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.

とともにアルカリ金属ゼオライト触媒が活性を有するかず少ない反応の一つである。著者らはアニソールの反応がアルカリ金属ゼオライトで起こることに興味を持ち、前報においては NaY と CaY, ReY との間の触媒活性の違いを反応温度およびイオン交換率などの点から詳細に検討し、さらに NaY による反応の速度論的な取り扱いを行なった。本報では NaY 以外のアルカリ金属ゼオライト触媒 LiY, KY および RbY を用いてこの反応を行ない、その速度論的な取り扱いを試み、NaY の結果と合わせて報告する。さらに、これらの触媒の活性点についても検討を加えた。

2 実験方法

2.1 実験装置および操作法

実験装置その操作法および反応生成物の分析法は前報^{*2}に準じた。反応条件は、反応温度 325~425°C、液空間速度 1.0~4.0 hr⁻¹、アニソール分圧 0.2~1.0 atm とした。なお反応は窒素気流中で行ない、アニソール分圧は窒素とアニソールとの比を変えることにより調節した。

2.2 触媒および試料

反応に使用したゼオライト触媒は NaY, LiY, KY および RbY である。NaY は市販の UCC 製モレキュラーシーブ SK-40 をそのまま使用し、LiY および KY は NaY を 5 mol/l の交換金属の硝酸塩水溶液中で 2 週間イオン交換して調製し、また RbY は 0.1 mol/l の塩化ルビジウム水溶液中で 3 回 (1 回の交換に要する時間は 1 週間) イオン交換して調製したものである。イオン交換率^{*4}は、イオン交換前後の水溶液中のナトリウムの量を蛍光光度計にて測定することにより求めた。このようにして得られた LiY, KY および RbY のイオン交換率はそれぞれ 99%, 96%, 98% であった。触媒^{*5}はイオン交換後、蒸留水で金属イオンが検出されなくなるまで洗浄し、120°C で 24 時間乾燥し、成型後 8~14 メッシュの粒度にととのえて反応に使用した。

アニソールは市販 1 級品を蒸留 (152~154°C 留分) したのち反応に使用した。

3 実験結果ならびに考察

LiY, KY および RbY を用いたアニソールのメチル基移動反応においては、前報で NaY について述べたとおり、フェノール、クレゾールおよびメチルアニソールが得られるが、これらの生成物はアニソールの脱メチル異性化、および不均化反応の結果生じたものと考えられる。また本反応は比較的広い温度範囲において触媒の活性低下および炭素の析出はほとんど認められず、したがってこのようなアルカリ金属ゼオライトにおいては触媒活性は定常状態にあるものと思われ、反応の速度論的な取り扱いが可能と考えられる。

3.1 反応の検討

LiY, KY および RbY を用いた場合、反応温度によるアニソール転化率の変化を前報で述べた NaY の結果と合わせて図 1 に示す。これによれば、同一の反応温度におけるアニソール転化率は LiY > NaY > KY > RbY の順序で減少している。またアニソール転化率は LiY, KY および RbY いずれの触媒においても

NaY と同様に反応温度とともに急激に増加する傾向を示し、アニソール転化率と反応温度との関係は、LiY は NaY のそれを低温側に、KY および RbY は NaY のそれを高温側に平行に移動したものとよく一致している。

フェノール生成率の反応温度による変化を図 2 に示す。フェノール生成率は LiY, KY および RbY においても前報で述べた NaY の場合と同様に反応温度とともに増加し、しかも増加の傾向はいずれの触媒においてもきわめて類似している。

クレゾール生成率は同一の反応温度においては LiY > NaY > KY > RbY の順序で減少するが、この生成率の反応温度による変化は、いずれの触媒の場合も同一の傾向を示す。一方、メチルア

図 1 アルカリ金属ゼオライトによるアニソール転化率の反応温度による変化

液空間速度: 1.0 hr⁻¹ 流通時間: 20 min
●: LiY, ◐: NaY, ●: KY, ○: RbY

図 2 アルカリ金属ゼオライトによるフェノール生成率の反応温度による変化

液空間速度: 1.0 hr⁻¹ 流通時間: 20 min
●: LiY, ◐: NaY, ●: KY, ○: RbY

*4 $\text{Me}^{n+}/\{1/n \cdot \text{Na}^+ + \text{Me}^{n+}\} \times 100$

*5 no binder

ニソール生成率は各反応温度において LiY, NaY, KY および RbY いずれの触媒でもほぼ等しく、触媒による相違はあまり認められず、反応温度とともに増加し、425°C 付近で最高生成率に達したのち減少する。

