

ゼオライト触媒による芳香族炭化水素の気相塩素化反応

中 野 雅 雄
 関 沢 和 彦
 弘 中 敏 夫
 堤 幸 弘

Gas Phase Chlorination of Aromatics over Zeolite Catalysts

Masao NAKANO
 Kazuhiko SEKIZAWA
 Toshio HIRONAKA
 Yukihiro TSUTSUMI

Gas phase chlorination of aromatics, mainly monochlorobenzene, has been investigated using various zeolite catalysts. Alkali metal ion-exchanged zeolites proved to be highly *para* selective. Offretite/Erionite (O/E) zeolites were preeminent *para* selective catalysts. In O/E zeolites, *para* selectivity was dependent on the kind of exchanged cations; potassium, rubidium, cesium, calcium, strontium, and barium ion-exchanged O/E zeolites exhibited enhanced *para* selectivity. Deposit of addition products on the surface of catalysts led to the decrease in catalytic activity, which could be avoided appreciably by feeding separately chlorine gas and aromatics to the catalyst bed.

1. はじめに

芳香族炭化水素の塩素化は、現在工業的には塩化第二鉄等のルイス酸触媒を使用し、液相にて実施されている。モノ置換体の塩素化によるジ置換体の製造においては、生成物としてパラ体、オルト体、メタ体の3種類の異性体が得られるが、これら異性体の生成割合は、既に存在する置換基の種類や触媒の種類等に左右される。例えば、塩化第二鉄存在下でのモノクロロベンゼン (MCB) の塩素化によるジクロロベンゼン (DCB) の製造の場合、3種類の異性体の生成割合は、パラ体：60～70%，オルト体：30～40%，メタ体：0～5%となる。

これら3種類の異性体の中で、工業的にはパラ体が最も重要であり、需要が多い。中でも、DCBの場合、パラジクロロベンゼン (PDCB) は防虫剤や防臭剤として

需要が多く、またポリフェニレンサルファイド (PPS) の主原料として今後の伸びが予想され、需給バランスの崩れが心配される。従って、パラ体を選択的に製造するプロセスの開発が望まれている。

その一つとして、近年、ゼオライトを気相あるいは液相で塩素化触媒として使用することが提案されている。Huizinga¹⁾らはベンゼンの気相塩素化に各種ゼオライトを使用しているが、塩素とベンゼンのモル比が高いためか、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の高いゼオライトではラジカル付加反応が優先して起り塩素付加物が多量に生成している。LやREYでは置換反応が優先して起り、特にLが高いパラ選択性を示すことが報告されている。また、今野ら²⁾は、ゼオライトとして5A、10X、13X及びHYを使用し、MCBの気相塩素化においてパラ体選択率85～88%を得ている。一方、ゼオライトを液相塩素化に使

用した報告も数多い³⁾。

我々もゼオライトの形状選択性に着目し、更に高いパラ体選択性を有する触媒の開発を目的として、主に MCB の塩素化反応を気相にて検討した。その結果、オフレタイト/エリオナイト (O/E) 系ゼオライトが極めて高いパラ体選択性を示すことを見出した。本報告では、各種ゼオライトによる気相塩素化反応についてまとめるとともに、ゼオライトの交換カチオン種がパラ体選択性に及ぼす影響について考察した。

2. 実 験

(1) ゼオライト

本実験で使用したゼオライトを Table 1 に示す。ZSM-5 は特開昭59-54620号に基づき合成した。クリノプロクロライトは板谷産の天然品を用いた。その他のゼオライトは東ソー(株)製のものである。ゼオライトはそのままあるいは下記のようにカチオン交換した後、バインダーとして20重量%のシリカを混合して打錠成型 (5 mmφ×3 mm) し、540°C で3時間空気焼成し触媒として用いた。

ゼオライトのカチオン交換は、塩化物の水溶液中にて90°C で5時間攪拌下で行なった。その後、ろ液中に塩素イオンが検出されなくなるまで水洗し、乾燥、540°C で3時間空気焼成した。

(2) 気相塩素化反応および分析法

塩素化反応は Fig. 1 に示すような通常の常圧固定床流通式反応装置を用いて行なった。塩素ガスはボンベか

ら流量計を通し、芳香族炭化水素はマイクロフィーダーにより定量的に供給した。通常、反応は触媒 5 g を用いて反応温度 200°C にて、塩素ガスと芳香族炭化水素をモル比0.5で窒素ガスにより希釈し供給して行なった。

生成物は氷冷したトルエントラップに捕集され、未反応塩素はトルエンと反応しほぼ定量的に塩化ベンジルとなる。

生成物の分析は、FFAP キャピラリーカラム (0.24 mmφ×50 mm) を用いてガスクロマトグラフィーにより行なった。触媒活性は塩素の転化率 (X_{Cl_2}) で表し、選択性は全生成物中のジ置換体の割合 (S_{DCB}) およびジ置換体中のパラ体の割合 (p-Sel.) で表した。

$$X_{Cl_2} = \frac{[\text{Feed } Cl_2] - [\text{Unreact } Cl_2]}{[\text{Feed } Cl_2]}$$

$$S_{DCB} = \frac{[\text{DCB}]}{[\text{DCB}] + [\text{TCB}] + [\text{TECB}]}$$

$$p\text{-Sel.} = \frac{[\text{para}]}{[\text{para}] + [\text{ortho}] + [\text{meta}]}$$

