オンでは、イオン半径が大の場合には反応系の比電導度が大であった。このことは、つぎのとおり考えられる。すなわち、極性溶媒中ではイオンはその溶媒分子によって溶媒和されており、したがってイオンの大きさは溶媒分子の溶媒和数（すなわち、イオンに配位したアルコール分子の数）を含めたイオンの有効半径によって決定されると考えられる。そしてイオンによって溶媒和する溶媒分子の数は、その分子の大きさやイオン種、そのイオン半径および荷電量によって影響をうけるが、同じ溶媒中では一般に荷電量が大になるほど溶媒和数が増大し、また等価イオン間ではイオン半径の小さいイオンほどイオン密度が大であるから溶媒和数が大となる。溶媒和数が大のイオンはその有効半径もまた大であるから等価イオン間では、反応系の比電導度は小さくなると考えられる。水溶液中におけるアルカリ金属の比電導度とイオン半径との関係においては、本報と同様の結果が認められている⁹⁾。

陰陽各イオンがアルコール分子によって溶媒和された状態はつぎのように表わすことができると考えられる¹⁰⁾。

K: 陽イオン, A: 陰イオン, n: 荷電数

9) 亀山直人, “電気化学の理論および応用, 上巻 I”, 丸善 (1963) p. 49.

10) たとえば, 石井義郎, 依田直也共訳, “ハイン有機化学の理論”, 丸善 (1961) p. 38.

すなわち、アルコールの水酸基の水素原子は陽イオンに対しては外側へ、陰イオンに対しては内側へ向けて並ぶから、本反応のように水素が発生する反応では [I] の方が有効であろうと考えられる。

ここで、本反応系において、アルコールと塩化アルミニウムだけでは、ジクロルアルミニウムアルコキシド ($\text{Al}(\text{O}\cdot\text{R})\text{Cl}_2$) が最終生成物であることが知られており¹¹⁾、アルミニウムアルコキシドの生成には脱塩化水素剤の存在が必要である¹²⁾。本反応ではアルミニウムがその役割をはたしているものと考えられる。

すなわち、

一方、反応系に添加されたイオンの周囲は [I] または [II] の状態で、アルコールの濃度が増大していると考えられる。

これらのことから、添加塩類によるアルミニウム溶解反応の促進効果の主要原因は、(1) 式において、溶媒和によってアルコールの濃度を増大させたイオンが塩化アルミニウム触媒に配位して、触媒周辺のアルコール濃度を増大させるような助触媒的作用によるものであると思われる。

本研究にさいし、実験の一部を援助された松田繁喜君に感謝します。

11) 作道栄一, 浅岡忠知, 岡部静映, 工化, 73, 315 (1970).

12) 木島一郎, 分島郁子, 工化, 70, 794 (1967).

1, 1, 2-三塩化エタンの選択的塩素化による 1, 1, 2, 2-四塩化エタンの製造^{*1, 1}

(昭和 45 年 3 月 14 日 受理)

鈴木 明^{*3}・岩田 浩道^{*4}・中村 寿太郎^{*5}

無水塩化アルミニウム触媒を用いて、1, 1, 2, 2-三塩化エタンを液相塩素化して、高選択率をもって、1, 1, 2, 2-四塩化エタンを得た。すなわち、 $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}_2$ が痕跡量になるまで塩素化を行ない、得られた組成は $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$ 92 mol%, $\text{CHCl}_2\cdot\text{CCl}_3$ 1.9 mol% および $\text{CCl}_3\cdot\text{CCl}_3$ 6.1 mol% である。

また、この反応について、速度論的解析を行ない、連続反応と回分反応の比較を行なった。その他、二、三の知見を得た。

1 緒 言

1, 1, 2, 2-四塩化エタンは金属洗浄剤トリクロルエチレンの製造中間体として重要なものである。この理由は異性体 1, 1, 1, 2-四塩化エタンからトリクロルエチレンを得るのが工業的に困難であることによる。すなわち、1, 1, 1, 2-四塩化エタンをアルカリで脱

塩酸する場合、1, 1, 2, 2-体より反応が遅い¹⁾。また、活性炭触媒を用いて熱分解を行なう場合には触媒寿命が短い欠点がある²⁾。

一般に、1, 1, 2, 2-四塩化エタンはアセチレンに 2 分子の塩素を付加させることによって工業的に製造されている。出発原料アセチレンを石油化学で安価に得られるエチレンに転換する目的で本研究を行なった。

1, 1, 2-三塩化エタンは 1, 2-二塩化エタンを光化学的に塩素化

*1 本報を「エチレンを原料とするトリクロルエチレンの工業的製造法に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 第 1 報, 鈴木, 岩田, 中村, 工化, 69, 1903 (1966).

