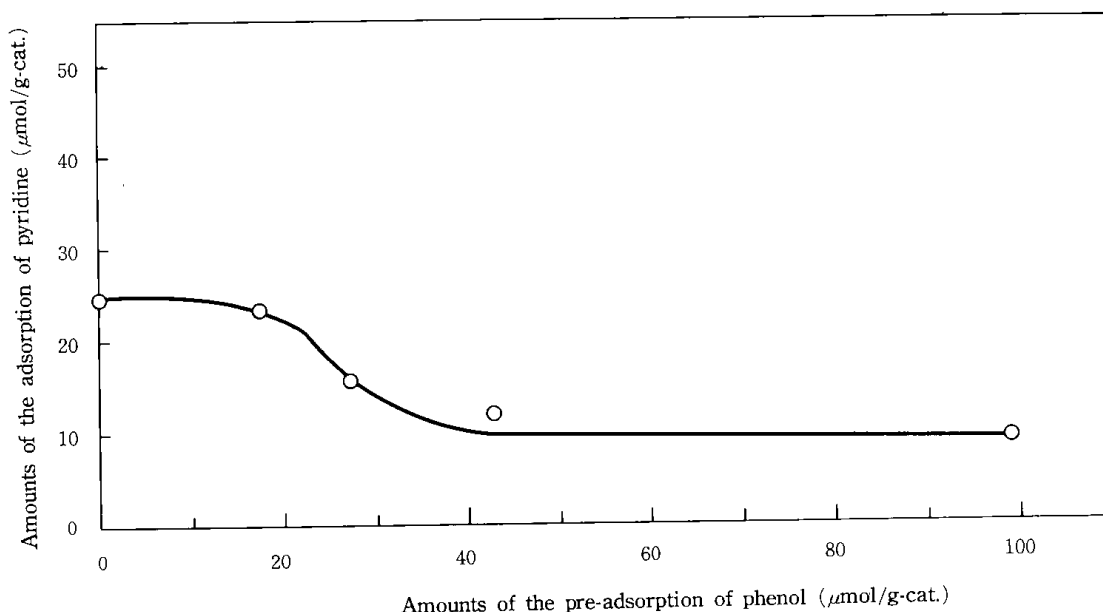
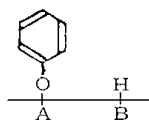


Fig. 3-5 Acidic and basic properties of the catalyst (D-6)

えると、吸着状態はつぎのように考えられる。



すなわち、触媒上に吸着したフェノールはプロトンとフェノキシドアニオンに解離している。

3・3 吸着メタノールの赤外吸収スペクトル

バックグラウンド測定後、再び吸着セルを真空系に接続し、200℃で 10^{-4} Torrになるまで排気したのち、一旦、100℃に冷却してから5分間メタノール蒸気に接触させる。その時のメタノールの蒸気圧は30 Torrである。排気温度は、亜鉛フェライトの場合 200℃、1時間、酸化亜鉛の場合 150℃、200℃および315℃でそれぞれ1時間である。それぞれの赤外吸収スペクトルはFig. 3-6に示した。これらのスペクトルは、同時に示したギ酸亜

に、メタノール分解によってメタンが生成している。これは、本触媒中に共存する酸化鉄によってメタネーションが進行したものと理解される。¹³⁾

このように、吸着メタノールの赤外吸収スペクトルからメタノール分解に関与する結果は得られたが、メチル化反応に関するデータを得ることはできなかった。このことは、メチル化反応に関連するメタノールのデータはフェノールとの共存下において得られるものと思われる。

3・4 ピリジンによる被毒効果

3・2項および3・3項において得られた結果を確認するため、メチル化反応およびメタノール分解反応のピリジンによる被毒効果について検討した。

Fig. 3-7にその結果を示した。すなわち、メチル化反応は第1回目のピリジン注入によって最初から著しく被毒され、ピリジン注入のない場合に比して活性は約半分に低下した。この状態は第2

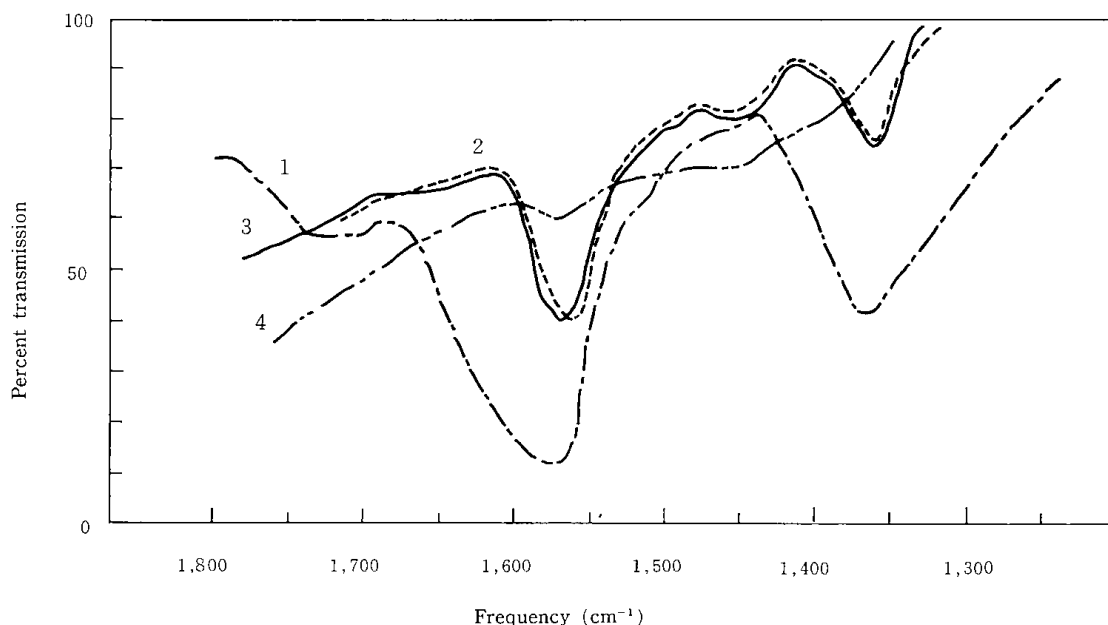


Fig. 3-6 Infrared spectra of methanol chemisorbed on ZnO and ZnFe_2O_4

1. Zinc formate, 2. Methanol evacuated at 200℃ on ZnFe_2O_4 ,
3. Methanol evacuated at 165℃ and 200℃ on ZnO,
4. Methanol evacuated at 315℃ on ZnO.

鉛のスペクトルとほとんど一致しているので、吸着メタノールがギ酸塩として存在していることはほとんど確実である。

田丸らは、酸化亜鉛上に吸着したメタノールはギ酸亜鉛を中間体として水素、炭酸ガス、一酸化炭素などを生成して分解することを述べているが、¹²⁾ Fig. 3-6の結果も全く同じように考えることができる。しかし、第1章、Table 1-1bに示したよう

回目のピリジン注入によってほとんど影響を受けていないことから、メチル化反応の大半の活性点はピリジンにより永久被毒を受けたものと考えられることができる。

これに対して、メタノール分解反応は最初のピリジン注入によって一時的に被毒効果が現れるが、次第に回復し、ピリジン注入をしなかった場合と同じ活性を示す。これは第2回目のピリジン注入

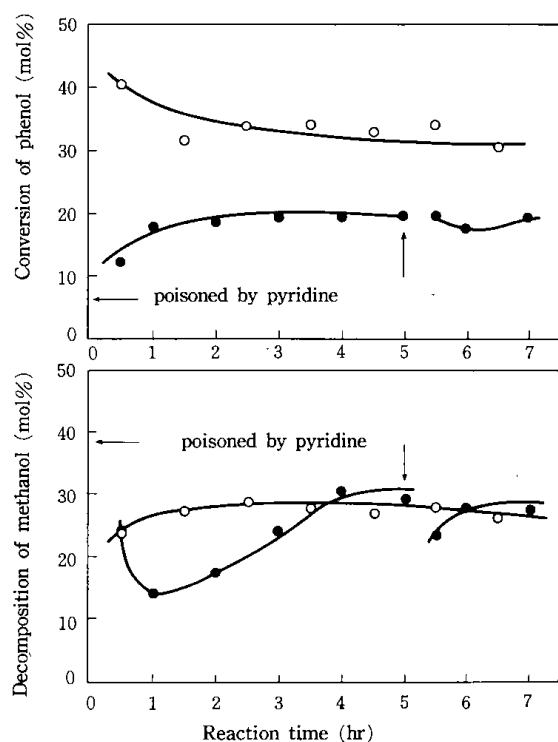


Fig. 3-7 Effects of poisoning by pyridine

- [○] Results of the reaction without poisoning by pyridine.
 [●] Results of the reaction after poisoning by pyridine.

によっても同じ現象が繰り返された。このことは、メタノール分解反応はピリジン注入によって一時的にしか被毒されないためであろう。

このような被毒操作の結果は3・3・2項で得られたフェノールの解離吸着に関する結論を支持するものである。すなわち、解離吸着に必要な酸点がピリジンによって被毒されたことによってメチル化反応が抑制されたものと理解される。言い換えれば、メチル化反応は酸塩基の2活性座で進行すると考えられる。しかし、メタノールの分解反応は酸点の被毒によって影響を受けていないことから、メタノールは塩基点に吸着し、ギ酸塩を経て分解するものと結論される。

Fig.3-8には、第1章で得られた1次反応速度定数とそれぞれの活性座の数との関係を示し上述の結論をより明確にした。このFigureに示した2活性座の数はFig.3-5においてフェノールの吸着によって減少したピリジンの吸着量に相当する。

これらの結果から、これまでに調製された種々の触媒についても共に直線関係が得られたことからこれまでの結論はほぼ妥当なものと考えられることができる。

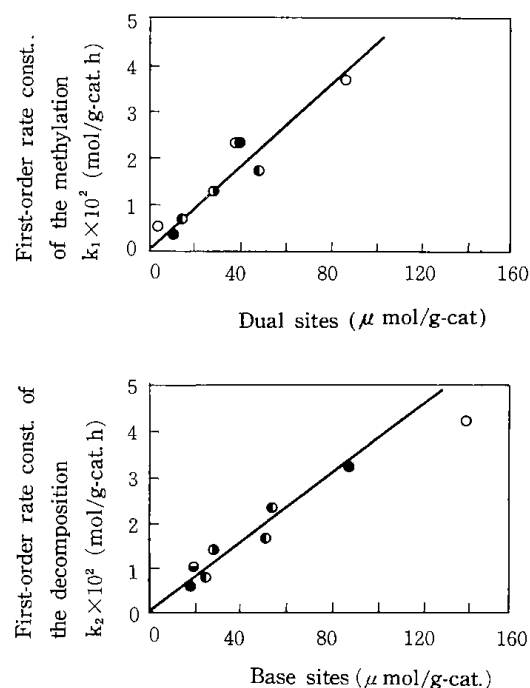


Fig. 3-8 Relations between rate constants and active sites of the $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ catalyst in several preparations

- [●] Catalyst A, [●] Catalyst B,
 [●] Catalyst C, [●] Catalyst D,
 [○] Catalyst E.

3・5 選択的アルキル化反応機構の考察

本触媒においても、従来から云われているフェニルエーテルを中間体として反応が進行するか否かを確かめるため、アニソール単独、アニソールとメタノール、*o*-メチルアニソール単独および*o*-メチルアニソールとメタノールを300~400℃の温度で本触媒と接触させてもアルキルフェノールは生成しない。すなわち、本触媒ではアニソールを経由する反応機構は適用されないと結論された。

このため、フェニルエーテルを経由する反応機構とは違った直接核アルキル化反応機構について検討した。

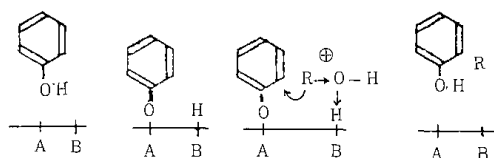
これまで、第2章では $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の種々のアルコールによるアルキル化反応を行ったが、いずれのアルコールでも対応するアルキル基が選択的にフェノールのオルト位に導入されることを述べた。3・3・1項においては、本触媒上に吸着したフェノールの吸着状態を明らかにし、あわせて、触媒の酸塩基特性の検討から、フェノールはフェノオキシドアニオンとプロトンとに解離吸着していることを明らかにした。

これらの実験結果ではフェノールの吸着状態は

明らかにされたが、アルキル化に関連するアルコールの吸着状態を明らかにする実験結果は得られなかった。しかし、本触媒を用いHougenらの方法¹⁴⁾によって解析した反応速度論的研究において、メタノールの吸着平衡定数は極めて小さく、Rideal-Eley機構に基づく速度式が得られており¹⁵⁾、その後、酸化カドミウム触媒を用いた速度論的研究においても同様の結果が得られている¹⁶⁾。このようなことから考えてメタノールの吸着はごく弱いものと考えられる。

以上のような結果に基づいて選択的アルキル化反応の機構を考えると、¹⁰⁾

- ① 触媒上に吸着したフェノールはフェノキシドアニオンとプロトンに解離している。
- ② アルコールは弱い吸着をしていると考えられることから、解離したプロトンにアルコールが吸着し、アルキルカチオンを生成する。¹⁷⁾
- ③ 生成したアルキルカチオンはフェノキシド吸着種のオルト位に最も近接しているため直接フェノールのオルト位と反応してアルキル化が進行する。
- ④ 吸着したフェノールはオルト位以外で触媒面と相互作用を持たないためメタ、パラ位への異性化は起り難い。



こゝで、Rはアルキル基を示す。

以上のようにして選択的にオルト位がアルキル化されると結論される。

4 ま と め

この章では、触媒上に吸着したフェノールおよびメタノールの赤外吸収スペクトル、酸塩基特性およびピリジン被毒効果から選択的アルキル化反応機構およびメタノール分解反応機構について検討した。その結果、フェノールは酸点および塩基点の両方でフェノキシドアニオンおよびプロトンに解離吸着するため、メチル化反応速度は2活性座の数に比例する。これに対して、メタノールは塩基点に吸着し、ギ酸イオンを経て分解するためその反応速度は塩基点の数に比例すると結論された。

Literature cited

- 1) E.Briner, W.Plüss and H.Paillard, *Helv.Chim. Acta.*, Vol.7, 1046(1924).
- 2) U.S.Patent 3446856(General Electric Co.).
B.Patent 1034500(General Electric Co.).
- 3) D.R.Taylor and K.H.Ludlum, *J.Phys.Chem.*, Vol.76, 2882(1972).
- 4) T.Nishizaki and K.Tanabe, *Shokubai*, Vol.14, 138 (1972).
- 5) M.Inoue and S.Enomoto, *Chem.Pharm.Bull.*, Vol.20, 232(1972).
- 6) K.Tanabe and T.Takeshita, "San Enki Shokubai", Sangyo Tosho, 1959(1966).
- 7) O.Krilov and E.A.Fokina, *The Problems of Kinetics and Catalysis*, Vol.8, 245(1955).
- 8) R.L.Richardson and S.W.Benson, *J.Phys.Chem.*, Vol.61, 405(1957).
- 9) G.A.Mills, E.R.Boedecker and A.G.Oblad, *J.Am. Chem.Soc.*, Vol.72, 1554(1950).
- 10) T.Kotanigawa, *Bull.Chem.Soc.Japan*, Vol.47, 950 (1974).
- 11) R.Mecke and G.Rossmay, *Z.Electrochims*, Vol.59, 865(1965).
- 12) A.Ueno, T.Onishi and K.Tamaru, *Trans. Faraday Soc.*, Vol.67, 3585(1971).
- 13) H.H.Storch, N.Golumbir and R.B.Anderson, "The Fisher-Tropsch and Related Synthesis", John Wiley and Sons, Inc., New York(1951).
- 14) O.A.Hougen and K.M.Watson, "Chemical Process Principles III, John Wiley and Sons, Inc., 902 (1947)
- 15) T.Kotanigawa, et al., "Yuki-goseikagaku Sogoken-kyu Hapuyokai," No.30, Nov., (1971).
- 16) S.Sato, Y.Morita and T.Yuki, "Kagaku Kogaku K-yokai(Tohoku)Yoshi," A-30, Aug. (1972).
- 17) V.R.Padmanabhan and F.J.Eastburn, *J.Catal.*, Vol.24, 88(1972).

第4章 反 応 速 度

1. はじめに

触媒反応プロセスを実験室段階からパイロットプラントを経て工業化する場合に、さまざまな反応条件下における反応工学的なデータを知ることが重要である。すなわち、熱力学的諸関数、反応速度、平衡および触媒寿命などの基礎データをもとにして反応試験結果を解析し、反応特性に応じた合理的なプロセスとその反応条件を決定し、反応装置の型式選定および反応装置設計を行うことである。

本章では、基礎的な反応試験を行い、その結果を工業反応速度論的に解析して反応速度式の形とその各定数を求めた。また、得られた反応速度式を使用して、反応におよぼす温度と初濃度の効果、および反応物に水を添加した場合の反応熱について検討した。

2. 実験方法

2・1 試料と分析方法

試料としてのメタノール、フェノール、*o*-クレゾールはいずれも市販特級試薬を、ガスクロマトグラフにより不純物のないことを確かめて、そのまま使用した。しかしながら、混合試料として使用時には約0.3 wt %の水を含んでいた。

窒素ガスは市販ボンベづめのものをピロガロール液を通して酸素を除いた後、シリカゲル乾燥塔を通して乾燥させて使用した。

触媒は、当所の指示による方法¹⁾で日揮化学(株)が調製したもので、MnOを0.5 wt %含むZnO・Fe₂O₃触媒で直径約2 mmの線状、長さ2～5 mmのものである。実験には、この触媒を400℃で3時間通気焼成したものを粉碎し、粒径0.5～1.4 mmに篩分けしたものを使用した。触媒の主な性状をTable 4-1に示す。

分析はいずれも付録Iに示した方法で、ガスクロマトグラフにより行った。

2・2 装置と操作法

実験装置は第1章の3.2に示したもので、通常の常圧流通型気相接触反応装置である。

実験の操作手順は次のようにした。まず、触媒

Table 4-1 Properties of catalyst

Composition	ZnO・ZnFe ₂ O ₄ +MnO(0.5 wt%)	
Particle sizes	0.5～1.4 mm	
Surface area	41.2	m ² /g
True density	5.084	g/ml
Apparent density	2.693	g/ml
Total pore volume	0.175	ml/g
Mean pore radius	0.00850	μm

を充填した反応管を電気炉にセットし、窒素ガスを流しながら所定温度になるまで加熱し、その後に試料を供給して反応させた。試料の供給速度は0.1～0.25 mol/hとした。

試料の組成は、*o*-クレゾールとメタノールの反応では*o*-クレゾールを25～50 mol%とし、フェノールとメタノールの反応ではフェノールを10～30 mol%として実験を行った。反応温度は325～400℃の範囲とした。反応時間は1回の実験について約7時間とし、生成物の組成が安定した4～7時間の実験値をデータとして採用した。

ブランク試験によれば、本実験条件下では、触媒が存在しないかぎり反応は起きないことが確かめられた。

3. 結 果

3・1 拡散抵抗の影響

粒径0.35～0.5 mmの触媒を使用し、試料の供給速度を0.8～3.0 mol/hの範囲で変化させて、触媒層を通るガス流速の反応におよぼす影響を調べた。その結果をFig. 4-1に示す。この図から、反応結果はこの供給速度の範囲内では変化せず、触媒粒子の外部拡散抵抗の影響を無視できることがわかった。

さらに、触媒粒径を0.35～2.0 mmの範囲で変化させ、触媒粒径の反応におよぼす影響を調べた。その結果をFig. 4-2に示す。この粒径範囲内では反応への影響はほとんどなく、従って触媒粒子内の細孔内における拡散抵抗の影響も無視できることがわかった。

3・2 反応結果

a) *o*-クレゾールとメタノールとの反応結果
反応生成物中の成分として*o*-クレゾール、2,6-

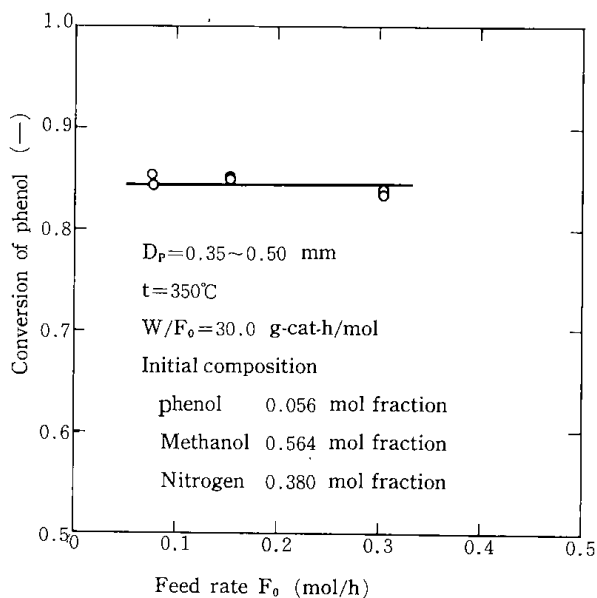


Fig. 4-1 Effect of feed rate

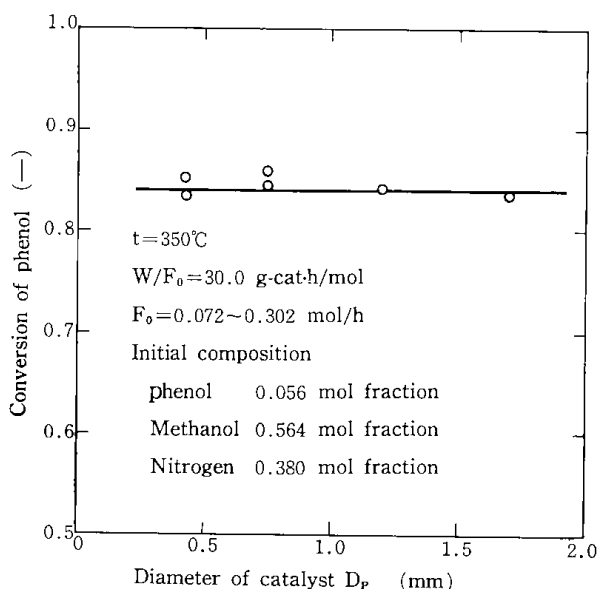


Fig. 4-2 Effect of diameter of catalyst

キシレノール, メタノール, 水, 水素, 一酸化炭素, 二酸化炭素, メタン, 窒素がある。高温の反応ではベンゼン, トルエン, キシレンが微量生成したが無視することにした。また, これら以外の異性体などはほとんど認められなかった。

実験結果を Table 4-2 にまとめて示す。

b) フェノールとメタノールとの反応結果

反応生成物中の成分は, 未反応のフェノールが存在する以外は *o*-クレゾールとメタノールとの反応と同様であった。

実験結果を Table 4-3 にまとめて示す。

c) 微量生成物

フェノールとメタノールとの反応で, 反応温度

350°Cにおける反応生成物を蒸留濃縮して, その微量成分について検討した。その結果, 微量成分としてはベンゼン, トルエン, キシレンの他に, ごく微量であるが2,4,6-メシトル, アニソール, 2,4-キシレノールの存在が認められた。

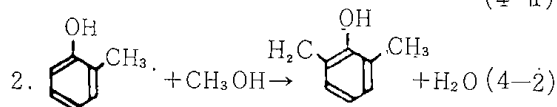
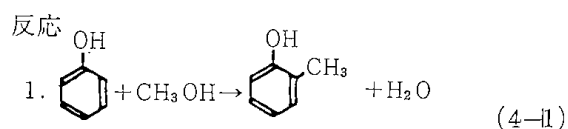
4. 考 察

4-1 反応速度式

ZnO・Fe₂O₃ 触媒上でフェノールとメタノールを反応させると, 大別してアルキル化反応とメタノールの分解反応が起きる。

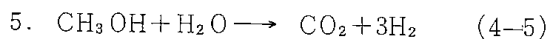
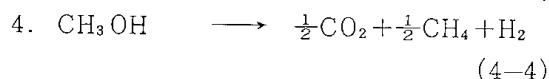
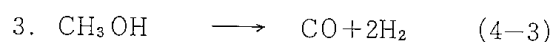
この触媒上でのアルキル化反応はオルト位のメチル化反応が選択的に起こり, 他のアルキル化, 異性化および不均化反応はほとんど起きないことが知られている¹⁾。

それで, 次の2反応だけがアルキル化反応として起きるものと考えられる。



メタノールの分解反応としては, 色々な型の分解経路が考えられるが, 反応生成物中の組成分布から考えて, 総括的な反応式として次の反応を考えることにする。

反応



付録IIの Table A-10 に示した反応平衡定数によれば, 500 ~ 800°K の温度範囲ではいずれの反応においても逆反応を無視できることがわかる。したがって, 反応1 ~ 5の逆反応は起きないものとして取扱うことにした。

また, 反応1 ~ 5の反応熱は付録IIの Table A-11によれば, 反応1, 2, 4は発熱反応であり, 反応3, 5が吸熱反応である。したがって, 反応全体の総括的な反応熱は反応の内容によって大巾に変化することが考えられる。