[TCB]: トリクロロベンゼン

[TECB]: テトラクロロベンゼン

(3) NH₃-TPD 測定

NH₃-TPD 法によりゼオライトの酸性質を測定した。装置および標準測定条件等の詳細は既報⁶⁾を参照されたい。ただし、今回の測定において、アンモニア吸着後の脱気は 50°C で行なった。

Table 1 Zeolite Sample

Zeolite	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Pore Dimensions* (Å)	Effective Pore Diameter# (Å)	Abbreviation
A type Zeolite	2.0	4.1	3.9	A
X type Zeolite	2.5	7.4	8.1	X
Y type Zeolite	5.3	7.4	8.1	Y
Offretite/Erionite	7.4	6.4, 3.6×5.2	6.0/4.3	O/E
L type Zeolite	7.1	7.1	8.1	L
Mordenite-1	9.8	6.7×7.0, 2.9×5.7	6.2	Mord-1
-2	15.0	↑	↑	Mord-2
-3	20.1	↑	↑	Mord-3
Ferrierite	17.0	4.3×5.5, 3.4×4.8	3.9	Ferr
ZSM-5-1	23.3	5.4×5.6, 5.1×5.5	5.5	ZSM-5-1
-2	40.4	↑	↑	ZSM-5-2
Clinoptilolite	10.0	—	3.5	Clino

* From Ref. (4)

Kinetic Diameter of Largest Molecule Adsorbed in Ref. (5)

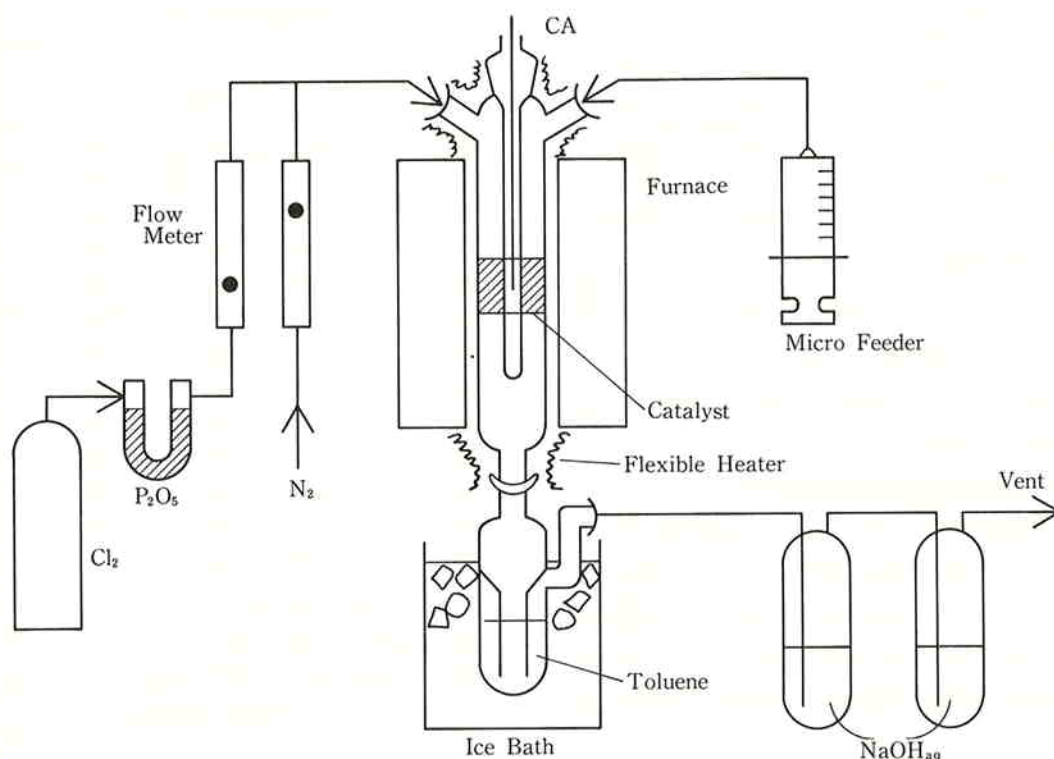


Fig. 1 Scheme of Apparatus.

3. 結果および考察

(1) 各種ゼオライトによる MCB の気相塩素化

各種ゼオライトおよび金属酸化物による MCB の気相塩素化反応の結果を Table 2 に示す。無定形固体酸のシリカーアルミナやアルミナは、塩素化活性は高いが p-Sel. は液相従来法とほぼ同等である。ほぼ中性のシリカは、塩素化活性が低い。また、塩基触媒のマグネシウムも塩素化活性はあるが、p-Sel. は低い。

これらに対して、ゼオライト触媒は、プロトン型でもアルカリ金属型でも、高い塩素化活性および p-Sel. を示した。同種ゼオライトで比較すると、酸強度の強いプロトン型より、弱いアルカリ型のほうが高い p-Sel. を示した。

各種ゼオライトを比較すると、5 Å 以下の小さな細孔しか持たない Na-A や Na-フェリエライトは、ベンゼン環の細孔への侵入が困難なため、反応は外表面で優先して起ると考えられ、活性が低く p-Sel. もあまり高くない。一方、約 10 Å の大きな細孔を持つ Na-X や Na-Y は、活性は高いが p-Sel. はあまり高くない。細孔の大きさがこれらの中にあるゼオライトが、比較的高い p-Sel. を示す傾向にある。