第 2 報, 鈴木, 岩田, 佐久間, 工化, 70, 1044 (1967).

第 3 報, 鈴木, 恩田, 都丸, 工化, 70, 2400 (1967).

*3 Akira SUZUKI 関東電化工業株式会社中央研究所: 群馬県渋川市金井.

*4 Hiromichi IWATA 関東電化工業株式会社水島工場: 岡山県福田町松江.

*5 Jutaro NAKAMURA 関東電化工業株式会社渋川工場: 群馬県渋川市大崎.

1) 鈴木, 岩田, 中村, 工化, 69, 1903 (1966).

2) 鈴木, 岩田, 佐久間, 工化, 70, 1044 (1967).

するか、あるいは塩化ビニルに塩素を付加させることにより、容易に得ることができる。これらの原料はエチレンから合成されるものであり、本報においては無水塩化アルミニウムを触媒として、1,1,2-三塩化エタンを液相塩素化することによって、選択的に1,1,2,2-四塩化エタンを得る反応³⁾について検討を行なったので、ここに報告する。

2 実 験

2.1 試 料

1,1,2-三塩化エタンは無水硫酸ナトリウムで脱水してから、精密精留塔で精留し、ガスクロマトグラフィーで純品であることを確かめてから実験に供した。

無水塩化アルミニウムおよび無水塩化第二鉄は市販1級品をガラス製装置で昇華精製して用いた。

塩素ガスは市販ボンベ入りを使用した。

2.2 装 置

2.2.1 脱塩化水素反応 第1報¹⁾、2.2.3項記載の装置を用いた。

2.2.2 回分塩素化反応 気密かきまぜ機、塩素ガス送入口、水銀温度計および上部に還流凝縮器を付したガス排出口を設けた1lガラス製五つ口フラスコを反応器とした。塩素ガスはトリ・フラット型流量計で計量した。ガス排出口の先には塩化水素および未反応塩素ガスを別々に吸収する装置を設けた。なお、外部の光を遮へいする目的で装置全体を黒く塗った。

2.2.3 連続塩素化反応 回分反応器に、液注入口および底部に液抜き取り口を設けたものを反応器とした。液抜き取り口の先は反応器内の液が常に一定量を保つように、溢流装置になっており、溢流した液は、水でただちに不活性化されるようになっている。

2.3 操作および反応液の処理

2.3.1 脱塩化水素反応 第1報¹⁾、2.3.3項記載の方法で行なった。

2.3.2 回分塩素化反応 1,1,2-三塩化エタン 5 mol を反応器に入れ、約 90°C まで加熱する。ここで少量の塩素ガスを送入しつつ、さらに加熱する。所定温度より 3°C 低い温度に達したら、塩素ガスを増量し、触媒塩化アルミニウムを投入する。3 分以内に白煙が生じ、反応が開始する。発生ガスのようすを観察しながら常に未反応塩素が出るように塩素ガス量を調節する。必要に応じて、冷却もしくは加熱を行なって一定温度を保つ。所定時間毎に、反応液を抜き取り、かつ吸収装置を取りかえ、反応液組成はガスクロマトグラフィーで、発生塩化水素および未反応塩素量は常法に従って測定した。

2.3.3 連続塩素化反応 あらかじめ計算により予想される液組成を求め、1,1,2-三塩化エタンと、1,2,2-四塩化エタンの混合物を調製し、反応器に仕込む。約 90°C まで加熱し、ここで少量の塩素を送入しつつ、さらに加熱する。所定温度より 3°C 低い温度で塩素ガスを増量し、仕込液量に対応する触媒塩化アルミニウムを投入する。3 分以内に白煙が発生し、反応が開始する。つづいて三塩化エタンを所定速度で送入口に、送入口に定じた塩化アルミニウムを5分毎に投入する。発生ガスのようすを観察しながら、未反応塩素が充分に出るように塩素ガスを送入する。4 時間