本実験で使用した ZnO・Fe₂O₃ 触媒上におけるフェノールまたは *o*-クレゾールのメタノールによ

Table 4-2 Experimental results from reaction of o-cresol with methanol

Temp. t (°C)	Time factor W/F ₀ (g-cat·h/mol)	Composition of products (mole ratio of component to feed rate)									
		Phenol	Cresol	Xylenol	Methanol	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
325.	0.0	0.000	0.247	0.000	0.742	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010
325.	6.2	0.000	0.230	0.012	0.691	0.019	0.175	0.030	0.044	0.025	0.010
325.	12.4	0.000	0.220	0.023	0.677	0.037	0.212	0.042	0.050	0.027	0.010
325.	24.8	0.000	0.204	0.035	0.631	0.042	0.259	0.046	0.065	0.032	0.010
325.	43.3	0.000	0.196	0.045	0.578	0.044	0.292	0.046	0.080	0.030	0.010
325.	43.3	0.000	0.195	0.048	0.534	0.033	0.330	0.051	0.083	0.035	0.010
325.	61.9	0.000	0.182	0.061	0.527	0.058	0.347	0.052	0.097	0.035	0.010
325.	0.0	0.000	0.371	0.000	0.619	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010
325.	12.4	0.000	0.343	0.024	0.580	0.026	0.175	0.033	0.038	0.027	0.010
325.	24.7	0.000	0.350	0.020	0.541	0.036	0.208	0.036	0.050	0.023	0.010
325.	37.1	0.000	0.333	0.033	0.519	0.039	0.242	0.042	0.060	0.029	0.010
325.	49.5	0.000	0.325	0.044	0.484	0.045	0.261	0.049	0.066	0.030	0.010
325.	0.0	0.000	0.495	0.000	0.495	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010
325.	12.4	0.000	0.481	0.014	0.465	0.022	0.235	0.049	0.053	0.046	0.010
325.	31.0	0.000	0.467	0.027	0.433	0.026	0.211	0.039	0.052	0.030	0.010
325.	49.5	0.000	0.453	0.042	0.389	0.038	0.238	0.041	0.063	0.033	0.010
325.	68.1	0.000	0.447	0.047	0.383	0.041	0.255	0.043	0.066	0.030	0.010
350.	0.0	0.000	0.247	0.000	0.742	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010
350.	6.2	0.000	0.215	0.027	0.634	0.031	0.218	0.043	0.056	0.046	0.010
350.	12.4	0.000	0.191	0.047	0.567	0.052	0.299	0.054	0.086	0.060	0.010
350.	18.6	0.000	0.185	0.061	0.520	0.044	0.357	0.058	0.102	0.061	0.010
350.	24.7	0.000	0.176	0.066	0.499	0.056	0.365	0.058	0.106	0.061	0.010
350.	30.9	0.000	0.162	0.081	0.405	0.050	0.473	0.071	0.142	0.079	0.010
350.	37.1	0.000	0.136	0.104	0.370	0.063	0.585	0.085	0.166	0.094	0.010
350.	49.5	0.000	0.132	0.118	0.323	0.068	0.623	0.087	0.185	0.100	0.010
350.	0.0	0.000	0.371	0.000	0.619	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010
350.	6.2	0.000	0.348	0.017	0.560	0.026	0.168	0.033	0.047	0.039	0.010
350.	12.4	0.000	0.334	0.030	0.529	0.033	0.211	0.037	0.064	0.041	0.010
350.	24.7	0.000	0.314	0.053	0.451	0.047	0.280	0.045	0.078	0.049	0.010
350.	37.1	0.000	0.300	0.068	0.389	0.051	0.352	0.054	0.100	0.058	0.010
350.	49.5	0.000	0.288	0.077	0.388	0.053	0.379	0.057	0.116	0.063	0.010
350.	61.8	0.000	0.265	0.104	0.290	0.067	0.472	0.070	0.146	0.079	0.010
350.	0.0	0.000	0.495	0.000	0.495	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010
350.	6.2	0.000	0.469	0.019	0.449	0.029	0.160	0.029	0.041	0.047	0.010
350.	12.4	0.000	0.458	0.029	0.418	0.038	0.190	0.035	0.057	0.044	0.010
350.	37.1	0.000	0.428	0.065	0.307	0.057	0.298	0.049	0.091	0.060	0.010
350.	55.7	0.000	0.410	0.081	0.281	0.080	0.358	0.055	0.106	0.068	0.010
350.	74.2	0.000	0.385	0.106	0.230	0.091	0.366	0.050	0.124	0.098	0.010
375.	0.0	0.000	0.247	0.000	0.742	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010
375.	6.2	0.000	0.198	0.044	0.547	0.040	0.315	0.057	0.095	0.079	0.010
375.	12.4	0.000	0.172	0.070	0.394	0.050	0.455	0.071	0.140	0.104	0.010
375.	18.6	0.000	0.154	0.086	0.355	0.054	0.547	0.083	0.181	0.124	0.010
375.	24.7	0.000	0.142	0.098	0.297	0.059	0.603	0.095	0.185	0.128	0.010
375.	0.0	0.000	0.371	0.000	0.619	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010
375.	6.2	0.000	0.333	0.032	0.507	0.039	0.199	0.037	0.059	0.053	0.010
375.	12.4	0.000	0.313	0.053	0.435	0.050	0.295	0.048	0.088	0.072	0.010
375.	24.8	0.000	0.277	0.089	0.317	0.068	0.443	0.068	0.140	0.101	0.010
375.	37.1	0.000	0.265	0.100	0.275	0.075	0.489	0.070	0.159	0.107	0.010
375.	49.5	0.000	0.238	0.130	0.141	0.088	0.596	0.081	0.206	0.135	0.010
375.	0.0	0.000	0.495	0.000	0.495	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010
375.	6.2	0.000	0.460	0.032	0.399	0.041	0.192	0.034	0.056	0.065	0.010
375.	12.4	0.000	0.439	0.052	0.336	0.056	0.271	0.048	0.084	0.082	0.010
375.	24.7	0.000	0.412	0.081	0.244	0.071	0.360	0.055	0.118	0.097	0.010
375.	37.1	0.000	0.393	0.099	0.186	0.079	0.425	0.063	0.140	0.107	0.010
375.	49.5	0.000	0.378	0.111	0.148	0.085	0.452	0.064	0.154	0.112	0.010
375.	61.9	0.000	0.367	0.123	0.104	0.091	0.523	0.071	0.176	0.130	0.010
400.	0.0	0.000	0.371	0.000	0.619	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010
400.	6.2	0.000	0.317	0.047	0.373	0.059	0.329	0.061	0.103	0.121	0.010
400.	12.4	0.000	0.295	0.071	0.227	0.070	0.471	0.077	0.174	0.161	0.010
400.	18.5	0.000	0.279	0.084	0.265	0.069	0.481	0.077	0.168	0.140	0.010
400.	24.8	0.000	0.266	0.095	0.179	0.075	0.559	0.084	0.199	0.170	0.010
400.	0.0	0.000	0.495	0.000	0.495	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010
400.	12.4	0.000	0.428	0.063	0.188	0.078	0.376	0.066	0.133	0.151	0.010
400.	24.7	0.000	0.398	0.084	0.107	0.087	0.466	0.076	0.169	0.169	0.010
400.	37.1	0.000	0.381	0.099	0.064	0.093	0.538	0.078	0.193	0.183	0.010
400.	49.5	0.000	0.369	0.108	0.048	0.095	0.547	0.078	0.198	0.180	0.010

Table 4-3 Experimental results from reaction of phenol with methanol

Temp. t (°C)	Time factor W/F ₀ (g-cat·h/mol)	Composition of products (mole ratio of component to feed rate)									
		Phenol	Cresol	Xylenol	Methanol	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
325.	0.0	0.100	0.000	0.000	0.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200
325.	25.0	0.085	0.015	0.001	0.643	0.019	0.058	0.014	0.012	0.015	0.200
325.	40.0	0.076	0.023	0.001	0.612	0.024	0.087	0.019	0.023	0.021	0.200
325.	55.0	0.063	0.033	0.003	0.563	0.033	0.140	0.028	0.038	0.031	0.200
325.	60.0	0.068	0.029	0.002	0.583	0.031	0.117	0.024	0.031	0.028	0.200
325.	70.0	0.063	0.034	0.003	0.567	0.031	0.135	0.026	0.033	0.029	0.200
325.	0.0	0.200	0.000	0.000	0.600	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200
325.	20.0	0.192	0.008	0.000	0.568	0.010	0.025	0.007	0.007	0.009	0.200
325.	35.0	0.184	0.016	0.000	0.542	0.020	0.051	0.013	0.013	0.016	0.200
325.	50.0	0.179	0.021	0.000	0.527	0.024	0.063	0.015	0.017	0.019	0.200
325.	65.0	0.173	0.026	0.001	0.515	0.029	0.075	0.017	0.020	0.021	0.200
325.	0.0	0.300	0.000	0.000	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200
325.	25.0	0.290	0.010	0.000	0.474	0.012	0.018	0.005	0.005	0.007	0.200
325.	35.0	0.284	0.016	0.000	0.441	0.015	0.046	0.012	0.016	0.015	0.200
325.	50.0	0.283	0.017	0.000	0.447	0.018	0.041	0.011	0.012	0.013	0.200
325.	65.0	0.278	0.022	0.000	0.423	0.026	0.074	0.017	0.017	0.020	0.200
325.	80.0	0.275	0.025	0.000	0.425	0.028	0.067	0.015	0.016	0.019	0.200
350.	0.0	0.100	0.000	0.000	0.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200
350.	5.0	0.089	0.011	0.000	0.656	0.017	0.039	0.010	0.008	0.014	0.200
350.	10.0	0.078	0.021	0.001	0.620	0.028	0.072	0.016	0.018	0.023	0.200
350.	20.0	0.062	0.034	0.004	0.554	0.040	0.145	0.028	0.039	0.037	0.200
350.	30.0	0.046	0.047	0.008	0.483	0.047	0.224	0.039	0.065	0.050	0.200
350.	40.0	0.029	0.057	0.014	0.400	0.052	0.316	0.049	0.100	0.066	0.200
350.	50.0	0.026	0.060	0.014	0.404	0.052	0.314	0.046	0.099	0.063	0.200
350.	50.0	0.020	0.062	0.019	0.351	0.053	0.369	0.055	0.121	0.075	0.200
350.	0.0	0.200	0.000	0.000	0.600	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200
350.	15.0	0.173	0.027	0.000	0.530	0.032	0.042	0.012	0.013	0.017	0.200
350.	25.0	0.164	0.034	0.002	0.475	0.042	0.103	0.023	0.030	0.034	0.200
350.	40.0	0.145	0.051	0.004	0.416	0.055	0.160	0.031	0.049	0.045	0.200
350.	50.0	0.135	0.059	0.006	0.386	0.064	0.187	0.035	0.058	0.052	0.200
350.	55.0	0.131	0.062	0.007	0.372	0.068	0.201	0.036	0.062	0.053	0.200
350.	65.0	0.118	0.073	0.009	0.332	0.076	0.235	0.041	0.075	0.060	0.200
350.	0.0	0.300	0.000	0.000	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200
350.	20.0	0.273	0.026	0.001	0.407	0.035	0.069	0.018	0.020	0.028	0.200
350.	25.0	0.273	0.027	0.000	0.415	0.032	0.064	0.016	0.018	0.023	0.200
350.	35.0	0.258	0.040	0.002	0.365	0.047	0.111	0.021	0.034	0.037	0.200
350.	40.0	0.256	0.042	0.002	0.370	0.049	0.101	0.021	0.030	0.032	0.200
350.	50.0	0.252	0.045	0.003	0.349	0.052	0.117	0.024	0.037	0.038	0.200
350.	60.0	0.226	0.068	0.006	0.300	0.076	0.154	0.028	0.048	0.044	0.200
375.	0.0	0.100	0.000	0.000	0.700	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200
375.	5.0	0.073	0.025	0.001	0.581	0.037	0.106	0.023	0.029	0.037	0.200
375.	10.0	0.051	0.043	0.006	0.475	0.049	0.208	0.038	0.069	0.063	0.200
375.	15.0	0.044	0.049	0.007	0.462	0.051	0.223	0.039	0.074	0.062	0.200
375.	15.0	0.040	0.049	0.010	0.425	0.057	0.269	0.045	0.087	0.073	0.200
375.	20.0	0.032	0.057	0.011	0.406	0.057	0.289	0.045	0.096	0.073	0.200
375.	0.0	0.200	0.000	0.000	0.600	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200
375.	5.0	0.176	0.023	0.001	0.506	0.034	0.072	0.018	0.021	0.031	0.200
375.	10.0	0.154	0.043	0.003	0.421	0.058	0.145	0.030	0.045	0.054	0.200
375.	20.0	0.131	0.064	0.006	0.348	0.075	0.212	0.040	0.068	0.068	0.200
375.	30.0	0.109	0.080	0.011	0.268	0.091	0.287	0.048	0.097	0.086	0.200
375.	40.0	0.110	0.082	0.009	0.279	0.086	0.274	0.043	0.096	0.083	0.200
375.	40.0	0.084	0.099	0.017	0.215	0.114	0.343	0.051	0.110	0.091	0.200
375.	0.0	0.300	0.000	0.000	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200
375.	5.0	0.281	0.019	0.001	0.432	0.029	0.047	0.013	0.013	0.022	0.200
375.	10.0	0.263	0.036	0.001	0.355	0.047	0.111	0.027	0.036	0.045	0.200
375.	20.0	0.243	0.053	0.004	0.304	0.069	0.153	0.030	0.048	0.057	0.200
375.	30.0	0.226	0.070	0.004	0.245	0.081	0.202	0.037	0.068	0.072	0.200
375.	40.0	0.217	0.077	0.006	0.212	0.083	0.225	0.040	0.082	0.077	0.200
375.	50.0	0.212	0.080	0.008	0.216	0.097	0.227	0.040	0.074	0.075	0.200
400.	0.0	0.200	0.000	0.000	0.600	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200
400.	5.0	0.160	0.037	0.003	0.397	0.063	0.159	0.036	0.052	0.072	0.200
400.	10.0	0.130	0.064	0.006	0.280	0.084	0.265	0.050	0.093	0.101	0.200
400.	20.0	0.110	0.080	0.010	0.182	0.105	0.359	0.059	0.127	0.132	0.200
400.	30.0	0.105	0.086	0.009	0.162	0.105	0.387	0.060	0.137	0.136	0.200
400.	30.0	0.093	0.093	0.014	0.146	0.125	0.377	0.057	0.136	0.139	0.200
400.	0.0	0.300	0.000	0.000	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200
400.	5.0	0.263	0.035	0.002	0.327	0.054	0.133	0.030	0.045	0.060	0.200
400.	10.0	0.248	0.048	0.004	0.287	0.068	0.165	0.033	0.056	0.068	0.200
400.	20.0	0.219	0.074	0.007	0.160	0.104	0.260	0.047	0.094	0.111	0.200
400.	30.0	0.212	0.082	0.007	0.132	0.105	0.283	0.048	0.107	0.117	0.200
400.	40.0	0.199	0.093	0.008	0.141	0.150	0.220	0.042	0.084	0.124	0.200

Table 4-4 Reaction rate equations

$r_1 = K_1 P_{P_m} / (1 + K_P P_P + K_C P_C + K_X P_X)^2$	(mol/g-cat·h)
$r_2 = K_2 P_C P_m / (1 + K_P P_P + K_C P_C + K_X P_X)^2$	(")
$r_3 = K_3 P_m^2$	(")
$r_4 = K_3 P_m^2$	(")
$r_5 = K_5 P_m P_W$	(")
$K_1 = 1.18 \times 10^4 \exp(-14700/RT)$	(mol/g-cat·h·atm ²)
$K_2 = 5.52 \times 10^5 \exp(-20600/RT)$	(")
$K_3 = 2.26 \times 10^{10} \exp(-36200/RT)$	(")
$K_4 = 8.16 \times 10^{13} \exp(-45100/RT)$	(")
$K_5 = 8.06 \times 10^4 \exp(-18800/RT)$	(")
$K_P = 5.72 \times 10^{-7} \exp(20000/RT)$	(—)
$K_C = 2.14 \times 10^{-1} \exp(2380/RT)$	(—)
$K_X = 3.06 \times 10^{-6} \exp(17400/RT)$	(—)

るアルキル化反応については、第3章でその反応機構について述べてきた。それによるとフェノールまたは o -クレゾールは触媒上の酸点と塩基点に解離吸着をする。そして塩基点上のプロトンにメタノールが吸着し、生成したメチルカチオンがフェノールのオルト位を攻撃してアルキル化が起こると共に水が生成し、離脱するという反応機構である。

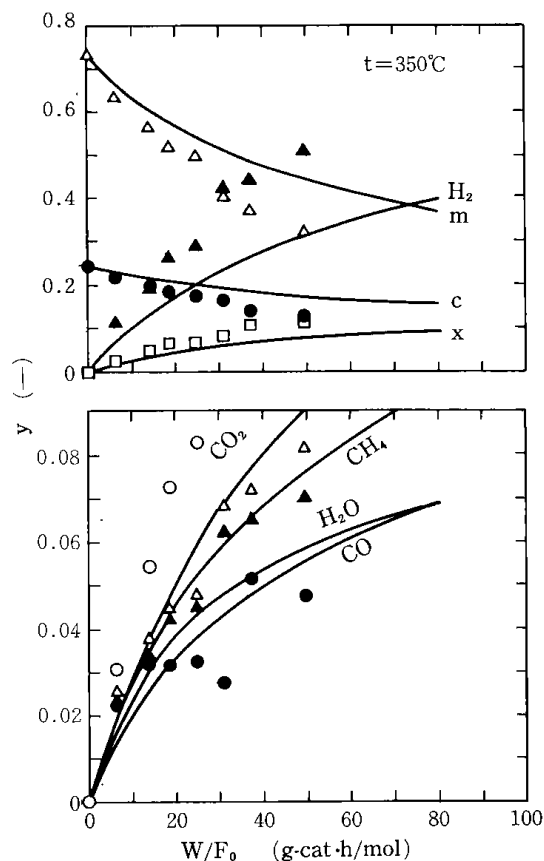
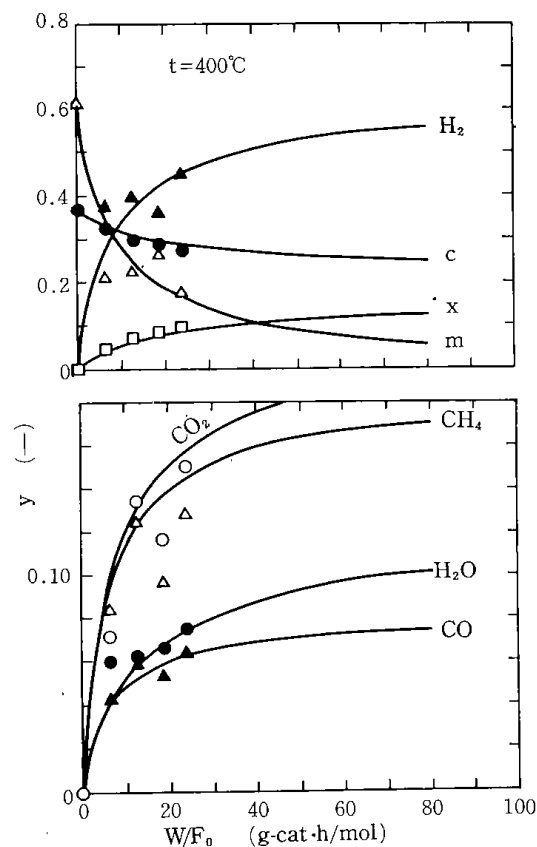
この反応機構から、アルキル化反応について、解離吸着、Rideal-Eley 機構の反応として、吸脱着と表面反応を考慮した反応速度式を選定することができる。

メタノールの分解反応については、Langmuir-Hinshelwood 機構による吸着、脱着および表面反応を考慮した反応速度式の中から、もっとも実験結果と適合するものを選定することにした。

以上のようにして考慮された反応速度式の中から、次のような手順で最適なものを選択した。まず、各速度式を使用して Runge-Kutta-Gill 法により計算した生成物の組成分布と実験結果が最も合うように反応速度定数と吸着平衡定数を求めた。次に、その定数が負になったり、物理的に意味のない値になった速度式を捨てる。さらに、残ったものの中から各定数の Arrhenius プロットの直線性がよいものを最適反応速度式として選定した。

このようにして得られた反応速度式とその各定数を Table 4-4 に示す。また、得られた反応速度式を使用して求めた計算値と実験値との比較を、

Figs. 4-3, 4-4 に示す。実験値のバラツキを考慮すれば、計算値と実験値の一致はほぼ良好と考えられる。

Fig. 4-3(a) Result of reaction between o -cresol and methanolFig. 4-3(b) Result of reaction between o -cresol and methanol

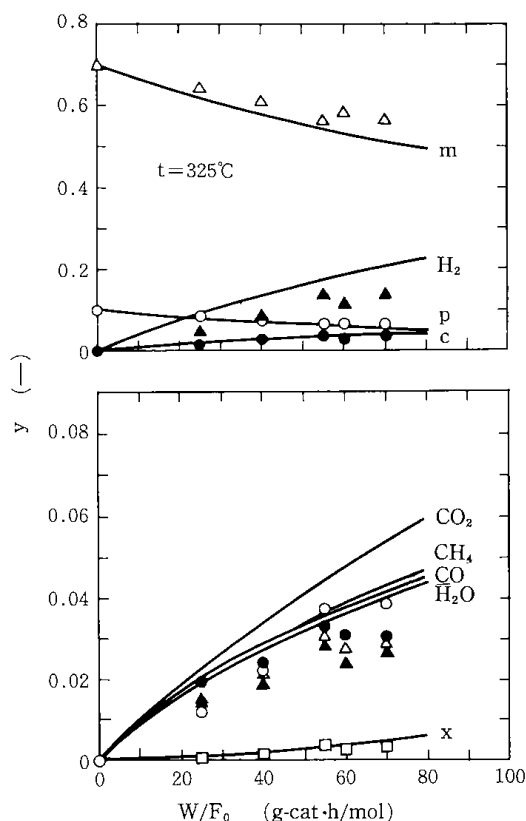


Fig. 4-4(a) Result of reaction between phenol and methanol

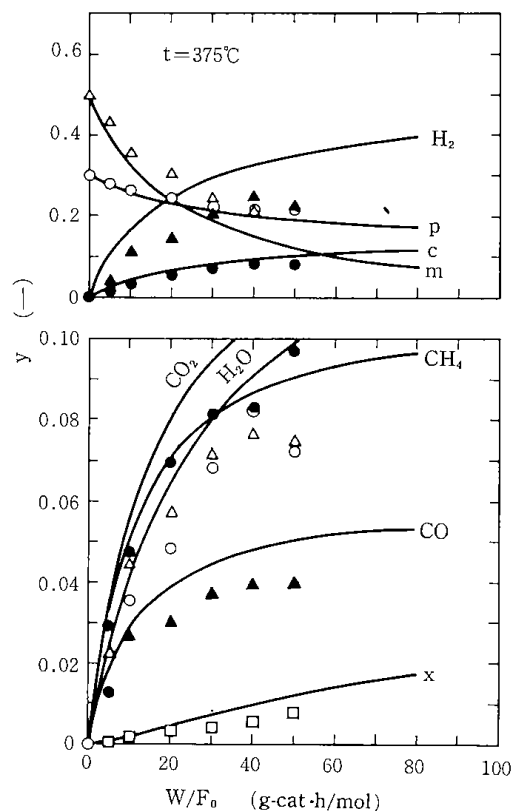


Fig. 4-4(b) Result of reaction between phenol and methanol

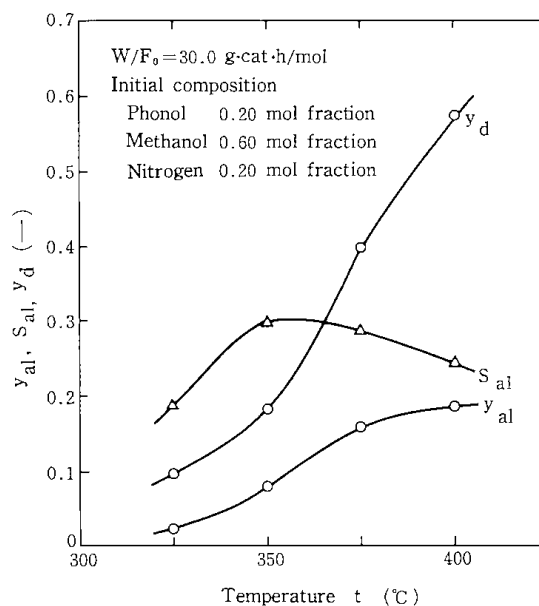


Fig. 4-5 Temperature dependence on the selectivity of methanol for alkylation

4・2 反応条件の検討

a) 温度の効果

実験結果から高温になるとメタノールの分解がはげしくなり、相対的にアルキル化反応速度が低下する。アルキル化反応へのメタノールの選択率について温度による効果の例を Fig. 4-5 に示す。この図からも高温になるとメタノールの分解が多くなることがわかる。また、等温反応ではアルキル化反応への選択率に極大値を与える温度のあることがわかる。

b) 初濃度の効果

実験結果から、いずれの温度でもメタノール初濃度を高くするとアルキル化反応は多くなるが、メタノールの分解も多くなっている。

得られた反応速度式を使用して、2,6-キシレノールの単流収量におよぼす初濃度の効果を計算して調べてみた。フェノールとメタノールとの反応で、原料供給速度 $F_0 = 1.0 \text{ mol/h}$ 、接触時間 $W/F_0 = 90.0 \text{ g-cat·h/mol}$ とした場合の $325 \sim 400^\circ\text{C}$ における計算結果を Fig. 4-6 に示す。この図の曲線から、フェノールの初濃度 y_{p0} が約 0.2 (対原料モル比)、反応温度 t が $375 \sim 400^\circ\text{C}$ で 2,6-キシレノールの単流収量が最大になることがわかる。しかしながら、その他の反応条件が変化すれば、この曲線も変化するので、同様な検討が必要である。

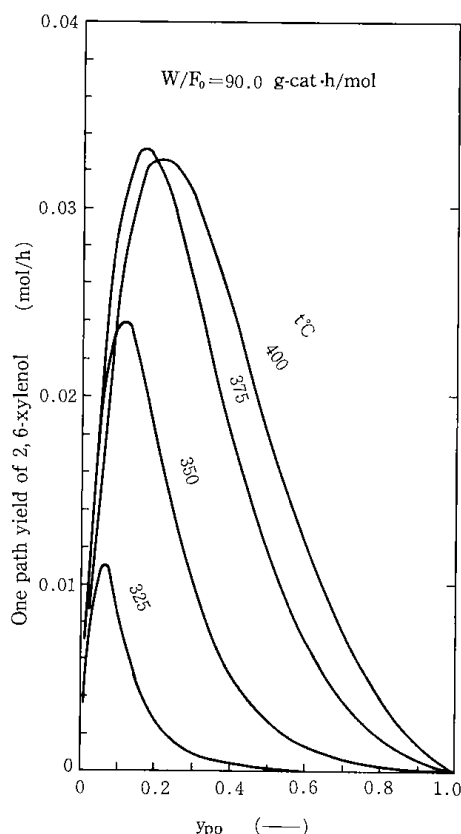


Fig. 4-6 Effect of initial composition of phenol for one path yield of 2,6-xyleneol

c) 水添加の効果

実験結果について、反応物と生成物のエンタルピー差から総括的な反応熱を求めてみると、いずれも発熱になっており、発熱の傾向は反応温度が高温になるほど顕著になることがわかった。このような発熱反応を行う反応装置では、その発生する熱の除去が大きな問題となる。そこで、メタノールと水との反応（反応5）が吸熱反応であることを利用して、あらかじめ反応物中に水を加えて反応5を促進させ、総括的な反応熱を少なくする方法について検討してみた。

反応物中のフェノールとメタノールのモル比を1:4とし、接触時間 $W/F_0 = 90.0 \text{ g-cat} \cdot \text{h/mol}$ として水の初濃度 y_{w0} を変化させた場合の総括的な反応熱の変化を計算により求めてみた。その結果を Fig. 4-7 に示す。総括的な反応熱が零になる水の初濃度は反応温度と共に増加することがわかる。しかしながら、反応物に水を加えない場合にくらべて、分解するメタノールの量が多くなることはさげられない。したがって、工業化にあたっては、反応熱とメタノールの分解量とのかね