これらのゼオライトのうち、K-オフレタイト/エリオ

Table 2 Chlorination of MCB over Various Catalysts

Catalyst	X _{Cl₂} (%)	S _{DCB} (%)	p-Sel. (%)
H-Y	99.9	92.2	64.5
H-Mord-2	90.2	87.2	77.3
H-ZSM5-1	93.6	90.6	72.5
Na-A	16.1	96.3	68.8
Na-X	97.4	93.8	78.3
Na-Y	99.8	92.7	70.2
K-O/E	96.3	99.3	93.1
K-L	87.9	94.5	77.4
Na-Mord-1	73.6	96.8	80.4
Na-Mord-2	75.2	95.9	85.4
Na-Mord-3	17.1	98.8	71.7
Na-Ferr	61.7	96.8	71.5
Na-ZSM-5-1	74.7	95.0	78.3
Na-ZSM-5-2	26.6	97.6	71.6
Clino	64.4	94.5	67.8
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	92.7	91.0	62.5
Al ₂ O ₃	95.8	93.2	65.0
SiO ₂	3.4	91.3	68.5
MgO	82.7	92.0	54.9

React. Temp.: 200°C

Cl₂/MCB: 0.5 (mol/mol)

W/F: 124 (g-cat. hr/MCB-mol)

Table 3 Chlorination of Various Aromatics over K-O/E

Arom.	Cl ₂ /Arom.	X _{Arom.} (%)	p-Sel. (%)
Benzene	1.0	73.8	90.3
Bromobenzene	0.5	47.1	90.1
Toluene	0.5	35.9	62.4

React. Temp.: 200°C

ナイト (K-O/E) が特に高い p-Sel. を示した。K-O/E は p-Sel. ばかりでなく活性および S_{DCB} も極めて高く、優れた気相塩素化触媒である⁷⁾。

(2) 各種芳香族炭化水素の気相塩素化

K-O/E 触媒を用いて、ベンゼン、ブロモベンゼンおよびトルエンの気相塩素化を 200°C で行なった結果を Table 3 に示す。ベンゼンおよびブロモベンゼンの塩素化の場合も、90%を越える p-Sel. を示し、トルエンの塩素化の場合も、液相従来法より約20%高い p-Sel. を示した。

(3) 交換カチオン種の影響

O/E ゼオライトの交換カチオンを各種カチオンに交換し、MCB の気相塩素化を行なった結果を Table 4 に示す。活性および選択性は交換カチオンにより大きく変化した。このようにカチオン種が触媒性能を変化させる要因としては、酸性質の変化およびカチオンの大きさの影響が考えられる。

まず、酸性質の変化を NH₃-TPD 法により測定した。各種交換カチオン O/E の NH₃-TPD スペクトルおよびカチオンの分極能 Z/r (Z : 価数, r : イオン半径) と NH₃ の脱離終了温度 (T_F) との関係は、既に報告している⁶⁾。これから、カチオンの分極能が小さいほど T_F が低く、酸強度が弱くなることが示唆される。また、p-Sel. は、Fig. 2 に示すように、カチオンの分極能が小さいほど高く、すなわち触媒の酸強度が弱いほど p-Sel. が高いことが示唆される。

そこで、他のゼオライトについても同様に交換カチオンの影響を検討した。Table 5 に DCB の気相塩素化反応の結果を、Fig. 3 に NH₃-TPD スペクトルを示す。NH₃-TPD 測定の結果から、Y, L, モルデナイト 及び ZSM-5 も O/E と同様に、交換カチオンの分極能が小さいほど酸強度が弱くなっていることが確認された。しかし、Table 5 に示すように、O/E 以外のゼオライトでは交換カチオンの p-Sel. に及ぼす影響は小さく、触媒の酸強度と p-Sel. に因果関係はないようである。従

Table 4 Effect of Exchanged Cation in O/E on Chlorination of MCB

Cation (%) ¹⁾	X _{Cl₂} (%)	S _{DCB} (%)	p-Sel. (%)
H (76)	94.5	95.0	64.4
Li (44)	99.8	97.8	78.6
Na (64)	99.2	96.4	78.4
K (98)	96.3	99.3	93.1
Rb (76)	93.0	98.9	93.0
Cs (74)	78.2	99.5	92.2
Mg (74)	95.8	93.3	70.4
Ca (70)	93.1	97.6	82.4
Sr (65)	96.1	98.5	89.3
Ba (73)	95.8	98.0	85.2
La (61)	82.0	97.0	77.3
Ce (59)	88.8	97.1	79.2
Tl (79)	57.7	98.1	76.0

React. Temp.: 200°C

Cl₂/MCB: 0.5 (mol/mol)

W/F: 124 (g-cat.hr/MCB-mol)

1) the degree of cation exchange

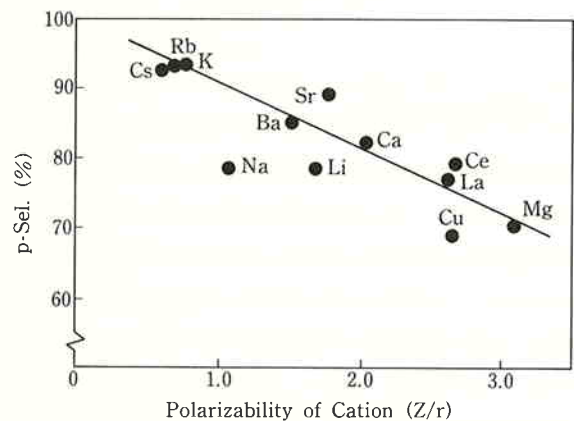


Fig. 2 Relation of p-Sel. to Polarizability of Cation in Chlorination of MCB over O/E.