同一条件で実験し、3 時間目から 4 時間目の間の原料送入速度および 4 時間目の流出液組成から結果を求めた。

2.3.4 その他 水分の分析はカールフィッシャー法で行なった。

3 結果と考察

3.1 1,1,2-三塩化エタンの脱塩化水素と触媒種類

無水塩化アルミニウムを触媒とする 1,1,2-三塩化エタンの塩素化反応は 1,1,2-三塩化エタンの選択的脱塩化水素¹⁾ および塩素付加反応から成るものと考えられる。

まず、脱塩化水素反応について触媒 AlCl_3 と FeCl_3 を比較した。反応の進行状況および生成物の比較を図1に示した。反応は塩化アルミニウムの方が速かに進行する。ここで興味あることは塩化アルミニウムの方がトランス体生成比が特に小さいことである。この理由は次のように考えると説明できる。1,1,2-三塩化エタンの三個の塩素原子がルイス酸によって同一方向に集められた [I] 型になっているとすれば、脱塩化水素して、シス体になる筈である。従って、塩化アルミニウムの場合 [I] 型の割合が特に多いのであろう。

図1 1,1,2-三塩化エタンの脱塩化水素
 $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}_2$ 668 g, 反応温度 100°C, 留出温度 40°C
 ○: AlCl_3 3.3 g 分解物組成 trans 体 10.3%
 △: FeCl_3 4.1 g 分解物組成 trans 体 15.5%
 cis 体 89.7% cis 体 84.4%

3.2 無水塩化アルミニウム触媒を用いる 1,1,2-三塩化エタンの塩素化生成物

塩化アルミニウム触媒を用いて、1,1,2-三塩化エタンを塩素化

3) A. Suzuki, J. Nakamura, A. Iwata, Brit. P., 1097055; Dec., 29, 1967, Fr. P., 1470943 (Jan. 16, 1967).

すると, 1,1,2,2-四塩化エタンになる。さらに, 塩素化すれば五塩化エタンを経て, 六塩化エタンにまで塩素化される筈である。1,1,2-三塩化エタンを塩素化した場合の生成物の変化を表1に示した。1,1,2-三塩化エタンは容易に1,1,2,2-四塩化エタンになるが五塩化エタンおよび六塩化エタンへはほとんど塩素化されない。

表 1 1,1,2-三塩化エタンの塩素化

CH ₂ Cl·CHCl ₂ 668 g, AlCl ₃ 1.3 g, 反応温度 110℃, 回分塩素化						
実験番号	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
反応時間 (min)	10	20	30	60	90	150
Cl ₂ 吹き込み速度 (ml/min)	3000	3000	3000	3000 →1500	3000 →1200	3000 →600
生成 HCl 量 (mol)	0.680	1.680	2.295	3.890	4.745	5.705
未反応 Cl ₂ 量 (mol)	0.140	0.300	0.535	1.030	1.185	1.705
Cl ₂ 反応率 (%)	83	85	81	79	80	77
生成物組成 (mol%)	CH ₂ Cl·CHCl ₂	86.7	67.6	55.9	25.3	12.1
	CHCl ₂ ·CHCl ₂	13.0	31.4	42.6	72.4	83.5
	CHCl ₂ ·CCl ₃	0.3	0.8	1.2	1.5	1.8
	CCl ₃ ·CCl ₃	0	0.2	0.3	0.8	2.6

3.3 1,1,2-三塩化エタンの塩素化反応速度

3.3.1 1,1,2-三塩化エタン濃度および触媒濃度と反応速度との関係 常法に従い反応速度を解析したところ, 1,1,2-三塩化エタンの消費速度は 1,1,2-三塩化エタン濃度および触媒塩化アルミニウム濃度に比例することを認めた。すなわち, 三塩化エタンモル分率 c , その初期モル分率 c_0 , 触媒 AlCl₃ 濃度 a (g/mol), 時間 t (hr) および反応速度定数 k (hr⁻¹·g⁻¹·mol) とすれば, $a = \text{const}$ において $\log c/c_0$ と t とは直線関係にあり (図2), $-dc/dt = k \cdot a \cdot c = k'c$ (ただし $k' = k'a$) を満足させている。しかも表2に示したように, k' と a とはほぼ比例関係にあり, 反応速度が触媒 AlCl₃ 濃度にも比例する。

図 2 1,1,2-三塩化エタンの塩素化反応速度 (1)