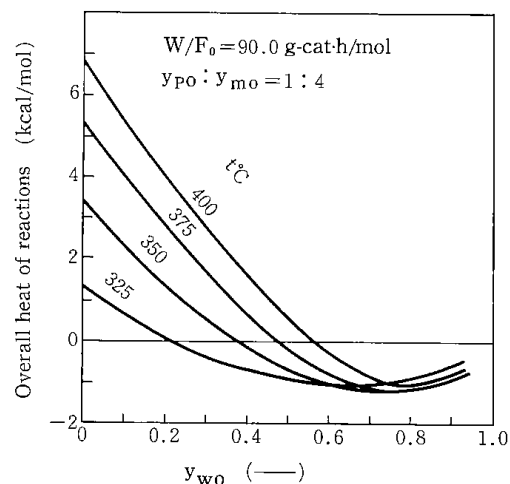


Fig. 4-7 Change of overall heat of reactions with initial water concentration

あいを考慮して反応条件を選定する必要があるだろう。

5. ま と め

本プロセスを工業化する場合に必要な反応速度式を、工業反応速度論的に解析して求めた。

基礎的な反応試験として、フェノールとメタノールとの反応および *o*-クレゾールとメタノールとの反応を325~400℃の温度範囲について行った。この結果から、反応を2つのアルキル化反応（反応1,2）と3つのメタノール分解反応（反応3,4,5）から成る複合反応であるとした。アルキル化反応はフェノールと *o*-クレゾールの解離吸着で Rideal-Eley 機構でおこり、メタノール分解反応は Langmuir-Hinshelwood 機構でおこっているものとして反応速度式を求めた。得られた反応速度式による計算値と実験値との一致は、ほぼ良好であった。

反応試験結果から、高温になるとメタノールの分解が顕著になり、アルキル化反応へのメタノールの選択率に極大値を与える温度があることがわかった。反応速度式を使用した計算結果から、2,6-キシレノールの単流収量を最大にする条件について検討した。また、反応物中に水を加えることによって総括的な反応熱を少なくする方法を計算により検討した。

一般に、触媒の活性はその製法によって異なったり、使用している場合にも経時変化するものである。ここで得られた $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 触媒についての反応速度式は、本触媒の活性変化を表現する場合にも役立つものと考えられる。

Nomenclature

c	: o-Cresol	
D _p	: Diameter of particle(catalyst)	(mm)
F ₀	: Feed rate of reactants	(mol/h)
K	: Reaction rate constant (mol/g-cat·h·atm ²) or Equilibrium constant of adsorption	(—)
m	: Methanol	
p	: Phenol or Partial pressure	(atm)
r	: Reaction rate	(mol/g-cat·h)
R	: Gas constant(=1.9872)	(cal/mol·deg)
S _{al}	: Selectivity of methanol for alkylation	(—)
t	: Temperature	(°C)
T	: Absolute temperature	(°K)
W	: Weight of catalyst	(g)
W/F ₀	: Contact time(Time factor)	(g-cat·h/mol)
x	: 2,6-Xylenol	
y	: Mole ratio of component to feed rate	(—)
y _{al}	: Conversion of methanol for alkylation	(—)
y _d	: Conversion of methanol for decomposition	(—)

y _{mo}	: Initial mole ratio of methanol to feed rate	(—)
y _{po}	: Initial mole ratio of phenol to feed rate	(—)
y _{wo}	: Initial mole ratio of water to feed rate	(—)
(Subscripts)		
al	: Alkylation	
c	: o-Cresol	
d	: Decomposition of methanol	
m	: Methanol	
p	: Phenol	
w	: Water	
x	: 2,6-Xylenol	
0	: Initial value	
1,2,3,4,5	: Number of reactions	

Literature cited

- 1) T. Kotanigawa, M. Yamamoto, K. Shimokawa and Y. Yoshida; Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1961 (1971)

第5章 中間規模装置による試験

1 はじめに

一般に、接触反応プロセスの開発や反応装置の設計に必要なとされる基礎資料としては、反応系の物理的および化学的性状、反応速度、触媒の特性、物質移動、熱移動などがある。

本触媒を用いて、気相接触反応により、2,6-キシレノールを合成するプロセスをスケールアップする場合にも、同様な事柄についての資料が必要である。本反応系の物理および化学的性状、触媒の性状、反応速度については、第1章から第4章において検討して来た。本章では、反応工学的に基本的な反応器である流通式充填層管型の反応器を用いて、中間規模装置による反応試験を行いスケールアップに必要な資料を得た。

まず、触媒層内の温度分布を測定して、反応熱による温度分布への影響および原料に水を加えて反応熱を制御する方法について検討した。次に、水を加えない原料と水を加えた原料とによって、それぞれ100時間の連続運転を行い、触媒の活性変化について検討した。さらに、管径の大きな反応器を用いて、水を加えた原料による反応試験を

行い、この方法によるスケールアップの可能性と反応器の選定について考察した。

2 装置概要

本装置は、流通式触媒充填層管型の反応器を持つもので、装置の概略をFig. 5-1に示す。

原料は、原料タンクからポンプにより予熱器へ送られ、気化され、加熱される。所定温度まで加熱された原料は反応器へ送り込まれ、反応管内の触媒層で反応する。反応生成物は凝縮器で凝縮・冷却され、生成物タンクへ入る。生成物は、ここで気液分離され、液体生成物はタンクにためられ、気体生成物は冷却器でさらに冷され、ガスメーターを通して大気中に放出される。なお、反応器IIを使用する場合には、反応器Iを予熱器として使用した。

1) 原料タンク

原料タンクは水冷ジャケット付き堅型の円筒形で、容量は30ℓのものである。タンク下部に液面計のついた計量管が取り付けられている。

2) 原料供給ポンプ

原料供給ポンプはプランジャー型の定量ポンプ

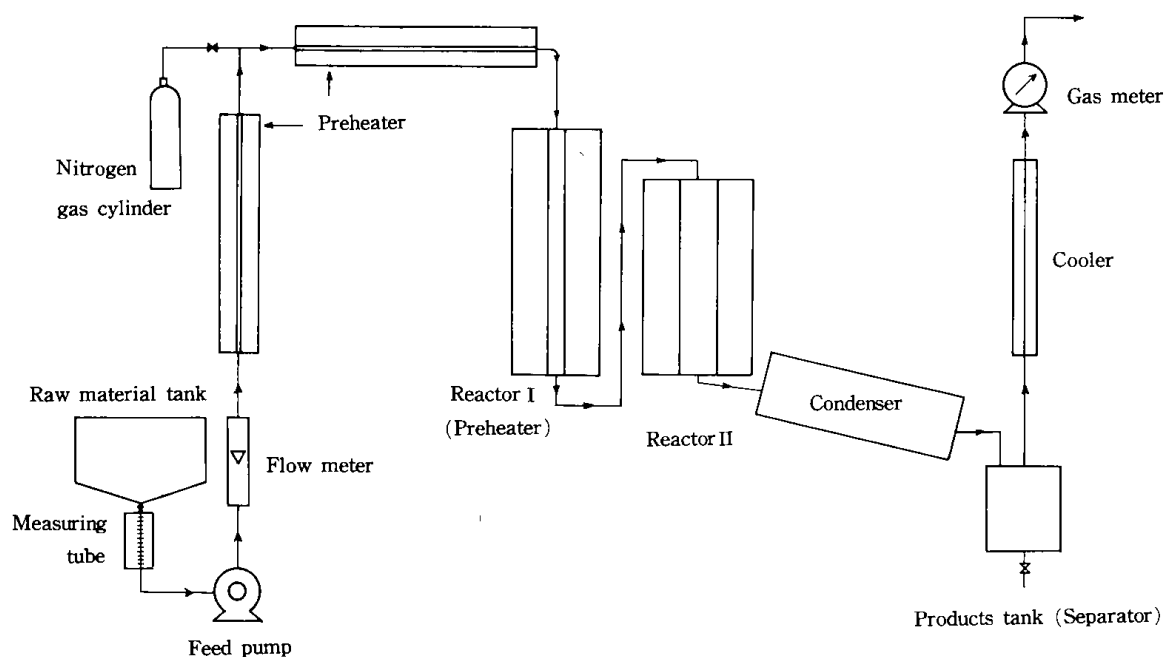


Fig. 5-1 Schematic flow diagram of experimental apparatus

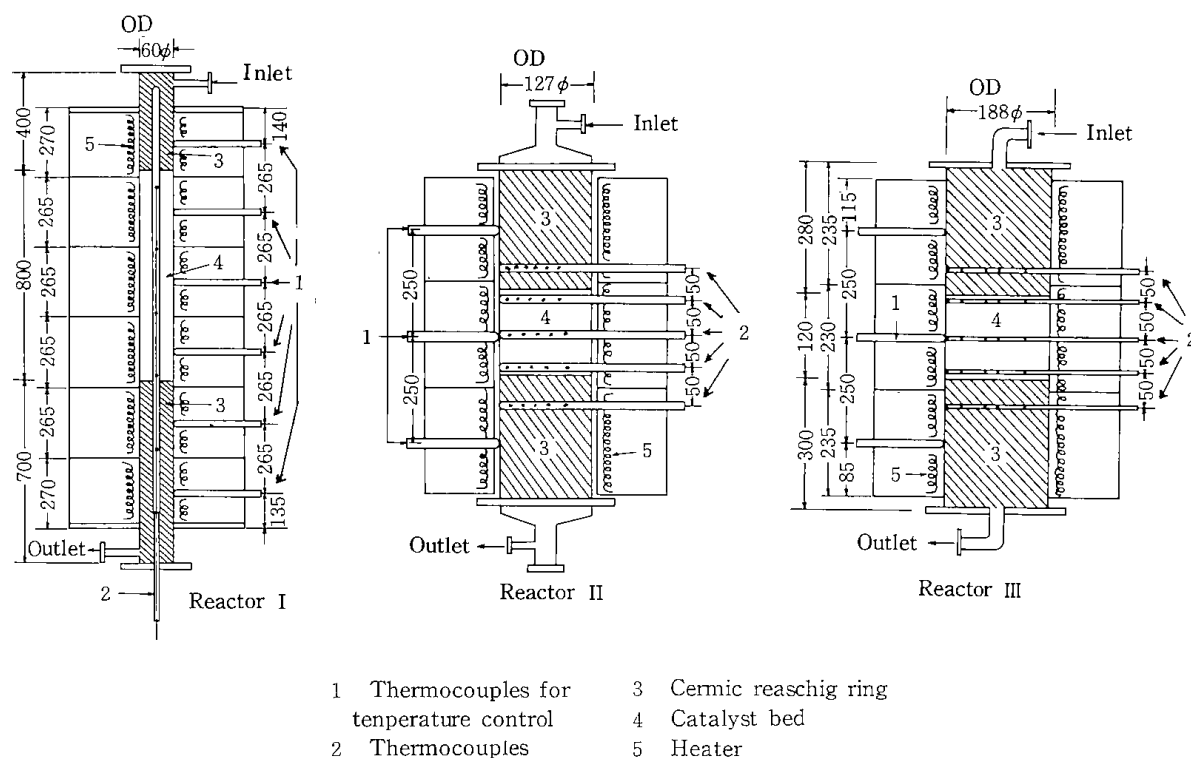


Fig. 5-2 Reactor detail

で、吐出量は0~200mm/minの連続可変、吐出圧力は10Kg/cm²である。接液部の材質はSUS-32である。

3) 予 熱 器

外径200mm、内径20mm、長さ1000mm、電気容量6kw、常用温度200°Cの電気炉内に、内径13.3mmの伝熱管を入れたものを予熱器として2基使用した。伝熱管には磁製ラヒシリングが充填されている。

4) 反 応 器

使用した3種類の反応器の概略をFig. 5-2に示す。

反 応 管 I

内径54mm、肉厚3mm、長さ1800mmのSUS-32製のものである。管内の流れ方向の温度分布を連続して測定できるように、5本の熱電対をまとめて熱電対保護管内に挿入し、インダクションモーターにより上下方向に移動可能にしてある。

反 応 管 II

内径119mm、肉厚4mm、長さ768mmのSUS-32製のものである。管内の流れ方向と半径方向の温度分布が測定できるように25本の熱電対を管内に5本ずつ5段に分けて設置してある。熱電対の保護管は外径12mmである。

反 応 管 III

内径186mm、肉厚1mm、長さ768mmのSUS-27製のものである。反応管IIと異なる点は上下フランジ部と熱電対の部分で、熱電対保護管の外径は8mmである。

これらの反応管と容量の異なる電気炉を組合せて使用した。

また、各試験における触媒層高と層内温度分布を測定する熱電対の位置をTable 5-1に示す。反応管内の触媒層の上下に磁製ラヒシリングを充填して使用した。

5) 温度制御器

電気炉の発熱部を3または6ブロックに分割し、炉内壁の温度を検出し、自動温度調整器（千野製作所製PID-SCR, SV-2022-2）を用いて温度制御を行った。また、温度記録計は電子式自動平衡型温度記録計（千野製作所製ET1200型）を用いた。

6) 凝 縮 器

凝縮器は傾斜型多管式のもので外径167mm、長さ1200mm、SUS-27製である。伝熱面積は1.44m²である。

7) 製品タンク

製品タンクは外径136mm、長さ350mm、SUS-27製で、気液分離器を兼ねている。これを2台並

Table 5-1 Position of thermocouple in the reaction system

Reactor	Test 1 Reactor I		Test 2 Reactor I		Test 3 Reactor I		Test 4 Reactor II		Test 5 Reactor III	
Thermocouple number and its longitudinal depth l^* (cm)	1	15.9	1	-11.5	1	14.4	4	-1.2	4	2.35
	2	38.1	2	10.5	2	36.6	5	3.8	5	2.55
	3	60.3	3	32.5	3	58.8	6	8.8	6	7.60
	4	82.6	4	54.5	4	81.1	7	13.8	7	12.55
	5	111.7	5	80.5	5	110.2	8	18.8	8	17.50
Thermocouple number and its radius direction r^{**} (cm)							a	5.45	a	9.30
							b	2.45	b	7.00
							c	0.55	c	2.40
							d	3.55	d	0.00
							e	6.55	e	4.60

* l : Longitudinal position of catalyst bed
(Minus shows the bed over catalyst bed)

** r : Radial position of catalyst bed

列に設置し、バルブにより切替えて使用した。

8) 分析機器

気体および液体主成分の分析はガスクロマトグラフを用いて行った。

気体主成分のサンプリングは自動ガスサンプラー（柳本 GSL-10A）を用いて自動的に行い、ガスクロマトグラフ（柳本 GCA-5G）に直結して分析した。

液体生成物のサンプリングは生成物の計量時にを行い、ガスクロマトグラフ（島津 GC-5A）によって分析した。

9) その他

保温ヒーター

予熱器入口から反応器出口までの配管には保温用ヒーターを巻き、これをスライダックにより電圧制御して加熱保温した。

フローメーター

液流量の監視用にフローメーターを用いた。

ガスメーター

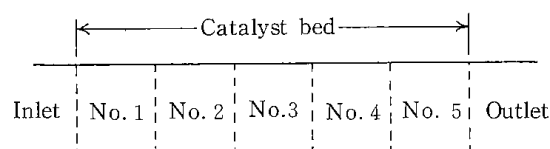
気体生成物の計量用に湿式ガスメーターを用いた。

3 運転方法

3.1 分析方法

a) 原料および生成物の分析法

原料および生成物の分析はガスクロマトグラフを使用して行った。分析方法および分析条件は付録 I に示した通りである。



$$\text{Weight loss of catalyst (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100$$

A = Weight of catalyst

B = Weight of the catalyst after the reaction test

Fig. 5-3 Sampling method of the catalyst after the test reaction.

b) 触媒性状の測定法

反応試験前後の触媒の性状を考察するために、触媒の活性試験、示差熱分析、比表面積の測定を行った。その方法は、それぞれ、第1章の1・2・2, 1・2・3, および第2章の2・2・3に示した方法と同じである。

中間規模試験を行った後の触媒を Fig. 5-3 に示した方法で5分割してサンプリングした。すなわち、反応管 I を用いた場合には、反応後の触媒をできるだけ充填位置を崩さないようにして平坦な場所に取り出し、これを触媒層の上部から5分割して試料番号をつけた。

反応管 II と III を用いた試験の場合は、反応後の触媒層を高さ方向に5等分して吸引装置で吸引取ってサンプリングした。このようにしてサンプリングした触媒について活性試験、示差熱分析および比表面積の測定を行った。また、試験前後の重

Table 5-2 Raw materials

No.	Composition (mole fraction)	Density at 20.5°C (g/ml)
1	Methanol 0.833	0.889
	Phenol 0.167	
	H ₂ O 0	
2	Methanol 0.750	0.895
	Phenol 0.150	
	H ₂ O 0.100	
3	Methanol 0.733	0.898
	Phenol 0.147	
	H ₂ O 0.120	

量を測定して、触媒の目減り率を求めた。

3・2 原料組成と触媒

使用した原料の組成と密度を Table 5-2 に示す。この原料は、いづれもキシダ化学(株)で調製されたものである。使用にあたっては、ガスクロマトグラフで分析し、所定の組成であることを確認して使用した。ただし、使用時の原料中には約 0.3wt%の水が含まれていた。

触媒は、日揮化学(株)が調製したもので、その物性値は、Table 4-1 に示したとうりである。

3・3 運転手順

a) 運転準備

反応管内に、触媒保持のための磁製ラヒシリングを所定の高さまで充填し、反応管を電気炉にセットし、保温用ヒーター、保温材の取り付けを行う。

b) 運転開始

炉温を所定温度まで高めるため、通電し加熱する。炉温が所定温度になった後、反応管上部のフ

ランジ部より所定量の触媒を充填し、窒素ガスを流しながら所定温度になるまで加熱する。

触媒層が所定温度になったのち、窒素ガスを止め、原料に切り替えて、反応を開始する。原料の供給量を一定に保ち、炉温および保温用ヒーターを調整し、定常状態になってから反応試験を行う。

原料の供給量をフローメーターで監視しながら調節し、計量管で正確に測定した。液体生成物の量は、一定時間ごとに生成物タンクから抜き出して秤量し、その一部を試験管に採取して分析に供した。気体の生成量は、一定時間ごとにガスメーターの目盛を読み取って測定した。気体生成物は、自動ガスサンプラーにより一定時間ごとにサンプリングし、ガスクロマトグラフを用いて分析した。

c) 運転停止

原料の供給ポンプを止めると同時に電気炉および、保温用ヒーターへの通電を止め、系内へ窒素ガスを流しながら冷却する。

系内が室温まで冷却した後、電気炉より反応管を取りはずし、その上部より触媒層の高さを測りながら触媒を5等分割して抜き出し、全量を秤量した後、触媒の活性試験および性状試験の試料とした。

触媒抜き出しの終わった反応管を再び電気炉にセットし、約 100°C に昇温して、メタノールを用いて系内を洗浄する。その後、窒素ガスを流して系内をパージし、電源を切る。

4 試験条件

反応試験は5回行った。それらの主な試験条件を Table 5-3 にまとめ、それぞれの試験目的をつぎに要約する。

Table 5-3 The conditions for tests

Test No.	1	2	3	4	5
Reactor (No., mm φ I. D.)	I, 54	I, 54	I, 54	II, 119	III, 186
Catalyst	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3
Weight of cat. (g)	2300	2200	2300	2300	5810
Bulk density (g/cc)	1.37	1.97	1.38	1.32	1.26
Length of cat. bed (cm)	86.0	57.4	86.0	15.7	17.0
Raw material No.	1, 3	1	2	2	2
Feed rate (ml/min)	20	20	20	20	50
Reaction temp. (°C)	370	370	380	400	410
W/F (g-cat·h/mol)	83	85	86	85	87
Reaction time (h)	23.5	100	100	8	7

Table 5-4 Results of the test 1

Reaction time (h)	3	4	5	6	7	10	12	20.5	21.5	22.5	23.5
Composition of feed											
Feed rate (mol/h)	27.495	28.346	27.495	27.495	27.495	27.328	27.328	29.540	29.581	29.117	29.117
Phenol "	4.582	4.724	4.582	4.582	4.582	4.017	4.017	4.342	4.348	4.280	4.280
Methanol "	22.913	23.622	22.913	22.913	22.913	20.030	20.030	21.652	21.682	21.342	21.342
H ₂ O "	0	0	0	0	0	3.281	3.281	3.546	3.551	3.495	3.495
Liquid product (mol/h)	6.550	6.767	6.801	6.805	6.938	11.30	11.432	11.432	10.854	10.458	11.078
Gas product (l/h)	981.4	990.1	977.9	969.3	977.4	549.0	505.9	884.8	876.7	901.1	880.1
H ₂ O (mol/h)	2.0083	2.3510	2.3694	2.3694	2.5277	2.4810	2.3023	3.2560	3.0450	2.7004	2.8728
Methanol "	0.4406	0.1893	0.2546	0.2171	0.1703	5.9416	5.7845	3.7516	3.5791	3.5185	3.910
Benzene "	0.0461	0.0585	0.0564	0.0600	0.0690	0	0	0	0	0	0
Toluene "	0.0488	0.0660	0.0615	0.0631	0.0678	0	0	0.0209	0	0.0289	0.0302
Xylene "	0.0123	0.0198	0.0178	0.0174	0.0173	0	0	0	0	0	0
Phenol "	0.5339	0.8437	0.9246	1.0167	1.1360	0.9747	0.9093	0.7609	0.7336	0.9488	1.0110
o-Cresol "	2.2845	2.1795	2.1424	2.2123	2.2144	1.3327	1.2942	2.6108	2.4935	2.2128	2.2669
2,6-Xylenol "	1.1752	1.0588	0.9742	0.8487	0.7350	0.5706	0.3748	1.0321	1.0032	1.0488	0.9878
Composition of gaseous products											
H ₂ (mol/h)	24.0750	23.7580	23.4610	22.9460	22.9220	15.0030	13.8125	23.670	23.6870	24.2460	23.3790
CO "	3.2392	3.2558	3.1396	3.2587	3.2300	0.8712	0.7860	1.7225	1.5059	1.5663	1.8897
CH ₄ "	4.9331	5.3979	5.5954	5.7603	6.0203	1.4707	1.4795	2.8154	2.8183	2.8894	2.7932
CO ₂ "	7.8913	8.0828	7.8032	7.6791	7.8032	5.1083	4.6146	7.9795	7.8455	8.2297	7.9335
Temperature in the bed (°C)											
1	403	413	417	420	425	365	363	375	373	371	372
2	383	380	382	381	383	366	365	378	375	371	373
3	370	365	365	365	365	360	361	378	376	373	375
4	363	361	360	359	357	358	359	378	378	376	378
5	353	353	352	351	350	351	351	371	372	371	372

Table 5-5 Results of the test 2

Reaction time	(h)	5	10	14	20	26	32	40	48	56	64	72	80	88	92	100
Composition of feed																
Feed rate	(mol/h)	25.178	25.568	25.568	25.568	25.763	25.471	25.471	25.765	25.765	25.765	25.966	25.966	25.966	25.966	25.764
Phenol	"	4.195	4.260	4.260	4.260	4.292	4.244	4.244	4.293	4.293	4.293	4.326	4.326	4.326	4.326	4.293
Methanol	"	20.983	21.308	21.308	21.308	21.471	21.227	21.227	21.472	21.472	21.472	21.639	21.639	21.639	21.639	21.471
H ₂ O	"	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Liquid product	(mol/h)	7.314	11.301	12.174	12.044	12.533	11.894	12.017	11.372	11.925	11.080	11.150	10.478	11.716	12.985	12.756
Gas product	(l/h)	884.2	682.5	673.5	624.0	671.0	699.1	664.1	707.0	674.3	706.9	735.2	777.7	674.5	642.7	648.9
H ₂ O	(mol/h)	2.0699	2.4251	2.4750	2.520	2.5208	2.5387	2.5915	2.5545	2.5740	2.4341	2.5360	2.5550	2.5235	2.6812	2.5702
Methanol	"	1.1858	4.7347	5.5665	5.2790	5.8025	5.0707	5.0660	4.5622	5.0815	4.5302	4.3422	3.5775	4.8135	6.1787	5.9725
Benzene	"	0.0244	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Toluene	"	0.0410	0.0382	0.0290	0.0605	0.0183	0.0350	0.0389	0.0377	0.0413	0.0363	0.0387	0.0444	0.0393	0.0393	0.0342
Xylene	"	0.0197	0.0172	0.0157	0.0260	0.0163	0.0149	0.0128	0.0152	0.0183	0.0143	0.0161	0.0163	0.0146	0.0154	0.0135
Phenol	"	0.2975	0.4296	0.5312	0.5533	0.6331	0.6150	0.6772	0.6285	0.6938	0.6451	0.7140	0.7373	0.8795	0.9229	0.9825
O-Cresol	"	2.2491	2.6093	2.6732	2.8280	2.7571	2.7920	2.8715	2.7817	2.7527	2.7060	2.7675	2.8607	2.8062	2.5912	2.6310
2,6-Xylenol	"	1.4262	1.0473	0.8831	0.7784	0.7845	0.8276	0.7590	0.7939	0.7629	0.7135	0.7357	0.6870	0.6398	0.5565	0.5523
Composition of gaseous products																
H ₂	(mol/h)	22.9130	17.4405	17.1305	15.8640	16.9580	17.6025	16.4230	17.2590	16.7210	17.7375	18.2672	19.1132	16.5485	15.3275	15.7090
CO	"	2.5314	1.9285	1.9805	1.7278	1.9239	2.0988	2.0236	2.0995	2.0270	2.0845	2.0838	2.3792	2.0416	2.0187	2.1338
C ₂ H ₄	"	3.6380	2.8835	2.9419	2.9746	3.0685	3.2482	3.1645	3.4007	3.3617	3.5242	3.7675	4.1030	4.1687	3.4985	3.5270
CO ₂	"	7.0808	5.6580	5.4925	5.1320	5.4945	5.6472	5.5495	6.1597	5.4687	5.5682	5.9507	6.2120	5.3827	5.4412	5.1697
Temperature in the bed (°C)																
1		359	351	353	353	353	353	353	359	355	356	359	361	352	351	351
2		379	375	374	373	374	380	379	382	380	382	388	389	379	379	377
Thermocouple		367	362	363	362	363	366	368	368	367	368	370	369	371	368	367
(No.)		355	350	351	351	351	351	352	352	352	352	353	352	356	354	352
5		320	320	322	322	320	320	320	320	320	320	321	320	320	320	320

Table 5-6 Results of the test 3

Reaction time	(h)	5	10	16	20	24	32	40	48	56	64	72	81	86	92	100
Composition of feed																
Feed rate	(mol/h)	26.647	27.724	26.647	26.557	25.839	27.724	27.320	25.032	29.877	27.724	26.513	25.866	26.920	27.320	26.701
Phenol	"	3.997	4.159	3.997	3.997	3.876	4.159	4.098	3.755	4.482	4.159	3.977	3.880	4.041	4.098	4.005
Methanol	"	19.986	20.793	19.986	19.896	19.380	20.793	20.491	18.775	22.408	20.793	19.885	19.40	20.188	20.491	20.026
H ₂ O	"	2.664	2.772	2.664	2.664	2.583	2.772	2.731	2.503	2.987	2.772	2.651	2.586	2.691	2.731	2.669
Liquid product(mol/h)		6.6459	7.8796	9.4978	9.850	8.8960	7.7340	8.5045	8.3425	11.1050	9.4550	9.1602	8.7536	10.0070	11.7100	9.8977
Gas product(l/h)		1035.2	953.7	815.1	799.5	835.8	903.6	849.2	837.9	908.5	941.9	854.4	940.5	809.2	780.7	827.8
H ₂ O	(mol/h)	2.5687	3.2939	3.0020	3.0064	2.7008	2.1712	2.770	2.7440	3.4364	3.0655	2.9260	3.2543	3.3575	3.8337	3.1800
Methanol	"	0.1231	0.8285	2.5809	2.9132	2.3630	1.3498	1.8244	1.6869	3.1676	2.3062	2.1030	1.3143	2.6107	3.9295	2.7712
Benzene	"	0.0581	0.0559	0	0	0	0.0553	0.0516	0.0402	0.0434	0.0427	0.0471	0.0664	0.0583	0.0499	0.0433
Toluene	"	0.0654	0.0532	0.0427	0.0450	0.0351	0.0498	0.0461	0.0373	0.040	0.0386	0.0423	0.0567	0.0471	0.0409	0.0367
Xylene	"	0.0242	0.0203	0.0146	0.0175	0.0130	0.0186	0.0172	0.0128	0.0146	0.0140	0.0158	0.0196	0.0162	0.0146	0.0129
Phenol	"	0.4174	0.3243	0.3236	0.3732	0.4474	0.5034	0.5080	0.5696	0.7916	0.7248	0.8148	1.0362	0.8670	0.9040	0.9713
<i>o</i> -Cresol	"	2.1276	2.1135	2.4902	2.5223	2.4004	2.6202	2.4606	2.4162	2.8005	2.5537	2.4891	2.4175	2.4862	2.4242	2.4008
2,6-Xylenol	"	1.2612	1.1896	1.0435	0.9721	0.9360	0.9654	0.8263	0.8351	0.8113	0.7041	0.7218	0.5883	0.5639	0.5134	0.4811
Composition of gaseous products																
H ₂	(mol/h)	25.5560	23.8280	20.4750	19.9890	20.8860	22.3360	20.9360	20.6850	22.2110	23.1980	20.6340	21.9290	19.2020	18.5610	19.7720
CO	"	2.5615	1.9620	1.6368	1.5826	1.7160	1.8848	1.6602	1.5867	1.8240	1.5293	1.8171	2.1425	1.6250	1.6124	1.8248
CH ₄	"	4.6615	4.3258	3.4937	3.4367	3.7876	4.2316	4.1053	4.1398	4.5470	4.9811	4.4589	5.8161	4.5341	4.2787	4.7061
CO ₂	"	9.5602	8.8856	7.7309	7.6909	7.7940	8.5038	8.0335	7.8581	8.5666	8.8103	8.0373	8.5780	7.7710	7.1652	7.5535
Temperature in the bed (°C)																
1		385	383	379	375	380	382	382	382	379	381	382	390	383	380	381
2		390	390	384	383	380	383	382	382	381	382	382	389	382	380	382
3		387	383	380	380	379	383	381	380	381	383	381	383	380	381	383
Thermocouple																
(No.)																
4		377	379	379	379	379	383	382	381	381	383	381	382	381	381	383
5		381	382	381	383	383	383	383	383	381	383	382	381	381	381	383
6 *		361	353	353	353	360	360	360	360	360	360	360	360	357	357	359

* Temperature before the catalyst bed.