Table 5 Effect of Exchanged Cation on p-Selectivity

	H	Na	K	Cs
O/E	64.4	78.4	93.1	92.2
X	—	78.3	—	71.9
Y	64.5	70.2	66.7	68.1
L	—	—	77.4	69.2
Mord-2	77.3	85.4	81.9	79.5
ZSM-5-1	72.5	78.3	75.3	77.0

React. Temp.: 200°C

Cl₂/MCB: 0.5 (mol/mol)

W/F: 124 (g-cat.hr/MCB-mol)

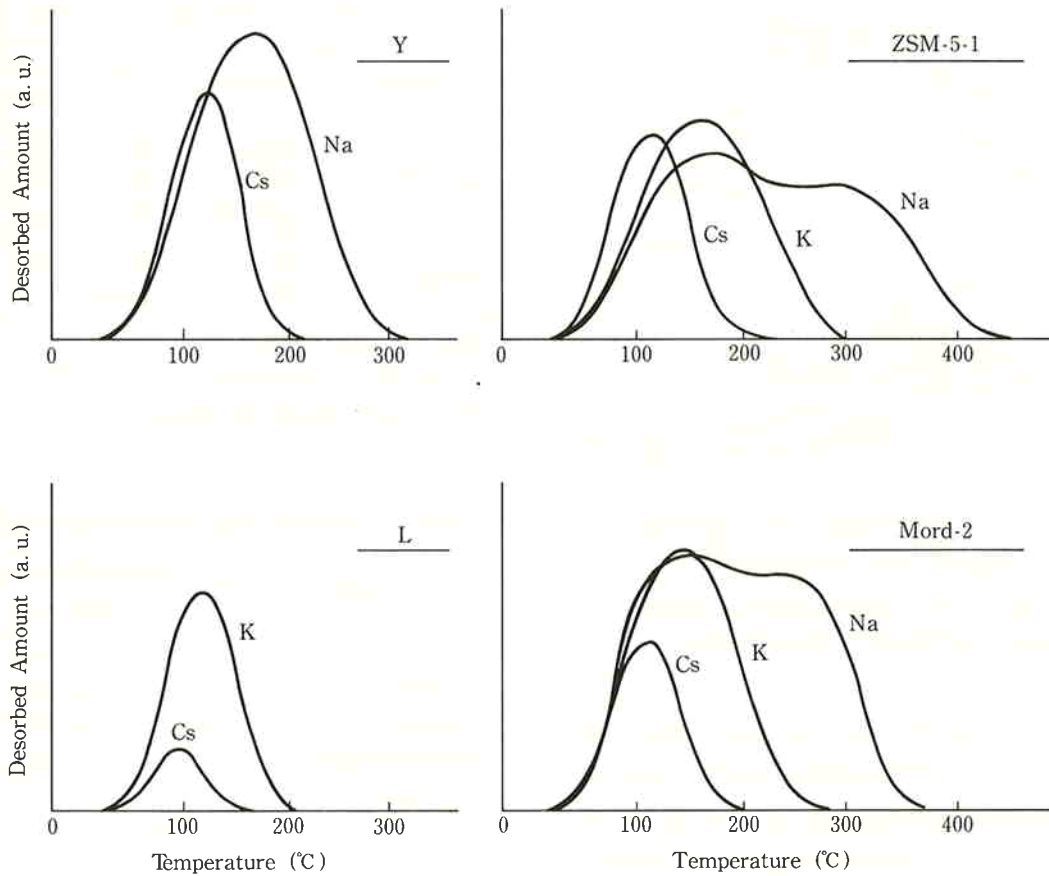


Fig. 3 NH₃-TPD Spectrums of Various Zeolites.

って、K, Rb, Cs 型等の O/E が特異的に高い p-Sel. を示すが、酸性質の影響のみとは考え難い。

そこで次に、カチオンの大きさに注目すると、交換カチオンによりゼオライトの有効細孔径の変化が期待される。Fig. 4 に O/E における、カチオン半径⁸⁾と塩素転化率および p-Sel. との関係を示す。この図から、交換カチオンが大きいほど有効細孔径が小さくなり、形状選択性が向上するため、p-Sel. が高くなると考えられる。なお、Rb, Cs ではカチオン半径が大きすぎて、反応物の細孔への侵入が困難となり、活性が低下したと推定される。

カチオンの大きさの影響を種々のゼオライトで比較する。ゼオライトによって、細孔構造やカチオンの位置は異なるので、カチオンの大きさのみで統一的に比較することはできないが、ここではあえて、ゼオライトの Effective Pore Diameter からカチオン直径を引いた値を見かけの有効細孔径として、p-Sel. との関係を整理した (Fig. 5)。活性はゼオライトの種類に依らず、見かけの有効細孔径が小さくなると低下している。大きな細孔および空洞を有する Y 型ゼオライトは、大きなカチオンに交換しても形状選択性が発揮できるほど見かけの有