CH₂Cl·CHCl₂ 668 g, 反応温度 110℃, Cl₂ 反応率 70~80%, 回分塩素化
AlCl₃ ○: 1.3 g (0.26 g/mol) △: 0.2 g (0.14 g/mol)
●: 2.7 g (0.54 g/mol)

以上から, 本反応について考察する。1,1,2-三塩化エタンの AlCl₃ による脱塩化水素反応で 1,2-ジクロロエチレンが生成し, 1,1,2-三塩化エタンを AlCl₃ 存在下で塩素化すると, 1,1,2,2-四塩化エタンが生成すること, および 1,1,2-三塩化エタンの塩素化反応の速度が 1,1,2-三塩化エタンと AlCl₃ の濃度のそれぞれに比例することから, 本反応は次のように考える。

なお, AlCl₃ による 1,1,2-三塩化エタンの脱塩化水素反応は反応の進行につれて触媒活性が低下するので塩素化反応の速度と対比し得ないが, 触媒濃度が同じ程度では反応開始時にはほぼ同じ速度であり, 上記の推論を裏付けている。

表 2 触媒塩化アルミニウム濃度と速度定数 (温度 110℃)

AlCl ₃ 濃度 (a) (g/mol)	$k' (k \cdot a)$ (hr ⁻¹)	k (hr ⁻¹ ·g ⁻¹ ·mol)
0.14	0.558	3.98
0.26	1.440	5.54
0.54	2.640	3.98

3.3.2 反応温度と速度との関係 反応温度と速度の関係を図3および表3に示した。温度と速度定数との関係はアレニウスの関係を満足し, それより求めた活性化エネルギーは 24.1 kcal/mol であった。なお生成物組成に対して温度の影響は認められない。

表 3 反応温度と速度定数 (k') (AlCl₃=0.26 g/mol)

反応温度 (℃)	90	100	110	120
k' (hr ⁻¹)	0.25	0.65	1.440	3.30

図 3 1,1,2-三塩化エタンの塩素化反応速度 (2)

CH₂Cl·CHCl₂ 668 g, AlCl₃ 1.3 g, Cl₂ 反応率 70~80%, 回分塩素化
○: 110℃, △: 90℃, ●: 100℃, □: 120℃

3.4 触媒活性

3.4.1 過剰塩素量の効果 塩化アルミニウム触媒を用いて, 1,1,2-三塩化エタンを脱塩化水素すると, 触媒の活性は反応の進行につれて低下し, 遂には反応は停止してしまうが, 塩素を充分入れて塩素化した場合, 活性の低下は認められない。この塩素化反応の際の塩素量と触媒活性との関係を検討した。結果を表4に

表 4 塩素化反応における触媒活性と塩素量との関係

CH ₂ Cl·CHCl ₂ 668 g, AlCl ₃ 1.3 g, 反応温度 110℃, 回分反応				
	2-6	4-1	4-2	4-3
Cl ₂ 吹き込み速度 (ml/min)	3,000~600	2,200~200	2,000~200	なし
Cl ₂ 反応率 (%)	77	100	100	—
HCl 生成量 (mol)	5.5	4.7	3.1	1.6
反応停止時間 (min)	150	150	60	30
活性低下の有無	なし	有り	有り	有り
希塩酸で洗浄した後の反応液の色	橙色	黒色	黒色	黒色
希塩酸で洗浄した後の油相の分離	良好	やや不良	不良	不良

示した。塩素反応率 95% では触媒の活性低下は認められないが、塩素反応率 100% すなわち未反応塩素が出ない状態では活性が低下する。また反応液を希塩酸で洗浄した後の油相の色および水相との分離状況に差が認められ、塩素不足の状態では液が黒色となり、分離も悪い。これは塩素不足の状態では高分子の不飽和化合物の生成を示唆するものである。

3・4・2 水分の影響 触媒活性は注水によって完全に停止する。微量の水分の存在に対しては過剰の触媒を用いることにより進行する。水分の量と不活性化する触媒量との関係を表 5 に示した。