試験 1

内径54mmの反応管（反応器Ⅰ）を用い、はじめに水を加えない原料 1 を用いて反応試験を行った。引続いて、水を加えた原料 3 に切換えて反応試験を行い、触媒層内の温度分布の変化について検討した。

試験 2

内径54mmの反応管（反応器Ⅰ）を用い、水を加えない原料 1 で、100 時間の長期活性試験を行った。触媒層内の流れ方向の温度分布を測定するとともに、生成物の変化と触媒性状の変化について検討した。

試験 3

内径54mmの反応管（反応器Ⅰ）を用いて、水を加えた原料 2 による 100 時間の長期活性試験を行った。触媒層内の流れ方向の温度分布を測定するとともに、生成物の変化と触媒の性状変化について検討した。

試験 4

内径119mmの反応管（反応器Ⅱ）を用いて、原料 2 による反応試験を行った。触媒層内の半径方向の温度分布を測定し、反応管径の影響を調べた。

た。

試験 5

内径186mmの反応管（反応器Ⅲ）を用いて、原料 2 による反応試験を行った。触媒層内の半径方向の温度分布を測定し、反応管径の影響を調べた。

5 試験結果

中間規模装置による反応試験に先だって、ブランクテストを行った。その結果、フェノールのアルキル化反応とメタノールの分解反応、およびその他の反応はまったく起らないことが確認された。

試験 1 から 5 までの反応試験の結果を **Tables 5-4, 5, 6, 7, 9** に示し、試験 4 と 5 において測定した触媒層内の温度分布の結果を **Tables 5-8 と 10** に示した。

各反応試験後の触媒の示差熱分析の結果、比表面積の測定結果、および反応中に変化した触媒の重量変化を **Table 5-11** にまとめて示した。また、各反応試験後の触媒における活性試験の結果を **Table 5-12** に示した。

Table 5-7 Results of the test 4

Reaction time (h)		3	4	5	6	7	8
Composition of feed							
Feed rate (mol/h)		27.367	27.367	29.339	28.733	28.101	28.101
Phenol "		4.105	4.105	4.401	4.310	4.215	4.215
Methanol "		20.526	20.526	22.005	21.551	21.076	21.076
H ₂ O "		2.736	2.736	2.933	2.873	2.809	2.809
Liquid product (mol/h)		8.443	6.7855	6.890	7.856	8.0768	8.634
Gas product (l/h)		898.1	1062.5	891.5	1056.4	977.3	932.1
H ₂ O (mol/h)		2.309	2.8187	2.8905	3.5586	3.3272	3.3824
Methanol "		2.403	0.2084	0.0984	0.1290	0.4985	0.9643
Benzene "		0.054	0.0748	0.0930	0.1127	0.0873	0.0694
Toluene "		0.044	0.0862	0.1190	0.1248	0.0947	0.0689
Xylene "		0	0.0231	0.0293	0.0291	0.0308	0.0192
Phenol "		1.139	0.8976	0.9867	1.0843	1.0005	0.8052
<i>o</i> -Cresol "		1.702	1.7531	1.7610	1.9439	2.0912	2.2733
2,6-Xylenol "		0.792	0.9233	0.9123	0.8935	0.9463	1.0510
Composition of gaseous products							
H ₂ (mol/h)		21.7380	25.0130	20.7030	24.5880	23.0710	22.2330
CO "		2.6924	3.4417	2.7127	2.7004	2.0305	1.9137
CH ₄ "		3.7650	5.4798	4.9989	6.1656	5.4041	5.0017
CO ₂ "		8.5696	9.5212	8.0435	9.7517	9.4692	8.9055

Table 5-8 Temperature in the reaction system (Test 4)

Reaction time (h)	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperature in the bed (°C)								
Thermocouple No.								
4 - a	333	370	398	402	405	399	387	384
b	325	364	394	400	403	398	386	383
c	327	365	394	400	403	398	385	381
d	338	373	398	400	402	395	384	380
e	353	385	398	395	396	380	373	371
5 - a	324	350	383	405	410	414	410	405
b	319	345	376	406	415	420	415	411
c	320	347	376	404	413	417	411	407
d	331	358	383	400	405	404	398	394
e	341	370	386	387	399	379	372	370
6 - a	321	348	383	401	407	406	400	400
b	319	345	380	404	410	410	406	405
c	320	345	380	404	410	410	406	405
d	327	354	381	398	402	400	394	393
e	336	365	382	383	387	376	370	369
7 - a	319	348	388	393	396	393	386	386
b	316	342	379	398	401	400	394	393
c	317	343	377	397	401	400	393	392
d	325	352	379	390	392	387	380	379
e	330	359	375	371	372	361	356	354
8 - a	315	345	377	375	377	371	364	363
b	319	352	370	362	363	350	346	345
c	315	345	372	382	385	380	373	371
d	317	350	370	375	377	370	362	361
e	314	343	372	382	385	380	373	370

Table 5-9 Results of the test 5

Reaction time (h)	1	2	3	4	5	6	7
Composition of feed							
Feed rate (mol/h)	67.313	67.313	67.313	67.313	67.313	66.812	66.812
Phenol "	10.097	10.097	10.097	10.097	10.097	10.022	10.022
Methanol "	50.484	50.484	50.484	50.484	50.484	50.109	50.109
H ₂ O "	6.731	6.731	6.731	6.731	6.731	6.681	6.681
Liquid product (mol/h)	35.375	23.096	17.710	18.642	16.682	17.071	16.944
Gas product (l/h)	1633.8	2144.5	2334.5	2338.0	2300.5	2283.0	2289.0
H ₂ O (mol/h)	8.3890	6.720	7.2550	9.0860	7.2310	8.1120	8.1310
Methanol "	17.7450	6.6590	1.2700	0.2640	0.1990	0.2480	0.2640
Benzene "	0	0.1440	0.1720	0.2730	0.2710	0.2430	0.2540
Toluene "	0.1210	0.1280	0.1950	0.3210	0.3340	0.2930	0.2830
Xylene "	0	0.0440	0.0510	0.0790	0.0820	0.0720	0.0680
Phenol "	3.6170	1.8180	1.2080	1.5400	1.5480	1.4410	1.4920
<i>o</i> -Cresol "	4.0080	5.1710	4.8640	4.5700	4.5070	4.2840	4.2460
2,6-Xylenol "	1.4950	2.4130	2.6950	2.5090	2.5110	2.3780	2.2060
Composition of gaseous products							
H ₂ (mol/h)	44.3740	56.6470	59.790	59.1580	58.1820	57.5470	57.4390
CO "	4.1750	5.2430	6.480	6.2410	6.0560	5.8630	6.1710
CH ₄ "	4.5320	7.6550	10.1820	11.3030	11.2570	11.1080	11.3730
CO ₂ "	13.7410	18.1650	19.0290	18.9220	18.5950	18.8570	18.6370

Table 5-10. Temperature in the reaction system (Test 5)

Reaction time (h)	1	2	3	4	5	6	7
Temperature in the bed (°C)							
Thermocouple No.							
4 — a	377	383	387	380	379	379	381
b	373	383	389	380	375	377	380
c	358	373	385	371	363	365	370
d	357	373	385	371	363	365	370
e	356	370	379	369	360	363	367
5 — a	373	381	391	391	391	391	373
b	370	381	395	401	400	400	402
c	360	370	391	401	400	400	402
d	359	369	386	400	399	398	400
e	357	367	379	388	387	386	389
6 — a	367	379	395	396	399	400	401
b	357	375	403	412	415	415	417
c	345	361	395	414	419	420	420
d	345	359	388	413	417	417	418
e	344	355	375	395	401	401	403
7 — a	370	382	397	398	400	400	401
b	355	375	400	401	410	412	413
c	338	358	397	413	416	417	418
d	337	351	390	408	413	415	415
e	340	351	376	398	403	404	405
8 — a	380	388	401	401	403	403	405
b	345	355	387	399	403	403	405
c	342	363	398	410	413	413	414
d	340	355	391	407	412	413	414
e	360	377	399	403	405	405	406

Table 5-11 Properties of the used catalysts

Test No.	Catalyst No.	Weight loss (%)	Reduction		Carbon deposition		Surface area (m ² /g)
			(°C)	(wt%)	(°C)	(wt%)	
Test 1	1	—	253	0.64	338	1.62	21.0
	2		251	1.00	346	0.62	15.4
	3		251	0.95	336	0.44	16.2
	4		251	0.97	341	0.44	16.5
	5		252	0.93	336	0.44	17.0
Test 2	1	0.0	257	0.51	331	4.65	25.9
	2		255	0.72	339	3.05	22.1
	3		253	0.67	345	1.99	21.1
	4		252	0.93	334	1.11	20.2
	5		257	0.53	329	1.20	21.0
Test 3	1	1.42	254	0.91	346	2.67	18.5
	2		254	1.07	354	2.39	14.5
	3		255	1.10	355	1.41	14.5
	4		257	1.24	356	1.17	12.7
	5		258	1.26	360	0.89	11.5
Test 4	1	5.66	251	0.79	341	0.94	18.9
	2		253	1.09	331	0.19	13.8
	3		258	1.30	336	Trace	13.1
	4		258	1.18	331	—	12.7
	5		257	1.12	334	—	13.3
Test 5	1	4.99	246	0.81	349	0.57	21.4
	2		249	1.18	350	0.07	14.9
	3		251	1.45	338	—	12.9
	4		251	1.87	340	—	11.9
	5		253	1.74	—	—	10.8

Table 5-12 Results of the reaction test on the used catalysts

Test No.	Catalyst No.	Reaction conditions	Conv. of phenol (mol %)	Yield of 2,6-xy. (mol %)	Decomp. of methanol (mol %)	Composition of gaseous products (mol %)				
						H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	
Test 1	1	Reaction temp.; 350°C	27.59	1.87	15.16	52.71	8.96	20.18	18.15	
	2	{ Methanol; 0.833atm	32.35	2.03	19.95	55.52	7.50	18.35	18.63	
	3	{ Phenol; 0.167atm	30.01	1.94	13.90	56.32	7.40	17.60	18.83	
	4	{ W/F=92.5g-cat·h/mol	32.70	2.49	20.03	55.87	7.31	18.0	18.80	
	5		57.70	7.22	50.03	56.58	7.94	18.94	16.54	
Test 1	1	Reaction temp.; 375°C	77.49	15.65	57.94	56.40	6.48	16.27	20.85	
	2	{ Methanol; 0.833atm	66.19	11.32	40.18	57.63	5.96	15.26	21.15	
	3	{ Phenol; 0.167atm	64.93	8.60	46.0	57.03	6.23	15.60	21.14	
	4	{ W/F=92.5g-cat·h/mol	60.94	10.63	28.33	57.91	6.30	15.15	20.65	
	5		74.23	12.17	44.95	58.32	5.87	14.80	21.02	
Test 2	1	Reaction temp.; 350°C	74.24	15.15	76.27	56.78	5.90	18.03	19.31	
	2	{ Methanol; 0.833atm	73.27	13.90	78.69	56.74	6.13	17.64	19.49	
	3	{ Phenol; 0.167atm	78.85	15.55	66.66	61.13	5.36	14.03	19.49	
	4	{ W/F=92.5g-cat·h/mol	81.71	21.11	73.09	59.30	5.52	15.56	19.63	
	5		83.69	21.96	60.66	61.55	5.54	13.32	19.59	
Test 3	1	Reaction temp.; 375°C	67.85	10.99	57.94	58.23	7.81	18.30	15.66	
	2	{ Methanol; 0.833atm	60.63	8.96	52.33	56.83	8.08	19.77	15.48	
	3	{ Phenol; 0.167atm	63.17	9.01	47.72	58.32	7.63	18.25	15.80	
	4	{ W/F=92.5g-cat·h/mol	61.08	8.42	48.06	57.29	7.18	19.02	16.51	
	5		52.01	6.13	29.81	57.53	7.30	19.13	16.04	
Test 3	1	Reaction temp.; 375°C	69.32	11.45	60.97	64.54	5.88	13.85	15.74	
	2	{ Methanol; 0.750atm	57.39	7.50	46.15	64.93	5.73	13.79	15.70	
	3	{ Phenol; 0.150atm	62.74	9.20	48.22	65.13	5.30	13.18	16.39	
	4	{ H ₂ O; 0.100atm	87.59	5.84	33.48	65.45	5.02	12.74	16.80	
	5	{ W/F=92.5g-cat·h/mol	57.11	6.86	32.69	66.20	4.76	12.18	16.87	
Test 4	1	Reaction temp.; 375°C	86.56	14.56	70.21	57.01	5.49	15.68	21.83	
	2	{ Methanol; 0.833atm	80.39	16.14	44.22	58.27	5.24	14.73	21.66	
	3	{ Phenol; 0.167atm	83.11	14.23	49.23	60.03	4.78	13.27	21.93	
	4	{ W/F=92.5g-cat·h/mol	80.67	18.43	41.05	59.57	4.98	13.86	21.59	
	5		78.31	14.0	42.20	59.77	5.04	13.74	21.45	
Test 5	1	Reaction temp.; 375°C	74.77	16.21	41.35	60.27	7.09	15.47	17.17	
	2	{ Methanol; 0.833atm	83.69	18.62	41.96	61.01	6.28	14.73	17.98	
	3	{ Phenol; 0.167atm	70.46	12.89	34.58	61.56	6.06	15.06	17.32	
	4	{ W/F=92.5g-cat·h/mol	58.83	8.46	23.92	60.76	6.20	15.77	17.28	
	5		58.69	8.34	26.90	59.96	6.38	16.43	17.22	
Test 5	1	Reaction temp.; 375°C	83.55	22.56	57.17	64.95	5.28	11.68	18.09	
	2	{ Methanol; 0.750atm	80.40	18.60	44.45	66.42	4.44	10.31	18.84	
	3	{ Phenol; 0.150atm	74.41	15.32	34.35	67.04	4.12	9.81	18.62	
	4	{ H ₂ O; 0.100atm	60.33	9.24	24.73	66.75	4.44	9.91	18.25	
	5	{ W/F=92.5g-cat·h/mol	65.24	9.70	27.99	65.80	4.39	11.29	18.51	

6 考 察

6・1 触媒層内の温度分布

試験1における触媒層内温度の経時変化をFig. 5-4に示す。水を加えない原料1を用いた場合には、層内の温度分布に比較的大きなホットスポットがみられるが、水を加えた原料3に切換えると急激にホットスポットは消失し、触媒層内の温度分布は平坦になっている。

触媒層内にホットスポットを生じることメタノールの分解反応を多くすることになり、その結果、系内の還元性ガス (H_2 , CO , CH_4) の分圧が高くなって触媒の還元が進行しやすくなる。また、ホットスポットをなくすることは、本反応を固定層反応器で行う場合に、温度分布の制御上重要な問題である。そこで、水を加えない原料(原

料1)と水を加えた原料(原料2)による反応試験(試験1, 2)を行い、触媒層内の流れ方向の温度分布について比較検討した。

試験2と3における触媒層内温度の経時変化をFigs. 5-5, 6に示し、定常時における触媒層内の温度分布の例をFig. 5-7に示した。これによると、水を加えなかった試験2の触媒層内の温度差は約 $30^{\circ}C$ あり、高温部分の発現を防止しきっていない。それに比較して、試験3では触媒層内の温度分布はきわめて平坦になっている。水を加えない原料による反応は総括的に発熱反応であるが、水を加えた原料の場合には、この発熱が少なくなるためと考えられた。

このように、原料に少量の水を加えることで、温度分布に良好な結果が得られたので、反応管の管径を大きくした場合(試験4, 5)の半径方向

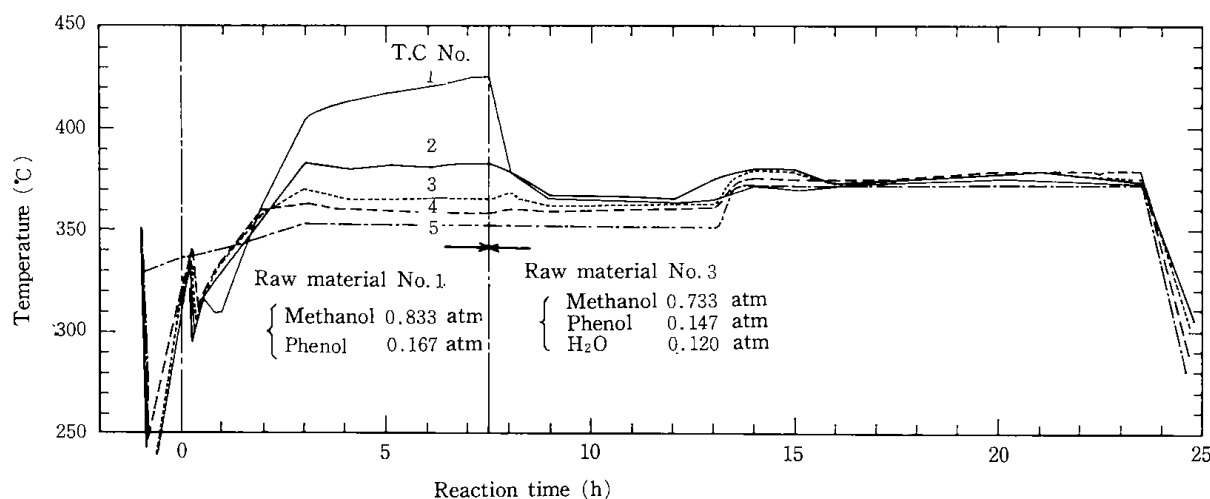


Fig. 5-4 Temperature profile on reaction time (Test 1)

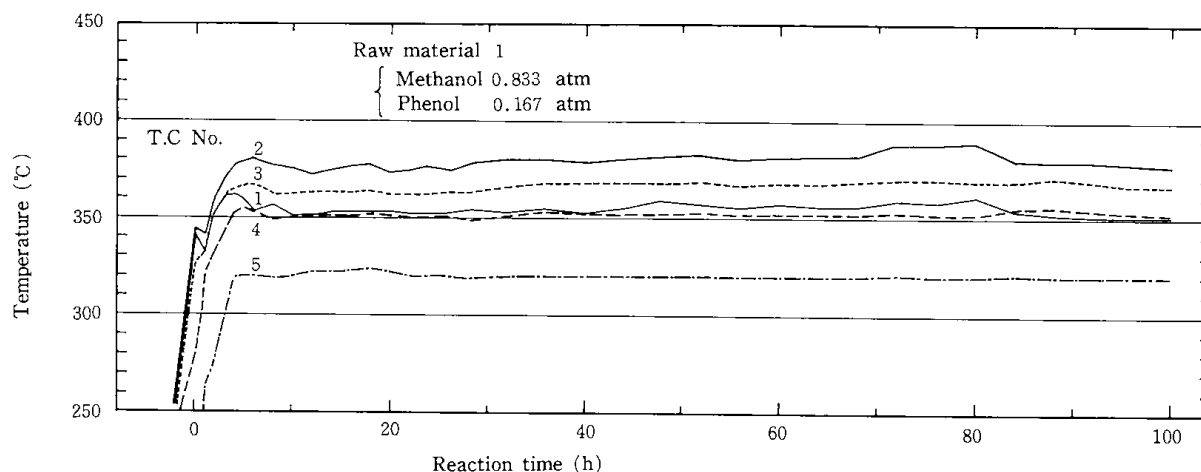


Fig. 5-5 Temperature profile on reaction time (Test 2)

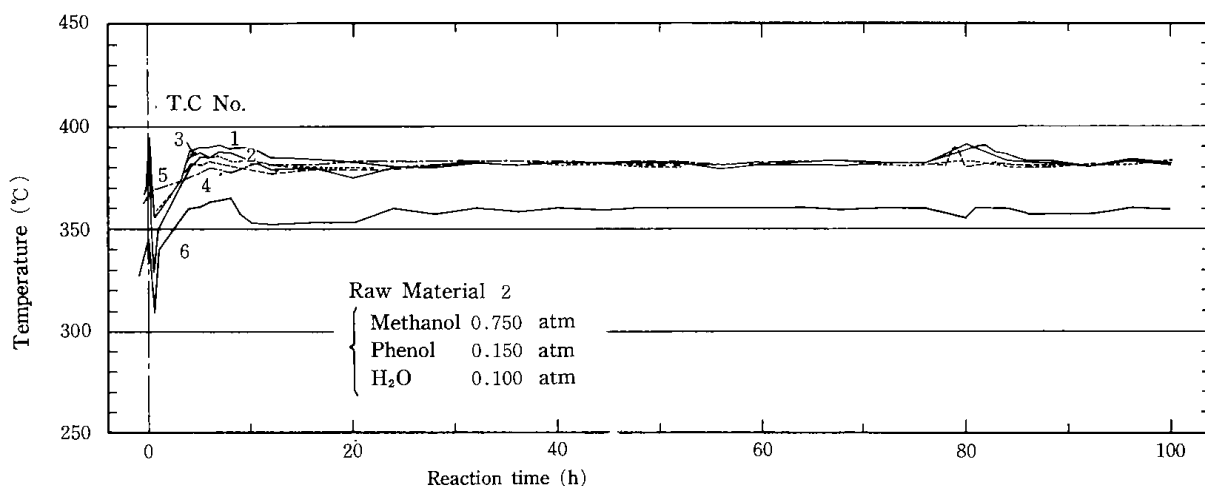


Fig. 5-6 Temperature profile on reaction time (Test 3)

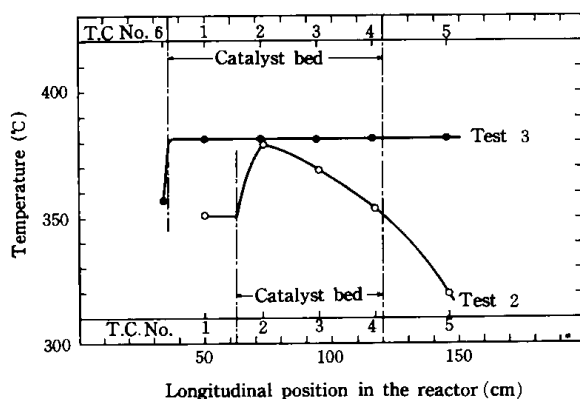


Fig. 5-7 Temperature profile in the reactor

の温度分布について検討してみた。

試験 4 と 5 の定常時における触媒層内の温度分布を Figs. 5-8, 9 に示した。触媒層の中心から熱電対保護管の入口に近いほど温度の実測値が低くなっているのは、熱電対保護管から外部へ熱が放出されるためと思われる、実際の温度分布は実線のようにになっているものと考えられる。試験 4 における反応温度は約 400°C であり、触媒層内の温度差は 20°C である。また、試験 5 の反応温度は約 420°C であり、触媒層内の温度差は反応管径が大きいにもかかわらず約 40°C であった。いずれの場合にもホットスポットの発現は見られなかった。これらのことから、適量の水を加えた原料を使用すれば、管径の大きい断熱型反応器を使用しても本合成プロセスが可能であると考えられる。