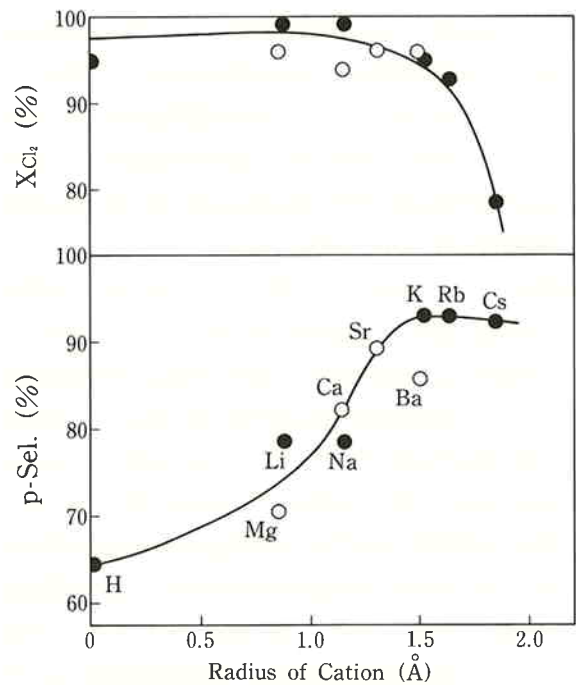


Fig. 4 Effect of Exchanged Cation on Chlorination of MCB over O/E.

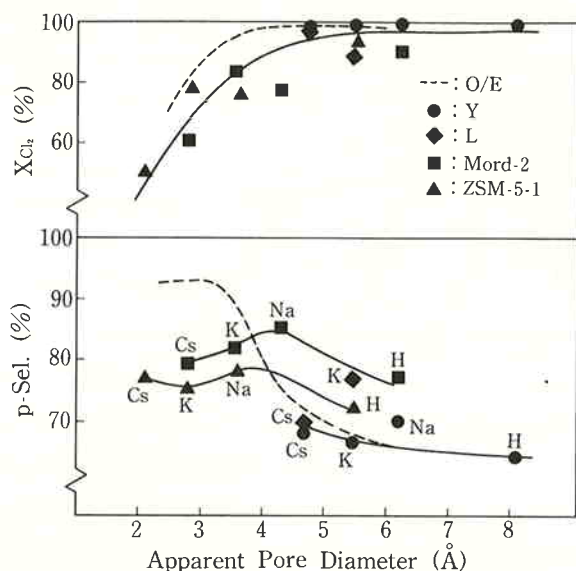


Fig. 5 Effect of Exchanged Cation on Chlorination of MCB over Various Zeolites.

効細孔径は小さくならず、カチオンによる p-Sel. の変化は小さい。モルデナイトや ZSM-5 はオフレイタイトとほぼ同じ Effective Pore Diameter を持つが、p-Sel. の変化は小さく、むしろカチオン径が大きくなると p-Sel. は低下する傾向がある。この原因の一つとして、外表面活性点の反応への寄与が考えられる。すなわち、モルデナイトや ZSM-5 は大きなカチオンに交換すると、反応物の細孔への侵入が困難となり、外表面活性点の反応への寄与が増加し、形状選択性による p-Sel. が低下する。これらに対して、O/E は外表面の反応への寄与が小さいため、十分に形状選択性が発揮され、特異的に高い p-Sel. を示すと考えられる。この推定は次の二つの実験結果からも支持される。

Table 6 は、 SiCl_4 等でゼオライトの外表面を失活処理して反応に用いた結果を示すが、モルデナイトは SiCl_4 処理により p-Sel. が大きく向上し、外表面の寄与が大きく、O/E は処理前後で p-Sel. はほとんど変化せず、外表面の寄与が小さいことをうかがわせる。また、Table 7 は、パルス吸着法による4-メチルキノリン (4-MQ) の吸着量を示すが、4-MQ は Kinetic Diameter が 6.5 \AA であり、これらのゼオライトでは外表面にしか吸着できないと考えられる。モルデナイトや ZSM-5 と比べ、O/E は 4-MQ の吸着量が少なく、外表面の反応への寄与が小さいことを示唆する。

(4) オフレイタイト/エリオナイトの構造

ここで、以上述べたように、気相塩素化反応において極めて高い p-Sel. を示すゼオライト O/E の構造につ

Table 6 Modification of Zeolites

Zeolite	Modification	X_{Cl_2} (%)	S_{DCB} (%)	p-Sel. (%)
K-O/E	None	99.0	99.2	90.3
	SiCl_4	99.5	99.6	93.5
	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	92.7	99.2	90.2
K-Mord-2	None	84.0	96.8	81.9
	SiCl_4	89.0	97.3	87.2

React. Temp.: 200°C
 Cl_2/MCB : 0.5 (mol/mol)
 W/F: 124 (g-cat. hr/MCB-mol)

Table 7 Adsorbed Amount of 4-Methylquinoline

Zeolite	4-Methylquinoline ¹⁾ (mmol/g)
K-O/E	0.004
K-ZSM-5-1	0.025
K-Mord-2	0.072
K-Mord-2/ SiCl_4	0.004

1) at 100°C

いて、若干考察する。オフレイタイトとエリオナイトの構造は、Fig. 6 に示すように⁹⁾、両方ともカンクリナイトを基本骨格単位とし、非常に類似しており、混晶しやすくと推定される。オフレイタイトはカンクリナイトが全て同一方向で連結しており、c軸方向の12員環の細孔とa軸方向の8員環の細孔を有す。これに対し、エリオナイトはカンクリナイトが一つおきに60度回転して連結しており、a軸方向の8員環の細孔のみを有す。Chen ら¹⁰⁾は TMA-オフレイタイトの構造解析を行ない、粉末X線回折 (XRD) スペクトルによりエリオナイト構造由来の積層欠陥の存在を報告している。この積層欠陥の割合は、XRD スペクトルにおけるエリオナイト構造に特有のピーク (odd 1 line) の相対強度により求めることができる。また、Millward ら¹¹⁾は電子顕微鏡観察によりエリオナイトの構造解析を行ない、積層欠陥 (オフレイタイト、ソーダライト) の存在を確認している。このように、これら二つの結晶相は、一つの結晶内に同時に含まれやすい。このようなものとして、ゼオライト T¹²⁾ や ZSM-34¹³⁾ が知られている。O/E もまた、オフレイタイト構造に微量のエリオナイト相が規則正しく内部成長していることが、電子線回折により解明されている¹⁴⁾。