表 5 水分で不活性化する触媒量
CH₂Cl・CHCl₂ 668 g, 反応温度 110℃, Cl₂ 反応率 80%, 回分反応

	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	4-9
AlCl ₃ (g)	2.7	2.7	2.7	2.7	5.4	5.4
CH ₂ Cl・CHCl ₂ 中の AlCl ₃ 濃度(wt%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.8
CH ₂ Cl・CHCl ₂ 中の H ₂ O 濃度(wt%)	0	0.02	0.04	0.06	0.04	0.08
速度定数 k (hr ⁻¹)	2.64	2.01	1.27	0.61	4.14	2.73
k 値から計算した実効 AlCl ₃ 濃度(wt%)	0.4	0.3	0.2	0.1	0.6	0.4
不活性化した AlCl ₃ 濃度 (wt%)	0	0.1	0.2	0.3	0.2	0.4

水分の量と不活性化した塩化アルミニウム量との関係から、H₂O 1.5 mol が AlCl₃ 1 mol を不活性化する。

3・5 連続塩素化反応

槽型反応器を用いる連続反応においては反応器内は完全混合である。反応器の実容積（液相部分）を三塩化エタン～四塩化エタン混合物の mol 数で表示し、 M mol 入りとする。三塩化エタン供給速度を F mol/hr, 反応液中の三塩化エタンの mol 分率を c とし、原料液と生成液の比重を等しいと仮定すると、連続反応に

図 4 連続反応における供給速度と組成との関係
反応温度: 110℃, AlCl₃: 0.2 wt%, Cl₂ 反応率: 70~80%,
反応器実容積: 5.0 mol 入り
○: 実験値 実線は計算値

おける原料供給速度と組成との間には次の関係がある。

$$\frac{1-c}{c} = k' \frac{M}{F}$$

回分塩素化と連続塩素化を同一条件で行ない、回分反応から求めた k' を用いて、上式に代入して求めた組成と実際の連続反応で得られる組成とを比較し、良い一致を得た（図 4）。

終りに、本研究の発表を許可された関東電化工業株式会社に深く感謝します。

アルカリ金属ゼオライト触媒によるアニソールのメチル基移動反応^{*1,2}

(昭和 45 年 12 月 19 日 受理)

川上 重信・高梨 茂敏・藤井 修治^{*3}

アルカリ金属ゼオライト触媒, LiY, NaY, KY および RbY によるアニソールのメチル基移動反応について、流通法により 325~450℃ の温度範囲で検討した。これらの触媒の活性の順序は LiY>NaY>KY>RbY であった。

アニソール転化速度はアニソールに関して 0 次であり、さらに反応生成物であるフェノール、クレゾールおよびメチルアニソールの生成速度もいずれもアニソールに関して 0 次であった。

全反応（アニソールの転化速度）の活性化エネルギーは LiY, NaY, KY および RbY いずれの触媒においても 25~26 kcal/mol でほぼ等しく、またその頻度因子とゼオライト中の金属陽イオンのイオン半径との間には直線関係が認められ、イオン半径が小さくなるほど頻度因子は増加した。

1 緒 言

合成ゼオライトは固体酸触媒として優れた性質を有することが認められ、これを触媒に用いたいろいろの反応が行なわれ、またその活性点の本質についても多くの研究が行なわれている¹⁾。触媒として一般に用いられているゼオライトは、市販のゼオライト

のナトリウムイオンを脱イオンしたり、2 価あるいは 3 価の陽イオン交換したものである。ナトリウムイオンを含む市販のゼオライトならびにこれを他のアルカリ金属イオンでイオン交換したものは固体酸の性質をほとんど持たず、その触媒活性もきわめて低く、固体酸触媒で起こる典型的な反応であるクメンの接触分解に対してほとんど活性を示さない²⁾。

アニソールのメチル基移動反応³⁾ はアルコールの脱水反応⁴⁾ な

*1 この報文を「アルカリ金属ゼオライト触媒の活性点に関する研究（第 2 報）」とする。

*2 前報（第 1 報）、川上重信、藤井修治、工化、73、2180（1970）。

*3 Shigenobu KAWAKAMI, Shigetoshi TAKANASHI, Shûya FUJII 早稲田大学理工学部応用化学科：東京都新宿区西大久保 4 丁目。

1) J. W. Ward, *J. Catal.*, 9, 225 (1967). その他

2) J. T. Richardson, *J. Catal.*, 9, 182 (1967).

3) P. B. Venuto, L. A. Hamilton, P. S. Landis, J. J. Wise, *J. Catal.*, 5, 81 (1966).

4) P. B. Venuto, P. S. Landis, "Advances in Catalysis 18", Academic Press, New York (1968) p. 305.