6・2 生成物の組成

原料に水を加えることによって、触媒層内の温

度分布を平坦にできることがわかったが、このような反応条件が触媒活性にどのような影響をおよぼすかについて検討する必要がある。そこで、試験 2 と試験 3 の結果を生成物の組成について比較検討してみた。

試験 2 と 3 におけるフェノール転化率、メタノール分解率および 2,6-キシレノール収率の経時変

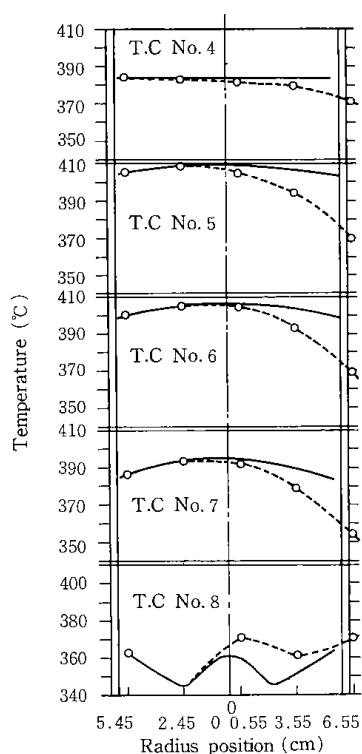


Fig. 5-8 Temperature profile in direction of the radius in the catalyst bed (Test 4)

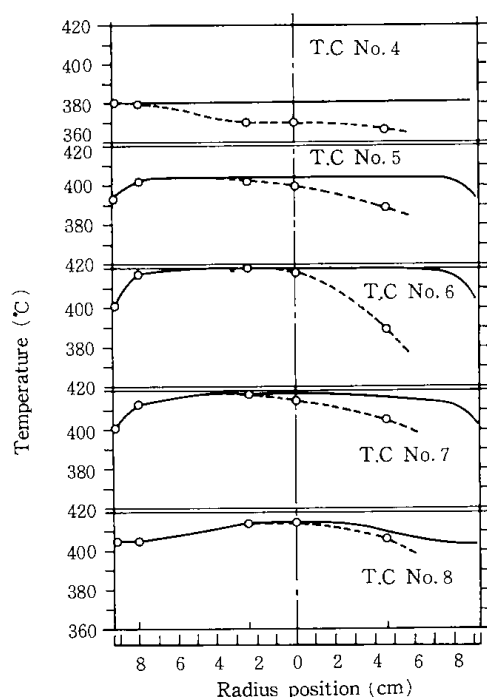


Fig. 5-9 Temperature profile in direction of the radius in the catalyst bed (Test 5)

化を Figs. 5-10, 11 に示した。フェノール転換率と2,6-キシレノール収率は反応時間に比例して次第に低下し、100時間後の2,6-キシレノール収率は初期値のほぼ半分になっている。また、試験2のメタノール分解率が試験3の値にくらべて低いのは反応温度が低かったためと考えられる。

つぎに、試験2と3における生成ガス組成の経時変化を Figs. 5-12, 13 に示した。いずれも経時変化はあまりない。生成ガスの組成を試験2と3について比較してみると、試験3では一酸化炭素が少なく二酸化炭素が多くなっている。

試験4と5のフェノール転換率はそれぞれ80, 85%であり、2,6-キシレノール収率は両者とも25%であった。メタノール分解率は75, 80%とかなり高い値を示した。これは、反応温度が400~420°Cであったためと考えられる。

いずれの試験でも、0-クレゾールと2,6-キシレノール以外のアルキル化物は痕跡程度しか生成せず、オルト位への選択率はきわめて高かった。つ

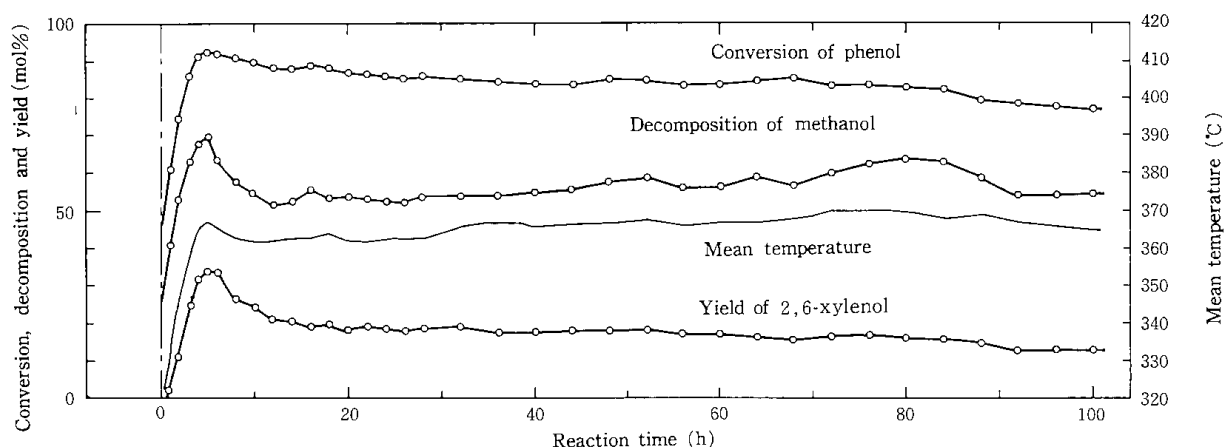


Fig. 5-10 Results of the test 2

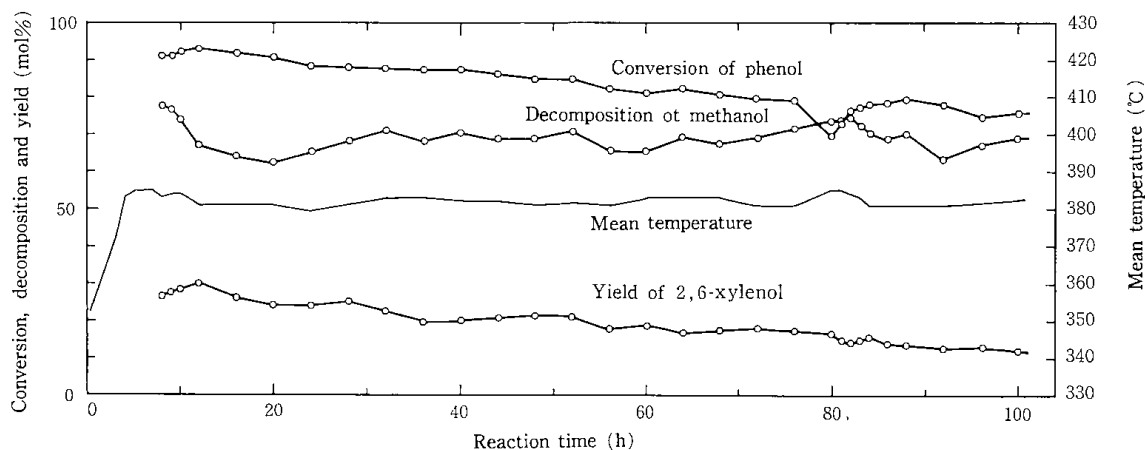


Fig. 5-11 Results of the test 3

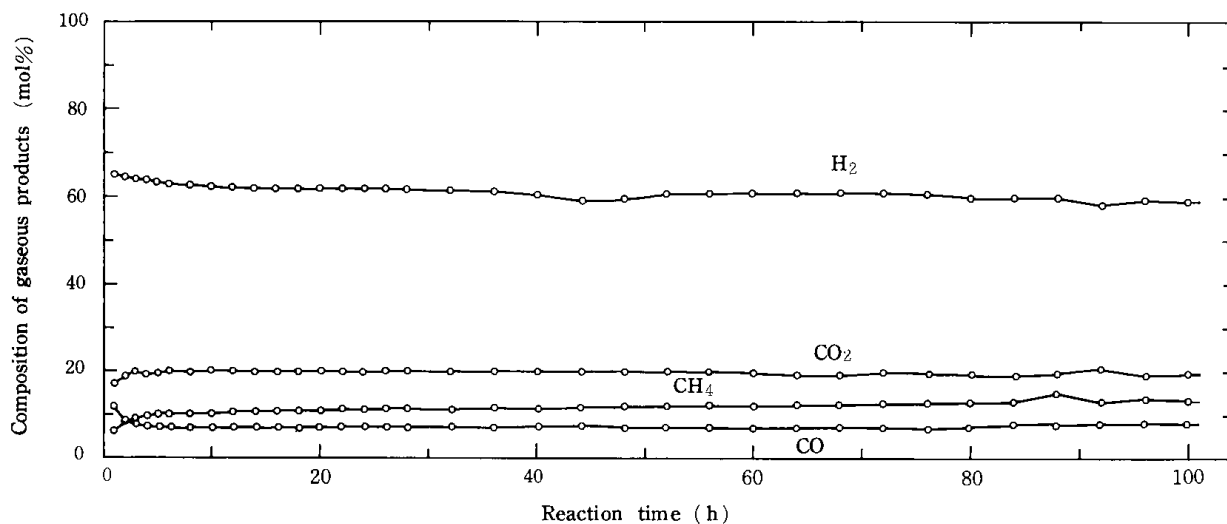


Fig. 5-12 Composition of gaseous products (Test 2)

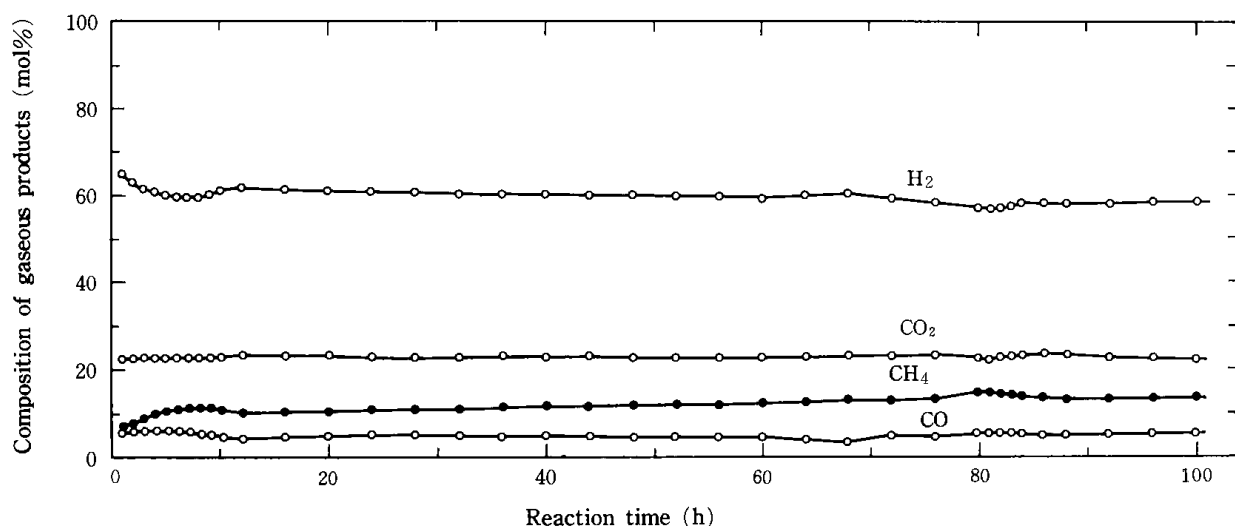


Fig. 5-13 Composition of gaseous products (Test 3)

ぎに、このプロセスにおける微量生成物の中で問題になる4-メチル置換体についてみる。反応温度400°C以上で、水を加えない原料を反応させた場合に、4-メチル置換体の増加が認められたが、水を加えた原料を反応させた場合には認められなかった。このように、水を加えた原料で反応を行うと、4-メチル置換体などの微量生成物は減少するものと考えられた。

6・3 触媒の性状

試験2と3において使用した後の触媒についての活性試験、示差熱分析および比表面積の測定結果から、反応器内における触媒の活性変化について考察してみた。

使用後の触媒の活性試験結果を Figs. 5-14, 15に示した。試験2 (Fig. 5-14) によれば、フ

ェノール転化率と2,6-キシレノール収率は触媒層の入口付近で低く、出口付近で高くなっている。また、メタノール分解率は触媒層の入口付近で高く、出口付近で低くなっている。これらのことから、触媒層の入口付近の触媒は活性の劣化がはげしく、出口付近では劣化が少ないものと考えられる。この原因としては、触媒層の入口付近に発現したホットスポットによるものと思われる、第1章の3で述べた選択係数が触媒の焼成温度の上昇につれて減少するという現象と似ている。試験3(Fig. 5-15)によれば、触媒層の出口に近くなるほどフェノール転化率、2,6-キシレノール収率およびメタノール分解率はいずれも減少しており、試験2の場合にくらべて生成ガス中のメタンが多くなっている。

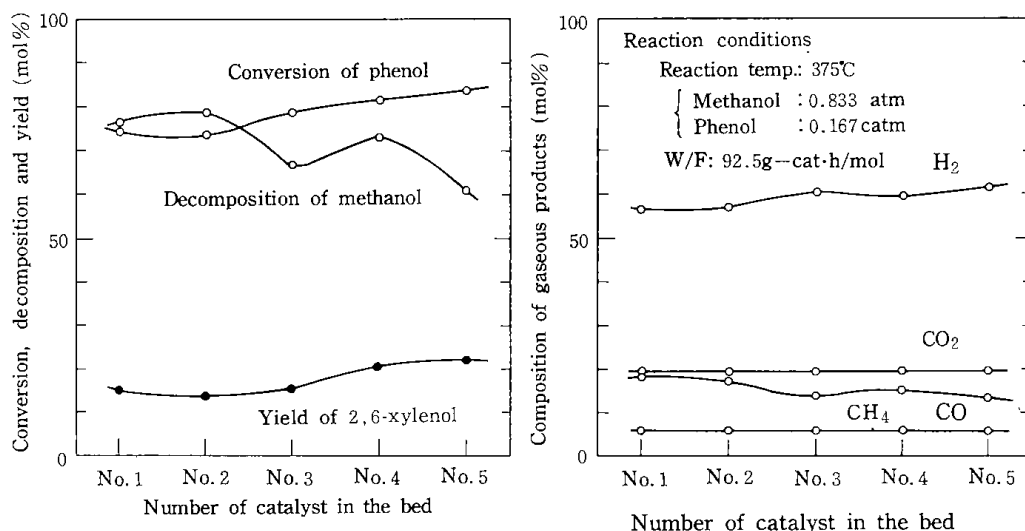


Fig. 5-14 Results of the test 2

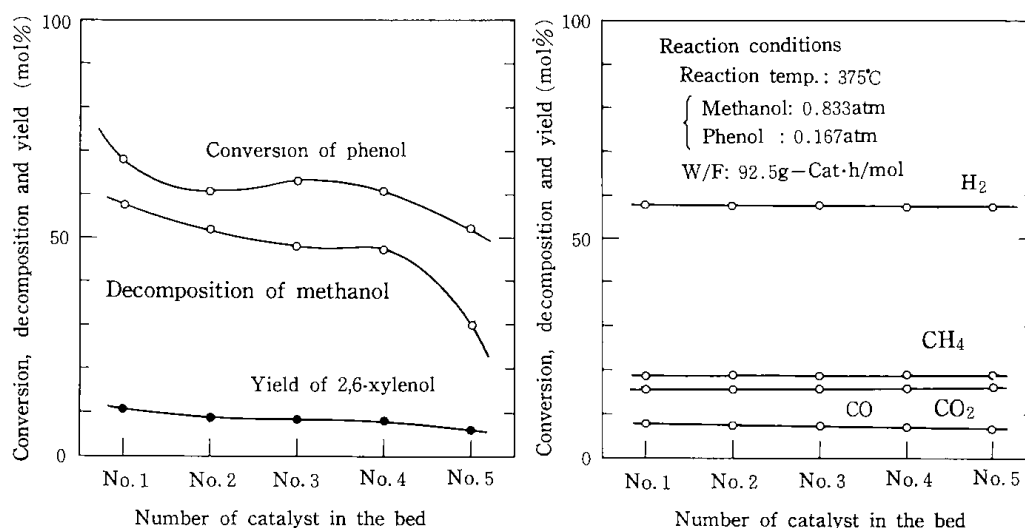


Fig. 5-15 Results of the test 3

また、使用後の触媒の示差熱分析結果をFig. 5-16に示した。試験2の場合には、触媒層の入口付近の炭素質沈着量がきわめて多くなっている。還元率は、試験3の方が高く、触媒層の出口に近くなるほど増加している。さらに、Table 5-11に示した触媒の比表面積の値は、試験3の方が小さくなっている。

これらのことから、原料に水を加えて反応させると、触媒層入口付近における炭素質の沈着を防ぐことが出来るが、第1章の4に述べたような水による比表面積の低下と生成する還元性ガスによって還元され、触媒は失活するものと考えられる。

6・4 運転上の諸問題

中間規模装置による試験は、その運転にあたっ

て起こるトラブルに対して種々の改修や工夫をして行ったものである。ここでは、その主なものについて述べる。

a) 反応器の温度制御

反応器Iに使用した電気炉は、その発熱部分が3つのブロックに分割されたものである。この電気炉によって、触媒層内の温度分布を平坦にするように炉温を制御することは非常に困難であった。そこで、より精度の高い炉温の制御を行うために、電気炉の容量を増加し、発熱体を6ブロックに分割して制御できるものに改修した。その結果、触媒層内の温度分布を良く制御できるようになった。

b) 触媒の初期活性

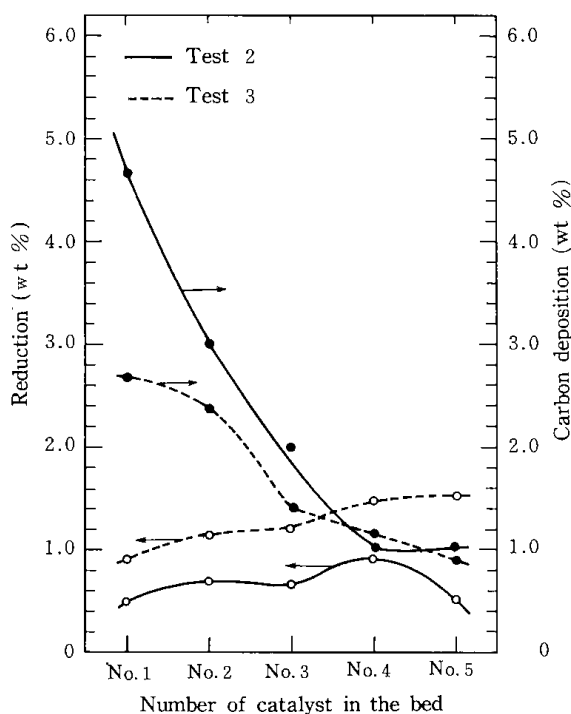


Fig. 5-16 Distribution of the carbon deposition and reduction in the catalyst bed

装置の系内を良く洗浄せずに反応管に触媒を充填して、それから昇温して反応を開始すると、触媒の活性が著しく低下した。その原因としては、昇温中に系内に存在するフェノールなどが変質した物質によって触媒が汚染されるためと考えられる。そこで、装置を運転する場合には、メタノールによって系内を充分洗浄した後、窒素ガスを流して系内のパージを充分行い、それから反応温度まで昇温した反応管に触媒を充填し、反応を開始する方法によって触媒の初期活性の低下を防止した。

c) 液体生成物の飛沫同伴

気体生成物の多い場合には、気液分離器だけでは液体生成物を分離しきれず、排気パイプにまで液体生成物が飛沫同伴された。これは排気パイプを充分太くすることによって解決した。

以上の考察から、本プロセスの工業化を考える場合に、次のようなことを考慮する必要がある。

水を加えない原料によって反応を行う場合には、径の大きい反応管では触媒層内にホットスポットが発現するので、充分に熱交換ができる反応器を選定する必要がある。触媒層内の温度分布を充分に制御できると、メタノールの分解が少なく、還

元による触媒の失活を比較的少なくして反応を行うことができる。しかしながら、反応器の構造が複雑になり、建設費は高くなる。

一方、水を加えた原料によって反応を行う場合には、反応熱の制御は比較的容易になり、構造が簡単で建設費の安い反応器を選定することができる。しかしながら、メタノールの分解が多くなり、水および還元によって触媒の活性低下が著しくなると、その活性の維持がむずかしくなる。

また、装置の運転開始や停止にあたっては、触媒を失活させないように、系内の汚染物質に充分注意する必要がある。

7 ま と め

本プロセスのスケールアップに必要な基礎資料を得るために、反応工学的に基本的な反応器である流通式充填層管型反応器を使用して、中間規模装置による反応試験を行った。内径54, 119, 186mmの3種類の反応管を使用して、100時間の長期試験、触媒層内の温度分布、水を加えた原料による反応熱の制御、反応管内における触媒活性の分布などについて検討した。

水を加えた原料と加えない原料によって、内径54mmの反応管を使用して100時間の長期反応試験を行った。その結果、フェノール転化率と2,6-キシレノール収率は反応時間に比例して次第に減少し、100時間のあいだにフェノール転化率は92%から77%に、メタノール分解率は70%から54%に、2,6-キシレノール収率は32%から12%に低下した。フェノールのオルト位メチル化反応の選択率はきわめて高く、4-メチル置換体の生成は認められなかった。

内径54, 119, 186mmの反応管による反応について、触媒層内の温度分布を測定して検討した。その結果、水を加えない原料による反応では、触媒層内に発熱反応特有のホットスポットが現れた。しかし、原料に約10モル%の水を加えると、触媒層内の温度分布が平坦になることがわかった。このように、水を加えた原料を使用すれば、管径の大きな断熱型反応器でも本反応を行うことができるものと考えられる。

反応試験に使用した後の触媒について、その性状を調べて触媒層内の活性分布などの検討を行った。水を加えない原料を用いた試験では、触媒層の入口付近における炭素質の沈着がきわめて多

く、触媒層の出口に近くなるにつれて減少する。触媒の活性は、触媒層の出口に近くなるにつれてやや高くなる傾向がみられた。これらの現象は、触媒層の入口付近にホットスポットが出来たためと考えられる。一方、水を加えた原料を用いた試験では、触媒層の出口に近くなるにつれて触媒の還元率は高くなり、活性と比表面積は低下するこ

とがわかった。これは水と生成する還元性ガスによって、触媒の比表面積の低下と還元が促進されたためと考えられる。

また、中間規模装置の運転に関する反応器の温度制御、触媒の初期活性などの問題とともに、本プロセスにおける反応器の選定についても考察した。

第6章 反応器のシミュレーション

1 はじめに

ある反応プロセスについて、工業的に最も適した反応型式を選択するには、その技術的な特徴を各種の反応装置について比較するだけでなく、その設備費、運転費、保守管理費などについても検討する必要がある。しかしながら、本研究の段階では、これらの問題について検討することはできなかった。本章では、本研究による2,6-キシレノール合成プロセスを工業化するにあたっての技術的な基礎資料を得る目的で、充填層管型反応器による反応をシミュレーションして検討した。

充填層管型反応器については、多くの研究がなされているが、ここでは充填層を均一系として取り扱う方法によってシミュレーションを行った。すなわち、充填層の微小部分について物質収支と熱収支の偏微分方程式を作り、その数値解を求める方法である。

第4、5章で述べたように、本プロセスの反応では反応条件によって総括的な反応熱が変化するので、充填層管型反応器ではこの反応熱の制御が重要な問題となる。そこで、まず、触媒充填層の伝熱特性を測定して求めた。次に、これらと反応速度から反応器の挙動をシミュレーションして実験値と比較検討した。さらに、触媒層内の温度分布におよぼす反応管径の影響と断熱型反応器による反応をシミュレーションによって検討した。

2 触媒充填層の伝熱特性

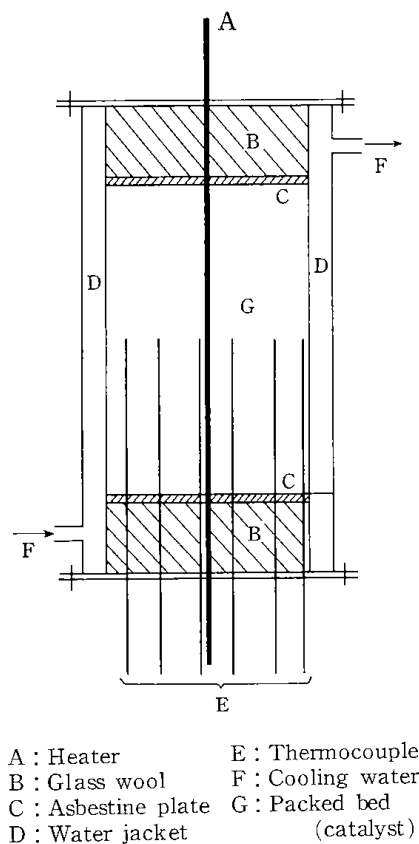
反応装置の合理的な設計、操作および解析のために、反応器内の伝熱特性を知ることが必要である。そこで、触媒充填層の有効熱伝導度を円筒定常法によって求めた。また、触媒の比熱についても資料として示した。

2・1 実験方法

測定装置の概要をFig.6-1に示す。充填層本体は鉄板製で、外径105mm、内径83mm、高さ220mmの円筒形である。その中心に外径3mmのシーズヒータを設置し、側壁を水冷ジャケットにして、半径方向に温度勾配をつけた。層内の温度分布の測定には、下部から挿入した6本の外径1mmのCA

Table 6-1 Properties of catalyst

Composition	ZnO·ZnFe ₂ O ₄ + MnO (0.5 wt%)	
Particle sizes	0.9~1.4 mm	
Surface area	26.6	m ² /g
True density	5.594	g/ml
Apparent density	3.66	g/ml
Total pore volume	0.094	ml/g
Mean pore radius	0.00707	μm



A : Heater
B : Glass wool
C : Asbestos plate
D : Water jacket
E : Thermocouple
F : Cooling water
G : Packed bed (catalyst)

Fig. 6-1 Experimental apparatus

熱電対を用い、装置の中央部を測定位置とした。また、充填層の上下には厚さ3mmのアスベスト板と厚さ35mmのグラスウール層をおいて断熱層とした。

充填した触媒の主な物性をTable6-1に示す。

装置に触媒を充填し、その空間率を測定しておく。次に、ヒータに通電して温度分布および通電量を定常状態にする。定常時の通電量は電流計と電圧計によって求め、温度分布は温度記録計の記録紙から読みとって求めた。