また、オフレイタイトやエリオナイトのカチオンの位置については明確にされていないが、一つのカンクリナイ

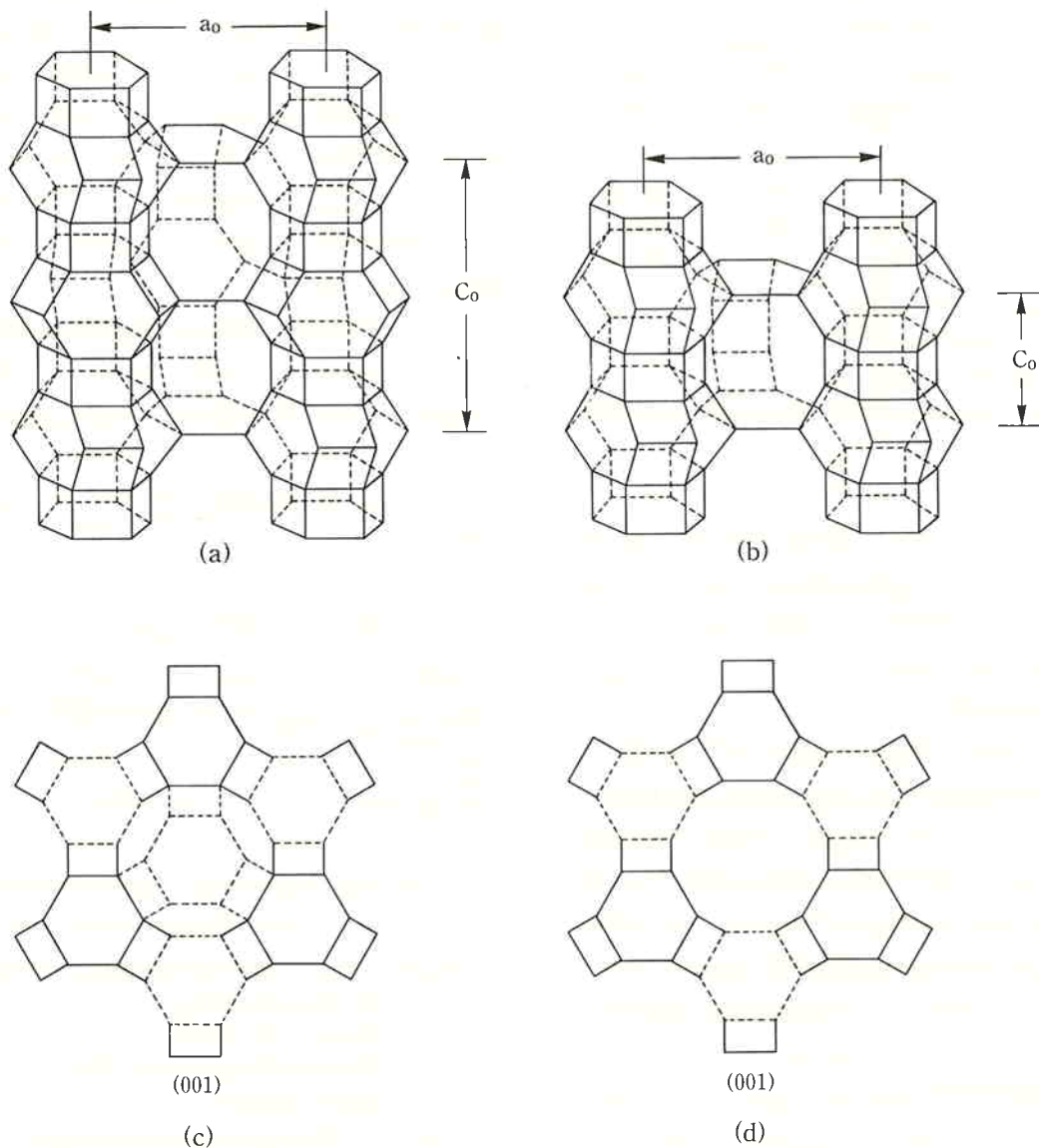


Fig. 6 Frameworks of Erionite (a) and Offretite (b), and the 001 Projections of Erionite (c) and Offretite (d).