Table 6-2 Experimental results

Exp. no.	1		2		3		4		5		6	
Particle dia. D_p (mm)	0.965		0.965		1.350		1.350		1.350		1.350	
Void fraction ϵ (—)	0.511		0.511		0.509		0.509		0.509		0.509	
Length of heater L (m)	0.273		0.273		0.273		0.273		0.273		0.273	
Amount of electricity Q (watt)	64.54		31.76		60.00		35.79		70.30		32.67	
	r/R	t	r/R	t	r/R	t	r/R	t	r/R	t	r/R	t
	.1403	325	.1403	185	.1153	336	.1153	225	.1442	355	.1442	200
	.3269	230	.3269	132	.3461	209	.3461	148	.3653	224	.3653	125
	.4615	182	.4615	103	.4461	187	.4461	124	.4423	182	.4423	104
	.6346	138	.6346	79	.6153	130	.6153	85	.4807	160	.4807	90
	.8076	75	.8076	46	.8076	75	.8076	50	.7500	104	.7500	60
	.9230	46	.9230	30	.8653	53	.8653	35	.9230	50	.9230	32

2・2 実験結果

実験条件と測定結果を Table 6-2 に示す。ヒータの単位長さ当りの発熱量を q とすると、有効熱伝導度 k_e^0 は、

$$k_e^0 = \frac{-q}{2\pi \{dt/d\ln(r/R)\}} \quad (6-1)$$

ここで、 t は中心から r の位置の温度、 R は中心から冷却面までの距離である。

熱量 q はヒータの長さと通電量から求める。微係数 $dt/d\ln(r/R)$ の値は t と (r/R) をプロットした曲線から読みとって数値微分によって求める。 (r/R) の値が 0.15 以下の測定値は測定誤差が大きかったので除いて数値微分を行った。これらの微係数を Eq. 6-1 に代入して有効熱伝導度 k_e^0 を求めた。

以上のようにして得られた触媒層の有効熱伝導度 k_e^0 を Fig. 6-2 に示す。

2・3 考 察

a) 触媒粒子の熱伝導度

実験によって得られた有効熱伝導度を、熱放射率 0.61、粒径 1.22mm の粒子を空間率 0.51 に充填した静止空気を含む充填層の有効熱伝導度 k_e^0 であるとして、触媒粒子の熱伝導度 k_s を求めた。すなわち、温度 t における k_s を、矢木・国井の式¹⁾を使用して試行法によって、Fig. 6-2 の曲線の値から求めた。その結果を Fig. 6-3 に示す。温度 200°C 以上では $k_s = 8.0 \text{ kcal/m} \cdot \text{h} \cdot \text{deg}$ であると考えてよいようである。

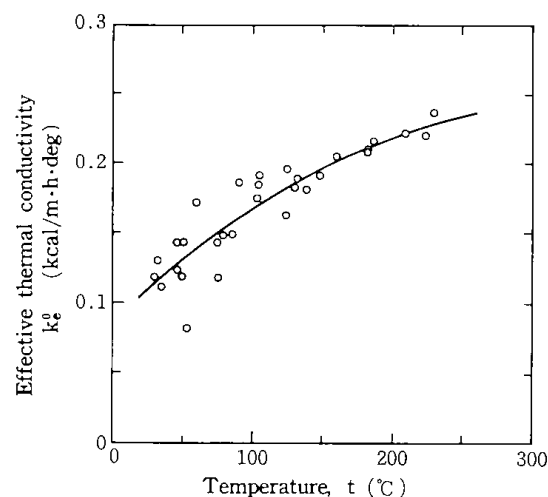


Fig. 6-2 Experimental values of effective thermal conductivity of catalyst packed bed with motionless air

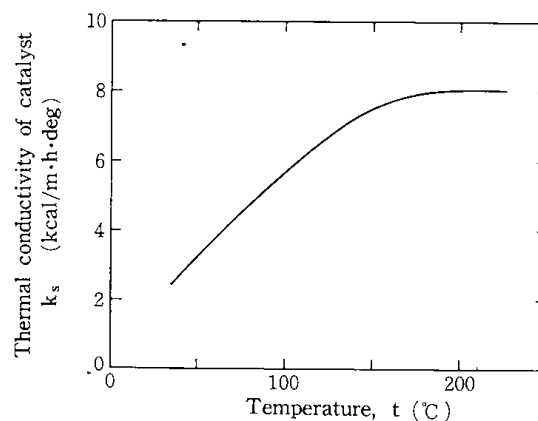


Fig. 6-3 Thermal conductivity of catalyst

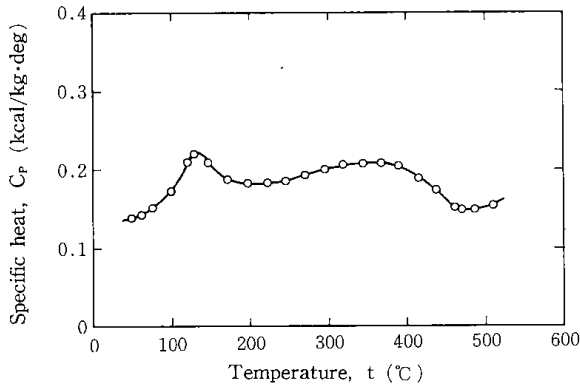


Fig. 6-4 Specific heat of catalyst

b) 触媒の比熱

触媒の比熱をアグネ技術センター(株)に依頼して測定した。その測定結果をFig.6-4に示す。温度範囲150～400°Cにおける比熱は0.20 kcal/kg·degであると考えられる。

3 シミュレーション

管型触媒充填層反応器における反応と温度分布を検討するために、触媒層を均一系とみなして、その基礎式としての偏微分方程式を数値解法によって解いて、中間規模試験の結果と比較した。さらに、反応管径の影響および断熱反応器による反応について検討した。

3-1 基礎式とその解法

触媒充填層において

- 1) 流体は栓流である。
- 2) 触媒粒子と流体間の温度差は無視できる。
- 3) 反応の進行に伴うモル数の変化は無視できる。
- 4) 層内の圧力変化は無視できる。
- 5) 層の物性定数は一定である。

と仮定して、層内の微小部分に関する物質および熱収支をとると、次式のように物質の対原料モル比および温度に関する偏微分方程式が得られる。

$$-\left(\frac{F_0}{S}\right) \frac{\partial y_i}{\partial z} = \left(\frac{\rho_{f0} E}{M_0}\right) \left(\frac{\partial^2 y_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial y_i}{\partial r}\right) - \rho_b r_{ei} \quad (6-2)$$

$$-\left(\frac{F_0 \sum y_i C_{pi}}{S}\right) \frac{\partial t}{\partial z} = k_e \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r}\right) + \rho_b \sum \Delta H_j r_{ej} \quad (6-3)$$

Eqs.(1),(2)を解くための初期条件と境界条件は、

$$r = 0, z \geq 0; \frac{\partial y_i}{\partial r} = 0, \frac{\partial t}{\partial r} = 0 \quad (6-4)$$

$$r = R, z \geq 0; \frac{\partial y_i}{\partial r} = 0, \frac{\partial t}{\partial r} = -\left(\frac{h_0}{k_e}\right)(t - t_w) \quad (6-5)$$

$$z = 0, 0 \leq r \leq R; y_i = y_{i0}(r), t = t_0(r) \quad (6-6)$$

Eqs.(6-2, 3) による $(i+1)$ 個の連立偏微分方程式をEqs.(6-4, 5, 6)の下で解くと、触媒層内の物質の濃度分布および温度分布が求められる。その解法には解析的な解法、数値解法、差分セルモデルによる解法などがあるが、ここでは、久保田、明²⁾が示した数値解法によって解いた。

この方法は、触媒層の半径方向の距離を n 等分して、その各点における半径 r による微係数を差分に置きかえ、基礎式Eqs.(6-2, 3)を温度 t_k と対原料モル比 y_{ik} などの関数として表わし、得られた多元連立微分方程式をRunge-Kutta-Gill法によって数値的に解くものである。その微分方程式群を次に示す。

$r = 0$ (層の中心) では

$$\frac{dy_{i0}}{dz} = \left(\frac{4\alpha}{\Delta r^2}\right)(y_{i1} - y_{i0}) - \beta r_{ei} \quad (6-7)$$

$$\frac{dt_0}{dz} = \left(\frac{4\gamma}{\Delta r^2}\right)(t_1 - t_0) + \delta \sum \Delta H_j r_{ej} \quad (6-8)$$

k 点 ($k=1, 2, \dots, n-1$) では

$$\begin{aligned} \frac{dy_{ik}}{dz} = & \left(\frac{\alpha}{\Delta r^2}\right) \left\{ \left(1 + \frac{1}{2k}\right) y_{i,k+1} - 2y_{ik} \right. \\ & \left. + \left(1 - \frac{1}{2k}\right) y_{i,k-1} \right\} - \beta r_{ei} \end{aligned} \quad (6-9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dt_k}{dz} = & \left(\frac{\gamma}{\Delta r^2}\right) \left\{ \left(1 + \frac{1}{2k}\right) t_{k+1} - 2t_k \right. \\ & \left. + \left(1 - \frac{1}{2k}\right) t_{k-1} \right\} + \delta \sum \Delta H_j r_{ej} \end{aligned} \quad (6-10)$$

$r = R$ (壁面) では

$$\frac{dy_{iR}}{dz} = \frac{2\alpha}{\Delta r^2} (y_{i,n-1} - y_{iR}) - \beta r_{ei} \quad (6-11)$$

$$\begin{aligned} \frac{dt_R}{dz} = & \left(\frac{\gamma}{\Delta r^2}\right) \left\{ 2(t_{n-1} - t_n) - \left(\frac{1}{n} + 2\right) \times \right. \\ & \left. \left(\frac{h_0 \Delta r}{k_e}\right)(t_n - t_w) \right\} + \delta \sum \Delta H_j r_{ej} \end{aligned} \quad (6-12)$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{S \rho_{f0} E}{M_0 F_0}, & \beta &= \frac{\rho_b S}{F_0} \\ \gamma &= \frac{S k_e}{F_0 \sum y_i C_{pi}}, & \delta &= \frac{S \rho_b}{F_0 \sum y_i C_{pi}} \end{aligned} \right\} \quad (6-13)$$

実際の計算では、半径方向の分割数 $n=5$ とした。また、軸方向の分割数は、その微小区間 Δz を、久保田、明島²⁾が示したようにモジュラス M_t を

$$M_t = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta r^2}{\Delta z} > 2 \quad (6-14)$$

になるように選んで計算を行った。

また、細い反応管などでは、軸方向の温度および濃度分布だけを考慮し、半径方向の分布を無視してもさしつかえない。この場合の基礎式は次のようになる。

$$\frac{dy_i}{dz} = \frac{S\rho_b}{F_0} r_{ei} \quad (6-15)$$

$$\frac{dt}{dz} = \frac{S\rho_b \sum \Delta H_j r_{ej}}{F_0 \sum y_i C_{pi}} + \frac{2\pi R h_0}{F_0 \sum y_i C_{pi}} (t_w - t) \quad (6-16)$$

Eqs. (6-15, 16) をつぎの初期条件で解けばよい。

$$z = 0; y_i = y_{i0}, t = t_0 \quad (6-17)$$

ここで、 h_0 は総括伝熱係数である。これらの基礎式を Runge-Kutta-Gill 法による数値解法によって解いた。

なお、計算はすべて HITAC 10 II によって行った。

3・2 諸物性値

シミュレーションの計算に必要な諸物性値は次のようにして求めた。

原料の密度 ρ_{t0} および平均分子量 M_0 は、原料の組成から計算して求めた。反応物あるいは生成物の比熱 C_p および反応熱 ΔH_j は、付録IIに示した値を使用した。触媒層の見掛け密度 ρ_b は反応器に充填した触媒量から求めた。

触媒層における流体の混合拡散係数 E はFahienとSmithによる実験式³⁾を用い計算して求めた。触媒層の有効熱伝導度 k_e は、Fig.6-3に示した触媒粒子の熱伝導度を使用して矢木・国井の式¹⁾によって計算して求めた。

反応器の伝熱面における総括伝熱係数 h_0 は、理論的に求めることは困難であったので、経験的に決定した。また、反応速度式の形は第4章に示したものを使用し、反応速度定数は触媒の活性に合わせて補正して使用した。

3・3 結果と考察

a) 中間規模装置による試験結果との比較

第5章に示した中間規模装置による試験をシミュレーションして試験結果と比較した。シミュレ

Table 6-3 Reaction rate equations corrected for the simulation

$r_1 = K_1 P_p P_m / (1 + K_p P_p + K_c P_c + K_x P_x)^2$	(mol/g-cat·h)
$r_2 = K_2 P_c P_m / (1 + K_p P_p + K_c P_c + K_x P_x)^2$	(")
$r_3 = K_3 P_m^2$	(")
$r_4 = K_4 P_m^2$	(")
$r_5 = K_5 P_m P_w$	(")
$K_1 = 1.46 \times 10^4 \exp(-14700/RT)$	(mol/g-cat·h·atm ²)
$K_2 = 4.52 \times 10^5 \exp(-20600/RT)$	(")
$K_3 = 1.87 \times 10^{10} \exp(-36200/RT)$	(")
$K_4 = 7.05 \times 10^{13} \exp(-45100/RT)$	(")
$K_5 = 2.90 \times 10^5 \exp(-18800/RT)$	(")
$K_p = 5.72 \times 10^{-7} \exp(20000/RT)$	(—)
$K_c = 2.14 \times 10^{-1} \exp(2380/RT)$	(—)
$K_x = 3.06 \times 10^{-6} \exp(17400/RT)$	(—)

Table 6-4 Conditions and physical properties for the simulation

Test no.	2	3	4	5
Time (h)	92	99	8	7
D_r (m)	0.054	0.054	0.119	0.186
S (m ²)	0.00194	0.00194	0.0111	0.0272
W (kg)	2.20	2.30	2.30	5.81
Z (m)	0.574	0.845	0.157	0.170
F_0 (mol/h)	26.0	26.7	28.1	66.8
t_0 (°C)	351	355	370	375
Composition of feed (mol ratio to feed rate)				
Phenol	0.167	0.150	0.150	0.150
Methanol	0.833	0.750	0.750	0.750
Water	—	0.100	0.100	0.100
Effective diffusivity, $E = 0.0638$ (m ² /h)				
Effective thermal conductivity,				
$k_e = 0.356$ (kcal/m·h·deg)				
Overall heat transfer coefficient				
$h_0 = 20.0$ (kcal/m ² ·h·deg)				

ーションのための反応速度式をTable 6-3に、条件と諸物性値をTable 6-4に示す。また、反応管の外壁温度 t_w は実測できなかったため、それぞれの試験について推定して計算を行った。試験2と3はEqs.6-15, 16, 17によって、試験4と5はEqs.6-6~13によって計算を行った。

触媒層内の温度分布についての試験結果と計算結果との比較をFigs.6-5~10に示す。層断面における平均温度の長さ方向の分布をFigs.6-5~8に示し、試験4と5における半径方向の温度分布をFigs.6-9, 10に示す。試験結果と計算値は、試験4の場合を除いて、良く一致している。このことから、触媒層内の温度分布は、この方法によ

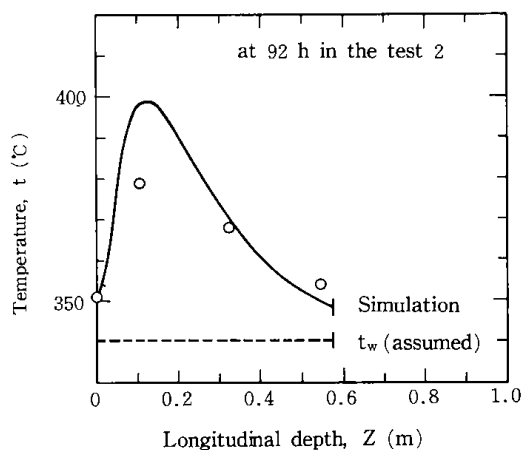


Fig. 6-5 Longitudinal temperature profile in the catalyst bed (Test 2)

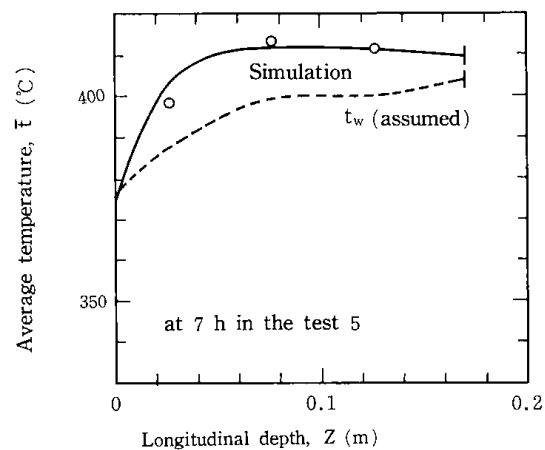


Fig. 6-8 Longitudinal temperature profile in the catalyst bed (Test 5)

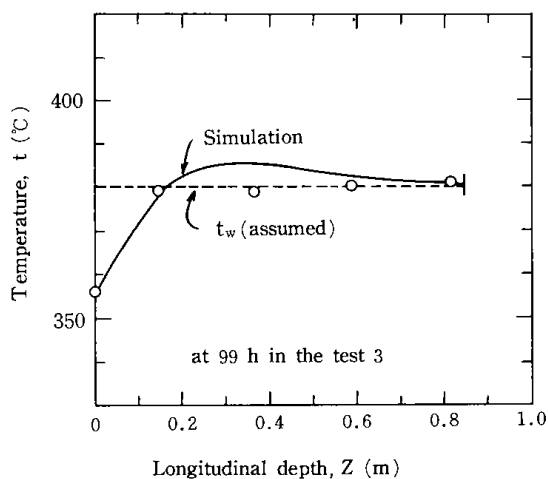


Fig. 6-6 Longitudinal temperature profile in the catalyst bed (Test 3)

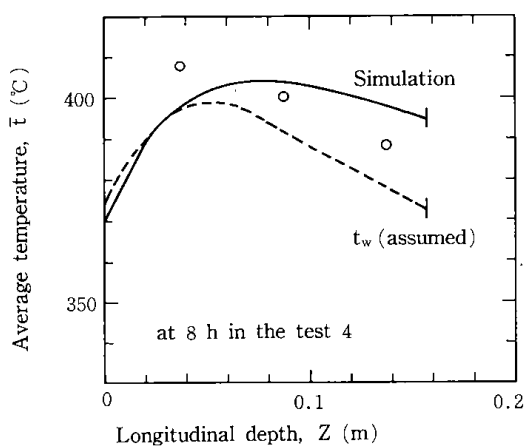


Fig. 6-7 Longitudinal temperature profile in the catalyst bed (Test 4)

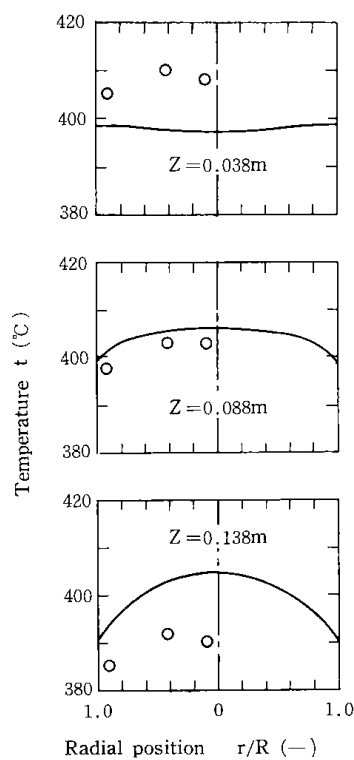


Fig. 6-9 Radial temperature profile in the catalyst bed (at 8 h in the test 4)

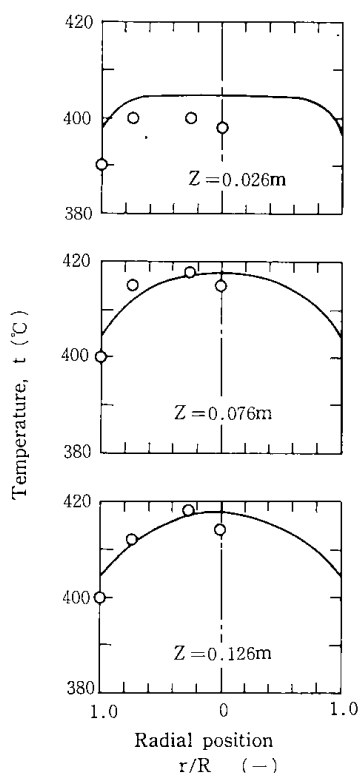


Fig. 6-10 Radial temperature profile in the catalyst bed (at 7h in the test 5)

って充分シミュレーションが可能であることがわかる。

つぎに、生成物の組成についての試験結果と計算結果とを Table 6-5 に示す。試験 2 と 3 における両者の一致はほぼ良好であるが、試験 4 と 5 においてはあまり良好な一致を示さなかった。

試験結果と計算値が一致しない原因としては、第 5 章に示したように、触媒層内に触媒活性の分布があるためと考えられる。こうした触媒活性の分布は、活性の経時変化の問題とともに、反応器のシミュレーションにおいて重要な問題である。本章では、これらの要素を含めたシミュレーションを行うことは出来なかった。しかしながら、この方法によるシミュレーションによって、触媒層内の温度分布と生成物組成の傾向を知ることは充分可能であることがわかった。

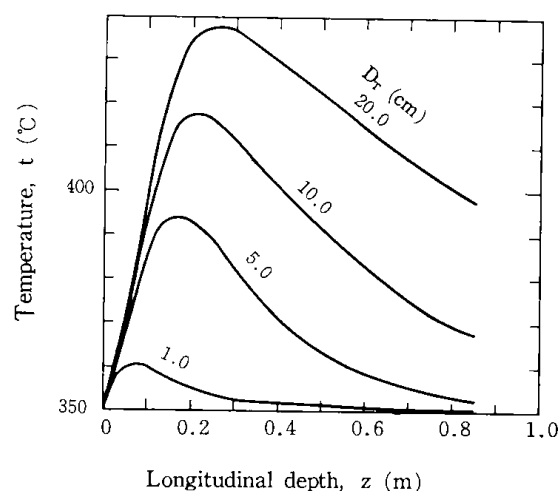
b) 反応管径の影響

シミュレーションによって、水を加えない原料を用いて反応させた場合の反応管径の温度分布におよぼす影響を調べた。その結果を Fig. 6-11 に示す。管径が大きくなるほど最高温度が著しく高くなることわかる。

反応温度が 400°C 以上になると、本触媒はシタ

Table 6-5 Results of simulations

Test no.	2	3	4	5
Time (h)	92	99	8	7
Composition of product (mole ratio to feed rate) (upper; experiment, lower; simulation)				
Phenol	0.0377 0.0451	0.0364 0.0379	0.0287 0.0400	0.0223 0.0417
<i>o</i> -Cresol	0.106 0.0940	0.0899 0.0855	0.0809 0.0825	0.0636 0.0808
2,6-Xylenol	0.0231 0.0276	0.0180 0.0266	0.0374 0.0275	0.0330 0.0275
Methanol	0.238 0.161	0.104 0.133	0.0343 0.0716	0.0040 0.0432
Water	0.103 0.0651	0.119 0.0755	0.120 0.0797	0.122 0.0816
H ₂	0.590 0.777	0.779 0.871	0.791 0.928	0.860 0.953
CO	0.0777 0.0860	0.0659 0.0663	0.0681 0.0719	0.0924 0.0738
CO ₂	0.210 0.260	0.259 0.288	0.317 0.313	0.279 0.326
CH ₄	0.135 0.176	0.166 0.124	0.178 0.156	0.170 0.171



$F_0/S = 13.07 \text{ kg-mol/m}^2\cdot\text{h}$
 Composition of feed
 Phenol 0.1667 mole fraction
 Methanol 0.833 mole fraction
 $\rho_b = 1.300 \text{ kg/m}^3$
 $E = 0.0638 \text{ m}^2/\text{h}$
 $k_e = 0.356 \text{ kcal/m}\cdot\text{h}\cdot\text{deg}$
 $h_0 = 20.0 \text{ kcal/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{deg}$
 $t_0 = 350^\circ\text{C}$
 $t_w = 350^\circ\text{C}$

Fig. 6-11 Effect of diameter of reactor tube on temperature profile in the bed (simulation)

リングなどを起してその物性の変化が大きくなる。また、メタノールの分解反応が激しく起こるようになる。これらのことから、触媒充填層型の反応

Table 6-6 Result of simulation on
adiabatic reactor

Conditions and physical properties

$$D_T = 0.186 \text{ m}$$

$$S = 0.0272 \text{ m}^2$$

$$W = 5.81 \text{ kg}$$

$$\rho_b = 1257.8 \text{ kg/m}^3$$

$$Z = 0.170 \text{ m}$$

$$F_0 = 66.8 \text{ mol/h}$$

$$t_0 = 375^\circ\text{C}$$

$$E = 0.0638 \text{ m}^2/\text{h}$$

$$k_e = 0.356 \text{ kcal/m}\cdot\text{h}\cdot\text{deg}$$

Composition (mole ratio to feed rate)

z	(m)	0	0.05	0.10	0.17
t	(°C)	375	377	376	375
Phenol	0.143	0.0723	0.0526	0.0403	
o-Cresol	—	0.0631	0.0757	0.0813	
2,6-Xylenol	—	0.00802	0.0152	0.0218	
Methanol	0.717	0.318	0.210	0.142	
Water	0.140	0.103	0.0929	0.0848	
H ₂	—	0.594	0.759	0.867	
CO	—	0.0427	0.0518	0.0565	
CO ₂	—	0.196	0.251	0.287	
CH ₄	—	0.0804	0.0977	0.107	

器を使用して水を加えない原料を反応させる場合には、反応管径を太くすると触媒層内にホットスポットが現われるので、多管式熱交換型または自己熱交換型のような反応器を選定する必要がある。

c) 断熱型反応器による反応

第4章における考察および第5章における中間規模装置による試験結果から、原料に水を加えることによって断熱型反応器による反応が可能であることがわかった。そこで、Table 6-3に示した反応速度式を使用して、断熱型反応器による反応をシミュレーションしてみた。

原料中のフェノールとメタノールのモル比を1:5、反応温度を375°C、総括的な反応熱が少くなるように原料中の水分を0.14(モル分率)とし、その他の条件を試験5と同様にして計算を行った。その結果をTable 6-6に示す。試験5の結果(Table 6-5, Fig. 6-8)と比較してみると、触媒層内はほとんど一定の温度を示し、温度が約30°C低いにもかかわらずアルキル化したフェノールの量は試験5とほぼ同量であり、未反応のメタノールの量も多い。これらのことから、この反応方法は、反応器の構造および操作性からみて、工業的に有効であろうと考えられる。

4 ま と め

本研究による2,6-キシレノール合成プロセスを工業化する場合に必要な基礎的検討を行うために、触媒充填層管型反応器による反応のシミュレーションを行い、反応条件と反応器の選定について検討した。