トケージは一つのKイオンを内部に含み、それは通常のイオン交換によっては取除くことはできないと報告されている¹⁵⁾。Table 4 に示したカチオン交換率の残りはほとんどKであり、これからカチオンの約25%はカンクロナイトケージ内のKであると推察される。それ以外のカチオンは細孔に面した所に存在し、カチオンの大きさが細孔の有効径を左右すると考えられる。

本実験で使用した O/E は、XRD 測定により、約30%のエリオナイト構造を含むと推定されるが、そのエリオナイト構造の割合が触媒性能を左右するかどうか疑問が生じた。そこで、USP-3,578,398 に基づき合成したオフレタイト、特公昭50-23400号に基づき合成したエリオナイト-1および天然品のエリオナイト-2をK型にイオ

ン交換して触媒とし、MCB の気相塩素化を行なった。その結果を、XRD 測定から算出されるエリオナイト構造の割合とともに、Table 8 に示す。いずれも高い p-Sel. を示したが、エリオナイト構造の割合が大きいほど活性が低くなった。これから、反応にはオフレタイト構造部分が寄与し、また先に考察したように、エリオナイト構造が増えても外表面の寄与は小さいため高い p-Sel. を示すと推察される。

〔5〕 K-O/E による MCB の気相塩素化

(1) 反応温度の影響

MCB の気相塩素化反応における反応温度の影響を Fig. 7 に示す。反応温度が高くなると、p-Sel. は低下する。これは、DCB の異性化が進行しメタ体が増加し

Table 8 Chlorination of MCB over Various Offretite/Erionite

Zeolite	Ratio of Erio. Structure (%) ¹⁾	X _{Cl₂} (%)	p-Sel. (%)
Offretite	6	83.5	89.9
O/E	34	94.9	93.1
Erionite-1	53	72.1	90.3
Erionite-2	95	59.9	92.4

React. Temp.: 200°C

Cl₂/MCB: 0.5 (mol/mol)

W/F: 124 (g-cat. hr/MCB-mol)

1) the value which is calculated on the basis of XRD data.

たためと考えられる。また、150°C 以下では活性が極端に低下し、p-Sel. がわずかに低下するが、これは拡散抵抗の増加によりゼオライト外表面の反応への寄与が増加するためと推察される。

(2) モル比の影響

Fig. 8 に、塩素と MCB の供給モル比が活性および選択性に及ぼす影響を示す。モル比が0.7を越えると X_{Cl₂} が低下し、トリクロロベンゼン (TCB) の生成が増加するため S_{DCB} が低下する。この時、TCB はパラ体からよりオルト体からのほうが生成し易いため、p-Sel. は向上する。工業的見地からは塩素転化率の高い条件下で反応を行なうのが望ましく、モル比は0.7以下が好ましい。

(3) 接触時間の影響

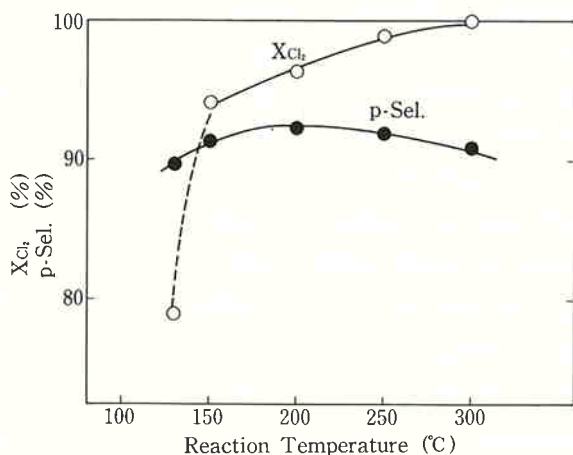


Fig. 7 Effect of Reaction Temperature on Catalytic Activity and Selectivity. (K-O/E)

Catalyst: K-O/E 5 g

MCB/Cl₂/N₂=4/2/94

上の結果から、MCB の気相塩素化反応においてモル比が0.7以下の場合、PDCB の生成速度は塩素の供給速度に比例する。そこで Fig. 9 には、触媒単位体積 V(ℓ) 当りの塩素供給量 F(g/Hr), F/V を接触時間として、X_{Cl₂} および PDCB の STY との関係を示した。これから、F/V が35以上では塩素転化率が低下するため、それ以下で使用するのが望ましく、その時の STY は約 600 (g/ℓ-cat. hr) である。

〔6〕 ベンゼンおよび MCB の気相塩素化の経時変化

K-O/E 触媒によるベンゼン (B₂) および MCB の気相塩素化における活性の経時変化を Fig. 10(a) および

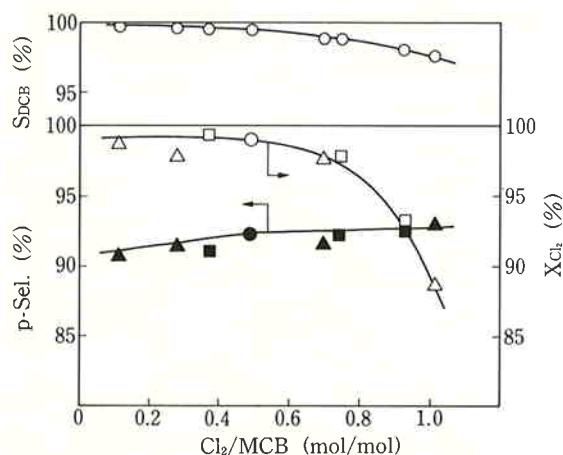


Fig. 8 Effect of Molar Ratio on Catalytic Activity and Selectivity.

Catalyst: K-O/E 5 g

Reaction Temperature: 200°C

GHSV: 430 hr⁻¹

△: Cl₂ const. (20.152 mmol/hr)

□: MCB const. (40.304 mmol/hr)

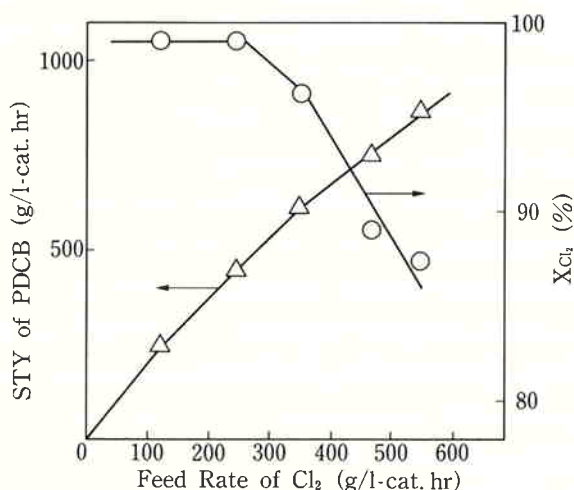


Fig. 9 Effect of Feed Rate of Cl₂ on Catalytic Activity (K-O/E).

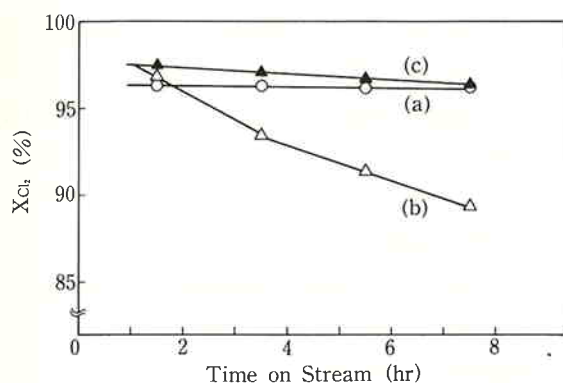
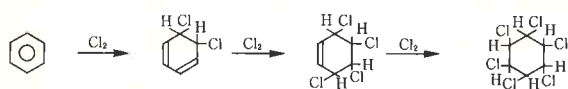


Fig. 10 Change in Conversion over K-O/E in Chlorination of (a) MCB, (b) Bz, (c) Bz by Separative Feed Method.
Catalyst: K-O/E 5 g
React. Temp.: 200°C

(b) に示す。なお、p-Sel. の経時的変化はほとんど観測されなかった。MCB の気相塩素化においては、ほとんど活性低下は観測されなかったのに対して、Bz の場合、大きな活性低下が観測された。この原因として、Bz の場合、①反応中、物質収支が小さいこと、②反応後の触媒は黒く着色し、空気焼成により再生されること、③無触媒反応で容易に塩素付加物が生成すること、④反応系にラジカル禁止剤である酸素やベンゾキノン添加すると、活性低下が抑制されること、⑤MCB においても、塩素付加物を添加すると活性低下が激しくなることから、Bz の気相塩素化反応では置換反応と同時にラジカル付加反応が起り易く、生成した塩素付加物が触媒層に蓄積し活性点を被毒すると考えられる。なお、塩素付加物は次のような逐次反応による混合物である。



そこで、MCB の塩素化反応においても、より詳細に生成物を分析したところ、同様な塩素付加物が微量ながら認められた。このことは、MCB の塩素化反応においても更に長い時間の経過において、活性が低下することを意味する。

これら塩素付加物は上の③のことから、触媒層より上部で生成していると考えられる。従って、塩素と Bz あるいは MCB を予め混合することなく触媒層に供給すれば、塩素付加物の生成は抑制されることが考えられる。そこで、Fig. 11 に示すような改良反応器により Bz の気相塩素化を行なった。その結果、Fig. 10(c) に示すように、活性低下は抑制され、気相塩素化の改良反応方法

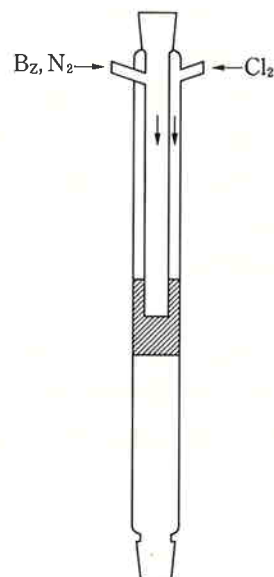


Fig. 11 Scheme of Improved Reactor.

を見出すに至った¹⁶⁾。

4. ま と め

各種ゼオライト触媒を用いて、芳香族炭化水素の気相塩素化反応を検討した結果、アルカリ金属型のゼオライトが高いパラ体選択性を示した。中でも、K型オフレタイト/エリオナイトは、パラ体選択性が極めて高いばかりでなく、活性および二置換体への選択率も高く、優れた気相塩素化触媒であることを見出した。

オフレタイト/エリオナイトにおいては、交換カチオン種のパラ体選択性に及ぼす影響が大きく、K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba 型が特に高いパラ体選択性を示した。これらが特異的に高いパラ体選択性を示すのは、酸性質の影響は無視できないが、オフレタイト/エリオナイト固有の細孔構造とカチオンとの組合せにより生じた反応場の形状選択性に起因すると推定した。

また、気相塩素化反応における活性低下の主因は、副生する塩素付加物による触媒被毒と考えられ、塩素と炭化水素を別々に触媒層に供給することにより、活性低下が抑制されることが確認された。

文 献

- 1) T. Huizinga, J. J. F. Scholten, Th. M. Wortel and H. van Bekkum: *Tetrahedron Letters*, 21, 3809, (1980)
- 2) 特開昭57-77631
- 3) 例えば、特開昭59-130227, 59-144722, 59-163329
- 4) N. Y. Chen and W. E. Garwood; *Catal. Rev.-Sci.*