まず、シミュレーションに必要な触媒層の伝熱特性を知るために、触媒充填層の有効熱伝導度を測定し、触媒粒子の熱伝導度を求めた。また、触媒の比熱を測定した。

シミュレーションの計算は、触媒充填層を均一系と考えて、その基礎偏微分方程式をRunge-Kutta-Gill法によって解く方法によって行った。その結果、触媒層の温度分布についての計算値は中間規模装置による試験結果と良く一致した。反応による生成物の組成についてもその傾向を知ることができることがわかった。

さらに、触媒層内の温度分布におよぼす反応管径の影響と断熱型反応器による反応をシミュレーションによって考察した。水を加えない原料を外部熱交換型充填層反応器で反応させる場合、反応管径を太くすると触媒層内にホットスポットが現われるので、多管式または自己熱交換型のような熱交換のよい反応器を使用する必要がある。水を加えた原料を反応させた場合には、触媒層内の温度分布を少なくすることができ、したがって断熱型反応器の使用が可能であることがわかった。

Nomenclature

C_p	: Specific heat (kcal/kg·deg; kcal/kg-mol·deg)
$\bar{D}_p$	: Diameter of Particle (catalyst) (mm)
D_T	: Diameter of reactor tube (m)
E	: Effective diffusivity of fluid in catalyst bed (m ² /h)
F_0	: Feed rate of reactant (kg-mol/h)
h_0	: Overall heat transfer coefficient of reactor (kcal/m ² ·h·deg)
ΔH	: Heat of reaction (kcal/kg-mol)
k	: Number of radial segment in catalyst bed
K	: Reaction rate constant (kg-mol/kg-cat·h·atm ²)
K	: Equilibrium constant of adsorption (—)
k_e	: Effective thermal conductivity (kcal/m·h·deg)
k_s	: Thermal conductivity of solid particle (kcal/m·h·deg)
L	: Length of heater (m)

M_0 : Average molecular weight of feed	(—)	(Subscripts)
M_1 : Modulus defined by Eq. 6-14	(—)	b : Bulk
n : Number		c : o-Cresol
p : Partial pressure	(atm)	e : Effective value; reaction
q : Calorific value of heater	(kcal/m ³ ·h)	f : Fluid
Q : Amount of electricity	(watt)	i : i-Component
r : Radial distance from center	(m)	j : Number of reaction
R : Radius of catalyst bed	(m)	m : Methanol
R : Gas constant (= 1.9872)	(kcal/kg-mol·deg)	o : Overall
r_e : Reaction rate	(kg-mol/kg-cat·h)	p : Phenol; particle; at constant pressure
S : Sectional area of reactor tube	(m ²)	s : Solid
t : Temperature	(°C)	t : Thermal
T : Absolute temperature	(°K)	T : Tube of reactor
$\bar{t}$: Average temperature	(°C)	w : Water; outside of wall
t_w : Temperature at outside of wall	(°C)	x : 2,6-Xylenol
W : Weight of catalyst	(kg)	0 : At the reactor inlet; with motionless fluid
y_i : Mole ratio of i-component to feed rate	(—)	
z : Longitudinal depth	(m)	
Z : Length of catalyst bed	(m)	
α : Parameter defined by Eq. 6-13		
β : "		
γ : "		
δ : "		
ε : Void fraction of catalyst bed	(—)	
ρ_b : Bulk density of catalyst bed	(kg/m ³)	
ρ_{f0} : Density of fluid at the reactor inlet	(kg/m ³)	

Literature cited

- 1) Kagaku-Kogaku-Kyokai (Society of Chemical Engineers, Japan); "Kagaku-Kogaku-Benran", 3rd ed., 229-234, Maruzen, Tokyo (1968)
- 2) H. Kubota and T. Akehata; Kagaku-Kogaku (Chem. Eng., Japan), 28, 294 (1964)
- 3) R. W. Fahien and J. M. Smith; A. I. Ch. E. Journal, 1, 28 (1955)

総 括

アルコールをアルキル化剤とするフェノールの気相アルキル化反応には、シリカアルミナやアルミナなどの固体酸触媒が用いられてきていた。これらの触媒上では触媒の強い脱水作用によってアルキルフェニルエーテルが生成し、これが転位して核アルキル化される。このため、目的とするアルキルフェノールを高収率で得ることは困難であった。

近年、PPO樹脂(Poly Phenylene Oxide)と呼ばれる新しい耐熱性樹脂が開発されて以来、そのモノマーである2,6-キシレノールの合成法が注目を集め、その研究が活発になった。

キシレノールには6つの異性体が存在し、それらの物理的性質はきわめて類似しているため、異性体混合物から2,6-キシレノールを分離精製することは非常に困難である。そのため、フェノールのオルト位を選択的にアルキル化して2,6-キシレノールを高収率で得る触媒の開発が必要となってきた。

この研究では、フェノールのオルト位アルキ化に優れた選択性を示す新しい触媒を開発し、その触媒上でのフェノールのアルキル化反応に関して総合的な見地から研究を進めた。研究はつぎの2つの目的をもって遂行された。その1つは、第1章から第4章に述べられた本触媒上で進行するオルト位の選択的なアルキル化反応の機構解明などの基礎研究である。その2は、第5章と第6章に述べられた中間規模装置による反応試験とシミュレーションなど、工業化に必要な基礎資料を得るための研究である。以下にこれらの研究の概要をまとめる。

第1章では、フェノールのオルト位アルキル化に優れた選択性を示す一連の触媒群(MFe_2O_4 , $M = Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, Mn, Co, Ni$)を見出した経緯と、それらの中から酸化亜鉛-酸化鉄触媒を選定した理由を明らかにした。

ついで、同一組成の酸化亜鉛-酸化鉄触媒($ZnO \cdot ZnFe_2O_4$)を異った5つの方法で調製し、それぞれの触媒の表面積、細孔分布などの測定およびメタノールとフェノールによる触媒の活性試験を行い、細孔構造の解析と反応性の解析を行った。そ

の結果、これら5種の触媒は、約20 Åと約80 Å以上に2つの細孔を持ち、前者は触媒焼成時に生成する炭酸ガスや水蒸気などの分解ガスによって生ずるマイクロ細孔であり、後者は触媒粒子間の空げきによるマクロ細孔であることがわかった。また、メチル化反応とメタノール分解反応の選択係数を活性試験の結果から求め、触媒調製法の検討を行った。その結果、選択係数は焼成温度の上昇につれて急激に低下する。焼成温度が同じならば、細孔径の小さいほど選択係数は大きい傾向を示した。これらのことから、実用的な反応条件を考慮すれば、共沈-押出し成型による調製法が最も好ましいとの結論が得られた。

さらに、触媒の活性低下の原因についても検討した。反応に使用した後の触媒を示差熱分析した結果から、触媒がやや還元されていることがわかったため、触媒を水素還元してその影響を調べた。水素で還元した触媒には著しい表面積の減少と活性の低下がみられ、単位表面積当りの反応速度定数は還元率によらず一定値を示した。このことから、触媒の活性低下の原因は表面積の減少によるもので、その表面積は還元によって著しく低下するとの結論が得られた。

第2章では、 $C_1 \sim C_4$ アルコールによるアルキル化反応を行った。いずれのアルコールによる反応においても、そのアルコールのアルキル基がフェノールのオルト位に導入されることがわかった。また、アルキル化反応と同時に起こるアルコールの分解反応の径路についても検討した。その結果、本触媒は強い脱水素活性と弱い脱水活性を持つことがわかった。

第3章では、フェノールの選択的なオルト位のアルキル化反応とメタノール分解反応の機構について検討した。

本触媒にアニソールを300 ~ 400°Cで接触させたが反応はまったく進行しなかった。このことから、本触媒上ではアニソールを中間体としない機構で反応が進行していることがわかった。つぎに、触媒上に吸着したフェノールの赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、吸着したフェノールはフェノオキシド型の吸着種であることがわかった。ま

た、フェノールとピリジンの吸着量から求めた酸塩基量の結果から、フェノールは触媒の酸点と塩基点の両方に解離吸着していることがわかった。

これらのことから、フェノールは触媒の酸点と塩基点にフェノオキシドアニオンとプロトンとに解離吸着し、そのプロトンにアルコールが吸着して生成するアルキルカチオンはフェノールのオルト位に最も近いので、そのオルト位が選択的にアルキ化されるものと推論された。

第4章では、本プロセスを工業化する場合に必要な反応速度式を工業反応速度論的に解析して求めた。

基礎的な反応試験として、フェノールとメタノールとの反応および *o*-クレゾールとメタノールとの反応を 325~400℃ の温度範囲について行った。その結果から、高温になるとメタノールの分解が顕著になり、アルキル化反応へのメタノールの選択率が極大値になる温度のあることがわかった。

また、アルキル化反応はフェノールと *o*-クレゾールの解離吸着で Rideal-Eley 機構によって起こり、メタノールの分解反応は Langmuir-Hinshelwood 機構によって起っているものとして反応速度式を求めた。得られた反応速度式による計算値と実験値との一致はほぼ良好であった。計算により、2,6-キシレノールの単流収量を最大にする条件と、反応物中に水を加えて総括的な反応熱を少なくする方法について検討した。

第5章では、内径54, 119, 186mmの3種類の反応管を使用して、中間規模装置により100時間の長期試験を含めた反応試験を行い、触媒層内の温度分布、水を加えた原料による反応熱の制御、反応管内における触媒活性の分布などについて検討した。

長期試験では、100時間のあいだにフェノール転化率は70%から54%に、2,6-キシレノール収率は32%から13%に低下した。

水を加えない原料を用いた反応試験では、触媒層内の温度分布に発熱反応特有のホットスポットが現れた。しかし、原料に約10モル%の水を加えると、このホットスポットは消滅し、きわめて平坦な温度分布になることがわかった。このように、水を加えた原料を使用すれば、管径の大きな断熱型反応器でも本反応を行うことができるものと考えられる。

触媒活性の分布では、水を加えない原料を用い

た試験の場合、メチル化反応の活性は触媒層の入口でやや低く、メタノール分解反応の活性は逆の傾向を示した。これは触媒層入口付近に現れるホットスポットのためと思われる。

一方、水を加えた原料の場合には、メチル化反応とメタノール分解反応の活性は共に触媒層の入口付近で高く、出口付近では低い。これは、原料に水を加えることによって生成する還元性ガスが多くなり、触媒の還元が促進されたためと考えられる。

第6章では、触媒充填層管型反応器による反応をシミュレーションして、本プロセスの工業化に必要な基礎的検討を行った。まず、触媒充填層の伝熱特性を知るために、触媒の比熱と触媒粒子の熱伝導度を求めた。つぎに、触媒充填層を均一系とみなして、その基礎偏微分方程式を数値解法により解く方法でシミュレーションを行った。

中間規模装置による反応試験結果とそのシミュレーションによる計算結果を比較してみると、触媒層内の温度分布は良く一致した。反応による生成物の組成についても、その傾向を知ることができた。

さらに、触媒層内の温度分布におよぼす反応管径の影響と断熱型反応器による反応をシミュレーションによって考察した。その結果、水を加えない原料を反応させる場合には熱交換型の反応器を選定する必要があること、および、原料に水を加えることによって断熱型反応器による反応が可能であることがわかった。

以上のことから、本プロセスの設計と開発を行う場合に、このシミュレーション法によって検討することが有効であるものと思われる。

付録 I ガスクロマトグラフによる分析法

反応生成物および試料の分析はガスクロマトグラフによる分析法によって、全成分の分析を行った。

反応生成物のうち、気体生成物は、水素、一酸化炭素、メタン、炭酸ガスおよび窒素であり、液体生成物は、水、メタノールおよび芳香族化合物（ベンゼン、トルエン、キシレン、アニソール、フェノール、*o*-クレゾール、2,6-キシレノール、メシトール）である。

これらを全分析するために、気体生成物と液体生成物を分けて取扱った。すなわち、液体生成物は、その沸点巾も広く（64℃～220℃）、また、水とメタノールとの分離を必要とするため、液体生成物を水とメタノール、および芳香族化合物とに分けて分析した。これらの分析系統図および分析条件を Fig. A-1 に示した。

気体生成物は湿式ガスメーターでその容量を測定するため、各成分の組成はモル％で表し、液体生成物は重量によってその生成量を求めるため、

各成分の組成は重量％で表すこととした。

ガスクロマトグラムから得られるピーク面積はデジタルインテグレーター（タケダ理研製 TR-2213, TR-2215）で求めた。

1. 気体生成物の分析法

a) 成分の同定法

Fig. A-1 に示す GC I または GC II の操作条件で、得られる気体生成物の保持時間を標準ガスの保持時間と比較して、それぞれの成分を同定した。ただし、炭酸ガスは苛性カリ水溶液吸収法で同定した。

b) 相対モル感度の求め方

検量線作成のため、GC I または GC II（Fig. A-1）を真空装置に接続し、標準ガス（高千穂化学製）を真空装置に採り、それぞれの標準ガスの絶対圧とピーク面積値との関係から絶対検量線を求めた。得られたモル感度は水素ガスを 1 としたときの相対値に換算して使用した。

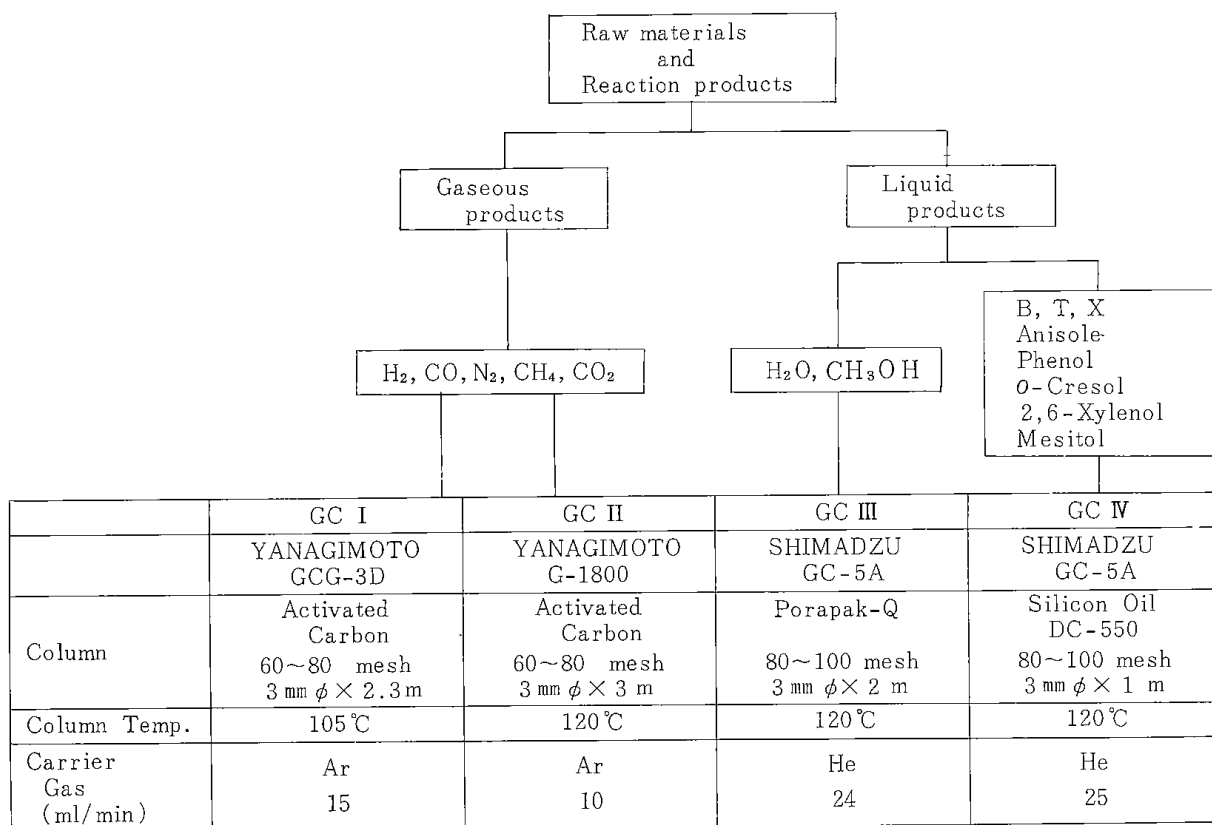


Fig. A-1 Schematic diagram for analysis by means of gas chromatograph

その値を次に示す。

相対モル感度 (f)

H ₂	;	1.00	CO	;	15.79
N ₂	;	11.28	CH ₄	;	4.33
CO ₂	;	11.68			

c) 分析の手順と計算法

気体生成物をシリンジに採り、ガスクロマトグラフに注入する。得られたピーク面積値に各々の相対モル感度を乗じ、これらの総和を求め、各成分の百分率をもって気体生成物のモル組成 (mol %) とした。その計算式を次に示す。

$$i \text{ 成分の組成 (mol \%)} = \frac{A_i \cdot f_i}{\sum A_i \cdot f_i} \times 100$$

ここで、

A_i ; i 成分のピーク面積値

f_i ; i 成分の相対モル感度

2. 水とメタノールの分析法

a) 成分の同定法

GC III (Fig. A-1) のガスクロマトグラフで各成分を分取し、これを赤外吸収スペクトルによって解析し、あわせて、各成分の保持時間を標準物質の保持時間と比較して、それぞれの成分を同定した。

b) 水とメタノールの係数の求め方

内部標準物質としてエタノールを用いる。水はイオン交換水を、メタノール、エタノールは試薬特級を用いた。それぞれの反応生成物の組成に近い混合比をもつ標準試薬を 4～5 点調製し、クロマトグラムを測定する。ここで、水/エタノールおよびメタノール/エタノールの重量比と面積比との関係を求め、それらの補正係数 (f_{H_2O} , f_{MeOH}) を求める。その計算式はつぎのとおりである。

$$f_{H_2O} = \frac{W_{H_2O}/W_{EtOH}}{A_{H_2O}/A_{EtOH}}$$

$$f_{MeOH} = \frac{W_{MeOH}/W_{EtOH}}{A_{MeOH}/A_{EtOH}}$$

ここで、

W_{H_2O} ; 水の重量(g)

W_{MeOH} ; メタノールの重量(g)

W_{EtOH} ; エタノールの重量(g)

A_{H_2O} ; 水の面積値 ($\mu V \cdot sec$)

A_{MeOH} ; メタノールの面積値 ($\mu V \cdot sec$)

A_{EtOH} ; エタノールの面積値 ($\mu V \cdot sec$)

得られた補正係数は

$$f_{H_2O} = 0.829$$

$$f_{MeOH} = 0.895$$

c) 分析の手順と計算法

反応生成物の一定量を精秤し、これに約 1/2 量のエタノールを加えて再び精秤して、試料量、エタノール量を求める。この試料をガスクロマトグラフに注入して、水、メタノールおよびエタノールのピーク面積値を求める。これを次式に代入して、液体生成物中の水およびメタノールの重量組成を算出した。

$$H_2O (Wt \%) = \frac{A_{H_2O} \cdot W_{EtOH}}{A_{EtOH} \cdot W_{Sample}} \times f_{H_2O} \times 100$$

$$MeOH (Wt \%) = \frac{A_{MeOH} \cdot W_{EtOH}}{A_{EtOH} \cdot W_{Sample}} \times f_{MeOH} \times 100$$

ここで、 W_{Sample} は試料の重量 (g) である。

3. 芳香族化合物の分析法

a) 成分の同定法

GC IV (Fig. A-1) のガスクロマトグラフで各成分を分取し、これの赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴吸収スペクトルを解析し、あわせて、各成分の保持時間を標準物質の保持時間と比較させることによって同定した。

b) 相対重量感度の求め方

市販の特級試薬を反応生成物の組成に近い混合比をもつ標準試薬を 4～5 点調製し、その標準試薬のクロマトグラムを測定する。得られたピーク面積比と重量比との関係から次式によって、それぞれの相対重量感度 (f_j) を求める。

$$f_j = \frac{W_j / \sum W_j}{A_j / \sum A_j}$$

ここで、 W_j ; j 成分の重量 (g)

A_j ; j 成分のピーク面積値 ($\mu V \cdot sec$)

このようにして得られた各成分の相対重量感度を次に示す。

相対重量感度 (f_j)

ベンゼン	0.91
トルエン	0.71
キシレン	0.76
アニソール	0.99
フェノール	0.98
o-クレゾール	1.04
2,6-キシレノール	1.10
メシトール	1.09

c) 分析の手順と計算法

GC IV のガスクロマトグラフで液体生成物のクロマトグラムを測定し、得られた各ピーク面積値を次式に代入して、液体生成物中の芳香族化合物の含有率を求めた。

$$j \text{ 成分の含有率 (Wt \%)} = f_{\text{Arom}} \times \frac{A_j \cdot f_j}{\sum A_j \cdot f_j}$$

ここで、 f_{Arom} は芳香族化合物の総和で

$$f_{\text{Arom}} = 100 - (\text{H}_2\text{O の含有率} + \text{MeOH の含有率})$$

で表わされる。

このようにして、得られた気体生成物のモル組成および液体生成物の重量組成を求めることによって反応生成物の全分析を行った。

付録II 熱力学的関数

反応プロセスを反応工学的に検討するために必要な熱力学的関数としては、反応熱および顕熱を知るためのエンタルピー関数と反応平衡関係を知るためのエントロピーがある。これらの値が反応に関係する各物質について既知の場合にはそれを利用することが出来るが、未知の場合には、何らかの方法で推算しなければならない。その推算の基準となるものとして、標準生成熱と標準生成自由エネルギーがある。

本研究に関係する主な物質としては、フェノール、*o*-クレゾール、2,6-キシレノール、メタノール、水、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンおよび窒素がある。これらのなかで、先の3物質を除いては化学便覧¹⁾などから諸関数値を知ることができるので、ここでは、フェノール、*o*-クレゾール、2,6-キシレノールの熱力学的関数について、文献値および推定値を示した。また、これら熱力学的関数を使用するために、整理して表に示した。

1. 標準生成熱と標準生成自由エネルギー

フェノールと*o*-クレゾールの標準生成熱 ΔH_f^0 と標準生成自由エネルギー ΔG_f^0 については「物性定数表第3集」²⁾に文献値が示されており、2,6-キシレノールの ΔH_f^0 も Andon³⁾ の値が見い出さ

Table A-1 Heat of formation, ΔH_f^0 , Free energy of formation, ΔG_f^0 and Molecular weight, M. W.

Compound (gas)	ΔH_f^0 kcal/mol	ΔG_f^0 kcal/mol	M. W.
C	—	—	12.011
O ₂	—	—	31.999
n-H ₂	—	—	2.016
N ₂	—	—	28.013
CO	-26.416	-32.808	28.011
CO ₂	-93.969	-94.052	44.010
H ₂ O	-57.798	-54.636	18.015
CH ₄	-17.889	-12.140	16.043
CH ₃ OH	-48.08	-38.69	32.04
C ₆ H ₅ OH	-21.71	-6.260	94.11
<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₃ OH	-36.90	-13.17	108.14
2,6-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ OH	-38.68	-12.89	122.17

れた。しかしながら、2,6-キシレノールの ΔG_f^0 の文献値が見当らなかったので推算することにした。

ΔG_f^0 の推算法として、1) Franklinの方法⁴⁾, 2) 分光学的データを推定して求める方法⁵⁾, 3) Anderson, Beyer, Watsonの方法⁶⁾によって標準エントロピーを推算し、その値と ΔH_f^0 の値から ΔG_f^0 を求める3種の方法を試みた。その結果、それらの平均値に最も近い値を示した「*o*-クレゾールを出発物質とした Franklinの方法」による値を採用することにした。

計算の手順は以下の通りである。

	ΔG_f^0
<i>o</i> -クレゾール (文献値 ²⁾)	-13.17
- $\frac{1}{2}$ CH ₄	-4.84
+ $\frac{1}{2}$ C-	8.76
+ -CH ₃	-4.14
+ (1,2,3置換)	1.0
- (1,2置換)	-0.5
2,6-キシレノールの ΔG_f^0	= -12.89 kcal/mol

ΔH_f^0 と ΔG_f^0 の文献値と推算値をまとめて Table A-1 に示した。

2. エントロピー

理想気体に対するエントロピー S^0 の推算法としては、Anderson, Beyer, Watson⁶⁾の方法と分光学的データを推定して求める方法⁵⁾があるが、ここではこれらの方法を併用した方法によって推算を行なった。以下にその方法と手順を示す。

推算のための比較基準物質として、フェノールにはトルエンを、*o*-クレゾールには*o*-キシレンを、2,6-キシレノールには1,2,3-トリメチルベンゼンをそれぞれ選定し、比較基準物質のエントロピー S^0 の文献値⁷⁾を基にして推算するものとする。

推算する物質とその比較基準物質とのエントロピーの差は、水酸基に対応するメチル基の伸縮振動と変角振動のエントロピー差によるものであると仮定する。

まず、推算する物質と比較基準物質の標準エン

Table A-2 Entropy for ideal gas state S^0 , cal/deg·mol

Compound (gas)	Temperature, T, °K								
	298.16	300	400	500	600	700	800	900	1000
C	37.76	37.79	39.22	40.32	41.23	41.99	42.66	43.26	43.79
O ₂	49.00	49.03	51.10	52.72	54.09	55.31	56.36	57.31	58.20
n-H ₂	31.21	31.26	33.25	34.80	36.09	37.16	38.10	38.93	39.70
N ₂	45.77	45.82	47.83	49.38	50.69	51.79	52.80	53.68	54.52
CO	47.18	47.23	49.35	50.93	52.25	53.37	54.37	55.28	56.12
CO ₂	51.08	51.12	53.82	56.12	58.10	59.89	61.50	62.98	64.34
H ₂ O	45.08	45.12	47.47	49.31	50.86	52.22	53.44	54.54	55.57
CH ₄	44.50	44.55	47.18	49.50	51.65	53.68	55.62	57.46	59.20
CH ₃ OH	57.29	57.36	60.61	63.55	66.32	68.90	71.37	73.66	75.86
C ₆ H ₅ OH	74.48	74.64	82.86	90.76	98.27	105.3	111.9	118.1	123.9
o-C ₆ H ₄ CH ₃ OH	79.28	79.48	89.82	99.55	108.7	117.3	125.3	132.8	139.9
2,6-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ OH	105.0	105.2	116.5	127.5	137.7	147.5	156.5	165.1	173.1

トロピー S_g^0 を文献値から、または標準生成熱 ΔH_{fs}^0 と標準生成自由エネルギー ΔG_{fs}^0 から算出して求める。次に各物質について、分光学的データを推定してエントロピーを求める方法⁵⁾を使用して、温度によって変化する部分の標準温度におけるエントロピー和を求める。その和と標準エントロピーとの差を求め、それを温度によって変化する部分のエントロピー和とする。

各物質の各温度におけるエントロピーの計算値は、温度によって変化するエントロピー和と温度によって変化するエントロピー和とを加えることによって求める。

このようにして得られた比較基準物質のエントロピーの計算値と文献値との差は推算する物質についても同じ値であるとして補正すれば、推算する物質のエントロピー S^0 の推算値を得ることが出来る。

以上のようにして求めたエントロピー S^0 の推算値と文献値^{1,7)} をまとめて Table A-2 に示した。

3. エンタルピー関数

理想気体に対するエンタルピー関数 $(H^0 - H_g^0)/T$ の推算方法もエントロピーの推算方法と同様に、Anderson, Beyer, Watson の方法⁶⁾ と分光学的データを推定して求める方法⁵⁾ を併用して行った。その方法と手順を以下に示す。

推算にあたって次の設定と仮定をおく。

1) 比較基準物質として、エントロピー推算の場合と同様に、トルエン、o-キシレン、1,2,3-ト

リメチルベンゼンを選定し、そのエンタルピー関数の文献値⁷⁾ を基準にする。

2) 推算する物質とその比較基準物質とのエンタルピー関数の差は、水酸基に対応するメチル基の伸縮振動と変角振動のエンタルピー関数の差によるものとする。

3) 推算する物質とその比較基準物質のエンタルピー関数の間で、分子量と温度によって変化するエンタルピー関数の部分を除いて共通に同じ値を持つものとする。

以上のような設定と仮定によって、まず、分子量と温度により変化するエンタルピー関数の部分を分光学的データを推定して求める方法⁵⁾ によって求める。比較基準物質の文献値からその値を差引いた残りの値を、推算する物質と比較基準物質との間で共通の値とする。次に推算する物質の分子量と温度により変化するエンタルピー関数の部分を算出し、それに共通の値を加える。このようにして、推算する物質のエンタルピー関数の推算値を得ることができる。

以上のようにして求めたエンタルピー関数 $(H^0 - H_g^0)/T$ の推定値と文献値^{1,7)} をまとめて Table A-3 に示す。

4. 諸関数値

2,6-キシレノール合成反応についての反応熱、顕熱および反応平衡関係を求めるために必要な熱力学的諸関数を 298.16 ~ 1000.0° K の温度範囲で、関係する物質について Tables A-1 ~ A-8 に示す。これらの値は文献値^{1,7)} とエントロピー

Table A-3 Heat content (enthalpy) function for ideal gas state $(H^0 - H_0^0)/T$, cal/deg·mol

Compound (gas)	Temperature, T, °K								
	298.16	300	400	500	600	700	800	900	1000
C	5.227	5.227	5.165	5.127	5.100	5.081	5.067	5.057	5.048
O ₂	6.931	6.931	6.981	7.048	7.132	7.225	7.318	7.412	7.498
n-H ₂	5.944	5.944	6.195	6.377	6.458	6.525	6.604	6.685	6.714
N ₂	6.950	6.950	6.955	6.969	6.996	7.036	7.086	7.141	7.204
CO	6.950	6.950	6.960	6.979	7.015	7.065	7.125	7.189	7.256
CO ₂	7.507	7.514	7.988	8.446	8.872	9.259	9.661	9.931	10.22
H ₂ O	7.935	7.935	7.976	8.040	8.124	8.222	8.329	8.449	8.573
CH ₄	8.081	8.086	8.308	8.731	9.249	9.816	10.40	10.98	11.56
CH ₃ OH	9.159	9.167	9.718	10.42	11.21	12.01	12.81	13.57	14.29
C ₆ H ₅ OH	15.13	15.20	18.58	21.98	25.18	28.12	30.81	33.24	35.44
o-C ₆ H ₄ CH ₃ OH	19.42	19.49	23.66	27.67	31.42	34.88	38.03	40.92	43.54
2,6-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ OH	22.56	22.64	27.0	31.5	35.6	39.6	43.2	46.4	49.4

Table A-4 Gibbs's free energy function for ideal gas state $-(G^0 - H_0^0)/T$, cal/deg·mol

Compound (gas)	Temperature, T, °K								
	298.16	300	400	500	600	700	800	900	1000
C	32.53	32.56	34.06	35.19	36.13	36.91	37.59	38.20	38.74
O ₂	42.07	42.10	44.12	45.67	46.96	48.09	49.04	49.90	50.70
n-H ₂	25.27	25.32	27.06	28.42	29.63	30.64	31.50	32.25	32.99
N ₂	38.82	38.87	40.88	42.41	43.69	44.75	45.71	46.54	47.32
CO	40.23	40.28	42.39	43.95	45.24	46.31	47.25	48.09	48.86
CO ₂	43.57	43.61	45.83	47.67	49.23	50.63	51.84	53.05	54.12
H ₂ O	37.15	37.19	39.49	41.27	42.74	44.00	45.11	46.09	47.00
CH ₄	36.42	36.46	38.87	40.77	42.40	43.86	45.22	46.48	47.64
CH ₃ OH	48.13	48.19	50.89	53.13	55.11	56.89	58.56	60.09	61.57
C ₆ H ₅ OH	59.35	59.52	64.28	68.78	73.09	77.18	81.09	84.86	88.46
o-C ₆ H ₄ CH ₃ OH	59.86	59.99	66.16	71.88	77.28	82.42	87.27	91.88	96.36
2,6-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ OH	82.44	82.56	89.50	96.00	102.1	107.9	113.3	118.7	123.7

Table A-5 Function for heat of reaction H_{r}^0 , kcal/mol

Compound (gas)	Temperature, T, °K								
	298.16	300	400	500	600	700	800	900	1000
C	1.558	1.568	2.066	2.564	3.060	3.557	4.054	4.551	5.048
O ₂	2.067	2.079	2.792	3.524	4.279	5.058	5.854	6.671	7.498
n-H ₂	1.772	1.783	2.478	3.189	3.845	4.568	5.283	6.017	6.714
N ₂	2.072	2.085	2.782	3.485	4.198	4.925	5.669	6.427	7.204
CO	-25.13	-25.12	-24.42	-23.71	-22.99	-22.25	-21.50	-20.73	-19.94
CO ₂	-91.65	-91.63	-90.69	-89.66	-88.56	-87.40	-86.16	-84.95	-83.67
H ₂ O	-54.99	-54.98	-54.17	-53.34	-52.48	-51.60	-50.69	-49.75	-48.79
CH ₄	-14.09	-14.07	-13.18	-12.13	-10.95	-9.629	-8.180	-6.618	-4.940
CH ₃ OH	-43.25	-43.23	-42.09	-40.77	-39.25	-37.57	-35.73	-33.77	-31.69
C ₆ H ₅ OH	-13.83	-13.78	-10.91	-7.350	-3.232	+1.344	+6.308	+11.58	+17.10
o-C ₆ H ₄ CH ₃ OH	-26.99	-26.93	-23.32	-18.95	-13.93	-8.364	-2.356	+4.048	+10.76
2,6-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ OH	-26.74	-26.68	-22.67	-17.72	-12.11	-5.750	+1.090	+8.290	+15.93

Table A-6 Function for free energy of reaction $-(G_f^0/T)_T$, cal/deg·mol

Compound (gas)	Temperature, T, °K								
	298.16	300	400	500	600	700	800	900	1000
C	32.53	32.56	34.06	35.19	36.13	36.91	37.59	38.20	38.74
O ₂	42.07	42.10	44.12	45.67	46.96	48.09	49.04	49.90	50.70
n-H ₂	25.27	25.32	27.06	28.42	29.63	30.64	31.50	32.25	32.99
N ₂	38.82	38.87	40.88	42.41	43.69	44.75	45.71	46.54	47.32
CO	131.4	130.9	110.4	98.35	90.57	85.17	81.25	78.31	76.06
CO ₂	358.5	356.6	280.5	235.4	205.7	184.8	169.2	157.4	148.0
H ₂ O	229.5	228.4	182.9	156.0	138.3	125.9	116.8	109.8	104.4
CH ₄	91.76	91.46	80.12	73.77	69.90	67.43	65.85	64.81	64.14
CH ₃ OH	202.3	201.5	165.8	145.1	131.7	122.6	116.0	111.2	107.6
C ₆ H ₅ OH	120.9	120.7	110.1	105.5	103.7	103.4	104.0	105.2	106.8
<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₃ OH	169.8	169.3	148.1	137.4	131.9	129.2	128.2	128.3	129.1
2,6-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ OH	194.7	194.1	173.2	162.9	157.9	155.7	155.1	155.9	157.2

Table A-7 Logarithm for equilibrium constant of reaction $\log_{10} K_{fT}$, —

Compound (gas)	Temperature, T, °K								
	298.16	300	400	500	600	700	800	900	1000
C	7.1094	7.1159	7.4438	7.6907	7.8962	8.0666	8.2152	8.3486	8.4666
O ₂	9.1943	9.2009	9.6424	9.9811	10.263	10.510	10.717	10.905	11.080
n-H ₂	5.5227	5.5336	5.9139	6.2111	6.4756	6.6963	6.8843	7.0482	7.2099
N ₂	8.4841	8.4950	8.9343	9.2687	9.5484	9.7801	9.9899	10.171	10.341
CO	28.729	28.618	24.125	21.494	19.794	18.613	17.757	17.115	16.622
CO ₂	78.339	77.926	61.312	51.455	44.956	40.377	36.977	34.392	32.346
H ₂ O	50.162	49.913	39.969	34.090	30.233	27.524	25.528	24.001	22.807
CH ₄	20.054	19.988	17.510	16.122	15.276	14.737	14.390	14.164	14.017
CH ₃ OH	44.221	44.028	36.244	31.709	28.792	26.788	25.359	24.298	23.505
C ₆ H ₅ OH	26.414	26.368	24.068	23.048	22.654	22.593	22.732	22.999	23.341
<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₃ OH	37.110	36.991	32.369	30.037	28.829	28.247	28.027	28.040	28.223
2,6-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ OH	42.550	42.426	37.847	35.610	34.505	34.031	33.905	34.069	34.349

Table A-8 Equation for heat capacity, $C_P^0 = A + BT + CT^2$, for ideal gas state, 298.16~1000 °K
 C_P^0 , cal/deg·mol

Compound (gas)	A	B × 10 ³	C × 10 ⁶
C	+5.017	-0.1453	+1.055
O ₂	+6.137	+3.036	-0.7951
n-H ₂	+7.012	-0.3709	+0.6061
N ₂	+6.819	+0.01236	+1.048
CO	+6.641	+0.6709	+0.6701
CO ₂	+5.048	+14.94	-7.306
H ₂ O	+7.481	+1.373	+1.022
CH ₄	+3.159	+17.88	-3.737
CH ₃ OH	+2.858	+27.16	-8.683
C ₆ H ₅ OH	-0.3746	+98.78	-42.56
<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₃ OH	+3.810	+108.39	-44.07
2,6-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ OH	+1.281	+131.21	-55.50

Table A-9 Reactions

No.

1. C₆H₅OH + CH₃OH $\longrightarrow$ *o*-C₆H₄CH₃OH + H₂O
2. *o*-C₆H₄CH₃OH + CH₃OH $\longrightarrow$ 2,6-C₆H₃(CH₃)₂OH + H₂O
3. CH₃OH $\longrightarrow$ CO + 2H₂
4. CO + H₂O $\longrightarrow$ CO₂ + H₂
5. CO + 3H₂ $\longrightarrow$ CH₄ + H₂O
6. CH₃OH $\longrightarrow$ $\frac{1}{2}$ CO₂ + $\frac{1}{2}$ CH₄ + H₂
7. CH₃OH + H₂O $\longrightarrow$ CO₂ + 3H₂O

Table A-10 Equilibrium constant of reaction $\log_{10} K_{PT}^0$, —

Reaction	Temperature, T, °K								
	298.16	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	16.636	16.507	12.025	9.3705	7.6164	6.3888	5.4642	4.7439	4.1847
2	11.380	11.320	9.2031	7.9543	7.1167	6.5193	6.0461	5.7323	5.4283
3	-4.4466	-4.3425	-0.29067	2.2073	3.9535	5.2171	6.1663	6.9134	7.5377
4	4.9702	4.9283	3.1312	2.0814	1.4041	0.93633	0.57669	0.32418	0.12610
5	24.918	24.682	15.612	10.085	6.2884	3.5589	1.5085	-0.093490	-1.4275
6	10.498	10.463	9.0809	8.2906	7.7996	7.4653	7.2088	7.0282	6.8864
7	0.5241	0.5858	2.8407	4.2893	5.3578	6.1539	6.7429	7.2376	7.6637

Table A-11 Heat of reaction ΔH_T^0 , kcal/mol

Reaction	Temperature, T, °K								
	298.16	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	-24.90	-24.90	-24.48	-24.16	-23.93	-23.74	-23.63	-23.51	-23.44
2	-11.50	-11.49	-11.43	-11.34	-11.41	-11.42	-11.52	-11.74	-11.93
3	21.67	21.68	21.63	23.44	24.01	24.45	24.80	25.07	25.17
4	-9.755	-9.755	-9.628	-9.425	-9.212	-8.979	-8.678	-8.447	-8.222
5	-49.27	-49.29	-50.36	-51.33	-52.07	-52.68	-53.22	-53.69	-53.92
6	-7.848	-7.837	-7.367	-6.936	-6.630	-6.377	-6.157	-5.997	-5.901
7	11.91	11.93	13.00	14.02	14.80	15.47	16.12	16.62	16.95

およびエンタルピー関数の推算値をもとにして求めたものである。ここで示した諸関数は次のものである。

	Table
1) 分子量 M.W.	A-1
2) 標準生成熱 ΔH_{fs}^0	A-1
3) 標準生成自由エネルギー ΔG_{fs}^0	A-1
4) エントロピー S^0	A-2
5) エンタルピー関数 $(H^0 - H_0^0)/T$	A-3
6) ギブスの自由エネルギー関数 $-(G^0 - H_0^0)/T$	A-4
7) 反応熱のための関数 H_{fT}^0	A-5
8) 反応の自由エネルギーのための関数 $-(G_f^0/T)$	A-6
9) 反応平衡定数のための対数値 $\log_{10} K_{fT}$	A-7
10) 比熱の式 $C_P^0 = A + BT + CT^2$	A-8

5. 反応の平衡定数と反応熱

本研究に関係する主な反応として、Table A-9に示した反応が考えられる。これらの反応平衡定数 K_{PT}^0 の値を、Table A-6に示した反応の自由エネルギーのための関数 $-(G_f^0/T)_T$ 、またはTable A-7に示した反応平衡定数のための対数

Table A-12 Relations for thermodynamic functions

$$\begin{aligned} \Delta H_{fo}^0 &\equiv \Delta H_{fs}^0 + T_s \{ (H^0 - H_0^0)/T \}_{T_s} - T_s \{ (H^0 - H_0^0)/T \}_{T_{sc}} & (A-1) \\ (G_f^0/T)_T &\equiv \{ (G^0 - H_0^0)/T \}_T + \Delta H_{fo}^0/T & (A-2) \\ H_{fT}^0 &\equiv (H^0 - H_0^0)_T + \Delta H_{fo}^0 & (A-3) \\ (\Delta G^0/T)_T &\equiv \Sigma (G_f^0/T)_{TP} - \Sigma (G^0/T)_{TR} & (A-4) \\ \log_{10} K_{fT} &= (-1/2.3026R)(G_f^0/T)_T & (A-5) \\ \Delta H_T^0 &\equiv \Sigma (H_{fT}^0)_P - \Sigma (H_{fT}^0)_R & (A-6) \end{aligned}$$

値 $\log_{10} K_{fT}$ の値を使用して求めた。それらの値をTable A-10に示した。

また、Table A-9に示した各反応の反応熱 ΔH_T^0 の値を、Table A-5に示した反応熱のための関数 H_{fT}^0 の値を使用して求めた。それらの値をTable A-11に示した。

これらの計算に必要な関係の主なものをTable A-12に示した。

Nomenclature

A	: A constant in the equation for heat capacity $C_p^0 = A + BT + CT^2$
B	: " "
C	: " "
C_p^0	: Heat capacity at constant pressure (cal/deg·mol)
G^0	: Gibbs's free energy (cal/mol)
ΔG_{fs}^0	: Standard free energy of formation (kcal/mol)
$-(G_f^0/T)$	: Function for free energy of reaction (cal/deg·mol)
$-(G^0 - H_f^0)/T$	: Gibbs's free energy function (cal/deg·mol)
H_f^0	: Function for heat of reaction (kcal/mol)
ΔH_{fs}^0	: Standard heat of formation (kcal/mol)
ΔH_T^0	: Heat of reaction (kcal/mol)
$(H^0 - H_f^0)/T$	: Heat content function or Enthalpy function (cal/deg·mol)
K_{fT}^0	: Function for equilibrium constant of reaction (—)
K_{PT}^0	: Equilibrium constant of reaction (—)
M.W.	: Molecular weight (—)
R	: Gas constant(=1.9872) (cal/deg·mol)
S^0	: Entropy (cal/deg·mol)
T	: Absolute temperature (°K) (Subscripts)
C	: Compound
E	: Element

f	: Formation or function
P	: At constant pressure
P	: Products
R	: Reactants
s	: Standard
0	: At 1 atm (upper) or at 0 °K (under)

Literature cited

- 1) Nihon-Kagaku-Kai (Chemical Society of Japan); "Kagaku-Benran, Kiso-Hen II", Maruzen, Tokyo (1966).
- 2) Kagaku-Kogaku-Kyokai (Society of Chemical Engineers, Japan); "Bussei-Josu", Vol. 3, 128, Maruzen, Tokyo (1965).
- 3) R.J.L. Andon; J. Gem. Soc., 5246(1960).
- 4) J.L. Franklin; Ind. Eng. Chem., **41**, 1070(1949).
- 5) J.W. Anderson, G.H. Beyer, K.M. Watson; Natl. Petroleum News, Tech. Sec., **36**, R476 (July 5, 1944); O.A. Hougen, K.M. Watson, R.A. Ragatz; "Chemical Process Principles", Part I, P. 758, John Wiley & Sons, New York (1947).
- 6) D.R. Stull, F.D. Mayfield; Ind. Eng. Chem., **35**, 639(1943); K. Satou; "Bussei-Josu-Suisan-Hou", Maruzen, Tokyo(1954).
- 7) API Reserch Project 44, "Selected values of properties of hydrocarbons and related compounds".

Studies on Synthesis of Alkylphenols

Yuji YOSHIDA, Takeshi KOTANIGAWA,
Mitsuyoshi YAMAMOTO, Katsuyoshi SHIMOKAWA,
Minoru TOMITA, and Tomio ADACHI.

Synopsis

For vapor phase alkylation of phenol in which alcohols are used as the alkylating agent, the solid acidic catalysts, silica alumina or alumina, have been used. By the strong dehydration activity of such catalysts, alkyl phenyl ethers are produced and undergoing rearrangement are ring-alkylated. Because of this, it becomes difficult to obtain the alkylphenol which is the primary target, at a high yield.

Recently, a thermal resistant resin known as PPO (Poly Phenylene Oxide) resin was introduced. Synthetic method of 2, 6-xyleneol which is its monomer has therefore been attracting attention and considerable works along this line are being done.

Xyleneol has 6 isomers, and such substances have closely similar physicochemical properties. It is extremely difficult to isolate and purify 2, 6-xyleneol from the mixed isomers. Because of this, it has become necessary to develop a catalyst which will selectively alkylate the ortho position of phenol to produce 2, 6-xyleneol at a high yield.

In the present work, it has been intended to develop a new catalyst which would have a high selectivity to alkylate the ortho position of phenol, and from a such point of view, the alkylation of phenol on this catalyst was studied. The present work has two primary targets. From the 1st chapter to the 4th, basic studies on the selective alkylation at the ortho position were carried out using the present catalyst. Next from the 5th chapter to the 6th, reaction tests and simulations were carried out to obtain basic data necessary for industrialization of the present process using a pilot plant. The out line of this is given as follows.

Chapter 1

Things leading to the uncovering of a series of catalyst groups (MFe_2O_4 , $M=Mg, Ca, Ba, Cu, Mn, Zn, Co, Ni$) which showed a superior selectivity for alkylation of the ortho position of phenol are given together with the hows and wherefores of the selection of zinc oxide-ferric oxide catalyst.

The zinc oxide-ferric oxide catalyst ($ZnO-ZnFe_2O_4$) of the same composition were prepared in 5 different modes, and their respective surface area and pore distribution were measured. The relations between the pore structure and reactivity of the catalysts were analyzed through the catalytic activity tests by phenol and methanol. As a result, it was determined that these 5 types of catalysts had two types of pore, that is, approximately $20\text{\AA}$ and approximately $80\text{\AA}$ and more. The former are micropores which were produced by decomposed gases, such as carbon dioxide and/or water vapor in the case of calcination of the catalysts. The latter are macropores which were produced by voids between particles. Further, the preparative methods of the catalyst were estimated by the selective factor which was determined from the active tests of methylation of phenol and decomposition of methanol. As a result, the selective factor showed a rapid decrease with the rise in calcination temperature. When the calcination temperature was the same, a tendency for the selective factor to increase with the decrease of macropore diameter was observed. Based on the above, with practical reaction conditions in mind, it was concluded that the coprecipitation-extrusion method was the best preparation among them.

Next, for the investigation on the deterioration of the catalyst, the used catalysts were analyzed by means of differential thermal gravimetry and the measurement of surface area. The catalyst was slightly reduced during the reaction and a remarkable decrease of the surface area was

observed. It was also found from the results of the active tests that the reaction rate constant per unit surface area showed a constant value without dependence on the reduction. Based on this, it was concluded that the deterioration of the catalyst was caused to the decrease of the surface area and that the surface area was remarkably decreased by the reduction.

Chapter 2

Alkylation was carried out with $C_1 \sim C_4$ alcohols. In all reactions with each alcohol, it was found that the alkyl groups corresponding to the alcohols were substituted at the ortho position of phenol. Further, the pathways of the decomposition of the alcohols were also investigated. Based on this, it was found that the present catalyst has a strong dehydrogenation activity and a weak dehydration activity.

Chapter 3

The mechanism of the alkylation which proceeds selectively at the ortho position of phenol and the mechanism of the decomposition of methanol were investigated.

When anisole was contacted with the present catalyst at 300°C to 400°C, the reaction failed to proceed. It is clear from the above that the reaction does not proceed *via* anisole as key intermediate. Next, the IR spectrum of phenol adsorbed on the catalyst was measured. It was found that the adsorbed phenol was assigned to an adsorption species of phenoxide type. Further, the number of acidic and basic sites were measured from the adsorbed pyridine and phenol. As a result, it was considered that phenol adsorbed disociatively on the dual site formed by neighboring acidic site and basic site.

Based on the above findings, the following speculation was made. That is, phenol disociatively adsorbs as phenoxide anion and proton on the acidic site and basic site on the catalyst, and alcohol adsorbs onto the proton. As the alkyl cation formed on the proton is closest at the ortho position of phenol, the alkylation occurs selectively at the ortho position.

Chapter 4

For the industrialization of the present process, the data of reaction rate were analyzed with the applied chemical kinetics. As the basic reaction tests on the present catalyst, phenol and methanol, and *o*-cresol and methanol were reacted in temperature ranges of 325°C to 400°C. It was found from the tests that the decomposition of methanol became remarkable at high temperature, and it was also found that there is a temperature where the selectivity for the alkylation showed maximum value.

It was taken that the alkylation occurs by the Rideal-Eley mechanism *via* disociative adsorption of phenol or *o*-cresol, and that the decomposition of methanol occurs by the Langmuir-Hinshelwood mechanism. Based on the above mechanisms, the rate equations of the reactions were obtained by analyzing the data of the reaction tests. The values calculated by the rate equations and the experimental values showed an approximately good agreement. Further, the reaction conditions to give maximum to the one path yields of 2,6-xyleneol and an idea for lowering the overall heat of reactions were studied by numerical analysis.

Chapter 5

The experiments to obtain the basic data for scale-up of the present process were carried out by using a pilot plant which had 3 types of tubular reactor with inner diameters of 54, 119, 186 mm. These experiments were contained as follows, long term tests of 100 hours, measurements of the thermal distribution and the activity distribution in the catalyst bed, and a method to control the overall heat of reactions by adding small amounts of water to the raw materials.

In the long term tests, the conversion of phenol and the yields of 2,6-xyleneol gradually decreased as the reaction time proceeds. During 100 hours, the conversion of phenol decreased from 92% to 77%, the decomposition of methanol decreased from 70% to 54% and the yields of 2,6-xyleneol decreased from 32% to 12%. However, the selectivity for the methylation at the ortho position of phenol was excellently high and the substituted phenols at the meta and para positions were not

always produced.

In the reaction tests of the raw materials not added with water, the hot spot characteristic of exothermic reaction appeared to the thermal distribution in the catalyst bed. However, in the reaction tests of the raw materials added with water, the hot spot disappeared and a flat thermal distribution was observed. Thus, if water was added to the raw materials, it seemed possible to carry out the present process even with a large scale adiabatic reactor.

Using the raw materials without adding water, the carbonaceous deposit were remarkable near the entrance in the catalyst bed, but decreased with the longitudinal depth of the catalyst bed. And the catalytic activity tended to increase with the longitudinal depth. These phenomena may be due to the hot spot appearing near the entrance in the catalyst bed. On the other hand, using the raw materials adding water, the reduction of the catalyst increased and the activity and specific surface area of the catalyst decreased with the longitudinal depth.

Furthermore, the temperature-control in the reactor, the initial deactivation of the catalyst and the selection of the reactor type are discussed.

Chapter 6

A simulation on the fixed bed tubular reactor was carried out, and basic investigations for industrialization of the present process were studied. First, in order to study the heat transfer in the catalyst bed, the specific heat and the thermal conductivity of the catalyst pellets were measured. Next, assuming the catalyst bed as a homogeneous system and solving the simultaneous partial differential equations on the catalyst bed by numerical analysis, the reactor was simulated.

The calculated results by the simulation were compared with the results of the reaction tests in the pilot plant. It was shown that the thermal distribution in the catalyst bed showed a good agreement. With regard to the composition of the reaction products, it was found that the trends could be identified.

In addition, the influence of the reactor size on the thermal distribution in the catalyst bed and the reaction in the adiabatic reactor were observed. As a result, it was shown that when the raw materials without water were reacted, it is necessary to select the heat exchange type reactor. And it was found that by adding water to the raw materials, it becomes possible to run the present process with the adiabatic reactor.

From the findings described above, when the present process is placed on a designing and development stage, it would be effective to study the system by the such simulation method.

北海道工業開発試験所報告
第 10 号

昭和50年 3月30日 印刷
昭和50年 3月31日 発行

発 行 所	工業技術院北海道工業開発試験所
	札幌市豊平区東月寒41-2
	電 話 札幌 (851) 0-151
印 刷 人	岸 孝 一
印 刷 所	株式会社 正文舎印刷所
	札幌市白石区菊水2条1丁目
	電 話 札幌 (811) 7151-3