3.2 反応次数の決定

前報^{*2}において、Time Factor W/F^{*6} とアニソール転化率 x との関係より NaY によるアニソールのメチル基移動反応は 0 次反応であると結論したが、今回は LiY, KY および RbY を用いて W/F と x との関係を求め、NaY の結果と合わせて図 3 に示す。この図によれば LiY, KY および RbY いずれの触媒においても NaY と同様に W/F と x との関係は原点を通る直線となる。したがって、これらのアルカリ金属ゼオライト触媒によるアニソールの反応は 0 次反応と考えられる。また LiY, NaY, KY および RbY を用いた場合、アニソール分圧とアニソール転化初速度との関係を求めると図 4 のようになる。この図より、いずれの触媒においてもアニソール転化初速度はアニソール分圧に無関係に一定であることがわかり、この関係は本反応速度がアニソールに関して 0 次であることを示すものである。以上のとおり Time Factor を変えた実験からもまたアニソール分圧を変えた実験からも、アルカリ金属ゼオライト触媒によるアニソールの転化速度はアニソールに関して 0 次である。またアニソール転化速度の順序は $\text{LiY} > \text{NaY} > \text{KY} > \text{RbY}$ であり、この順序はアルカリ金属ゼオライトによる n -ブタノールの脱水反応⁵⁾ の順序と一致しており、さらにゼオライト中の金属陽イオンとアルミニウム四面体とがつくる静電場の強さの順序とも一致しており、興味がある。

図 3 アルカリ金属ゼオライトによるアニソールの反応の 0 次プロット

反応温度：375°C 流通時間：20 min
●：LiY ○：NaY ●：KY ○：RbY

一方、LiY を用いて 375°C で反応を行なった場合、アニソール分圧とフェノール、クレゾールおよびメチルアニソールの生成初速度との関係を図 5 に示す。これによれば、各生成初速度もアニソールの転化速度と同様にアニソールに関して 0 次である。また NaY, KY および RbY についてもまったく同じ結果が得られた。

図 4 アニソール転化初速度とアニソール分圧との関係

反応温度：375°C 流通時間：20 min

●：LiY ○：NaY ●：KY ○：RbY

図 5 反応生成物の生成初速度とアニソール分圧との関係

触媒：LiY, 反応温度 375°C, 流通時間 20 min

●：フェノール, ●：メチルアニソール, ○：クレゾール

このように、アニソール転化速度およびフェノール、クレゾール、メチルアニソール各生成速度がいずれもアニソールに関して 0 次となることに対しては次のように考えられる。すなわち、アニソールは触媒の全表面に吸着され（被覆率 $\theta=1$ ）、反応温度が一定であるならばそれらのうち一定量だけが反応してフェノールおよびクレゾールになり、これらの生成速度はアニソールに関して 0 次となる。またメチルアニソールは触媒に吸着されたアニソール間の不均化反応により生成するものと考えられ、非吸着アニソールは反応にまったく関与しないため、メチルアニソール生成速度もアニソールに関して 0 次になるものと考えられる。

3.3 活性化エネルギーならびに頻度因子

上述のように、アニソールの転化速度はアニソールに関して 0 次であり、Time Factor とアニソール転化率との関係を示す図 3 の直線の傾きはその反応温度における反応速度定数を表わす。この方法より算出した LiY, KY および RbY によるアニソールの転化速度定数を前報^{*2}にて述べた NaY の結果と合わせて表 1 に示した。図 6 は LiY, KY および RbY によるアニソール

表 1 各触媒によるアニソールの転化速度定数の値

反応温度 (°C)	325	350	375	400	425
速度定数 (mol/sec.g-cat)					
LiY	2.41×10^{-7}	6.21×10^{-7}	1.18×10^{-6}	2.80×10^{-6}	5.15×10^{-6}
NaY	1.91 "	4.33 "	8.97×10^{-7}	2.17 "	4.13 "
KY	1.40 "	3.28 "	6.41 "	1.43 "	2.47 "
RbY		2.46 "	5.30 "	1.20 "	2.00 "

*6 W ：触媒重量 (g), F ：アニソール送入速度 (mol/sec)

5) P. N. Galich, I. T. Golubchenko, V. S. Guttyrya, I. E. Neimark, *Chem. Abstr.*, 64, 12571 (1966).

表 2 アニソール転化反応の活性化エネルギー
および頻度因子

触媒	LiY	NaY	KY	RbY
活性化エネルギー(kcal/mol)	25.9	25.8	24.8	25.3
頻度因子 (mol/sec·g-cat)	7.11×10^2	4.75×10^2	1.59×10^2	6.35×10
イオン半径(Å)	0.6	0.95	1.33	1.48
静電場(V/Å)	2.1	1.3	1.0	0.8

図 6 アルカリ金属ゼオライト触媒によるアニソールの反応の Arrhenius プロット

●: LiY ○: KY ○: RbY

の転化速度定数の Arrhenius プロットであるが、前報の NaY の場合と同様に、よい直線性を有している。これより算出された LiY, NaY, KY および RbY によるアニソール転化反応の活性化エネルギーならびに頻度因子を表 2 に示した。また表 2 中に参考のため Ward⁷⁾ の報文より引用したゼオライト中の陽イオンのイオン半径ならびに陽イオンとアルミニウム四面体とがつくる静電場の強さの値を示した。この表より明らかとなり、本反応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 でほぼ等しい。一方、頻度因子の値は LiY, NaY, KY, RbY の順序で減少しており、これはゼオライトの静電場の強さの順と一致している。また表 2 の頻度因子とゼオライト陽イオン半径との関係を図に示すと図 7 のような直線関係が成立し、イオン半径が小さくなるほど頻度因子は増加する傾向が認められた。

本実験より得られた活性化エネルギーならびに頻度因子から推論すると、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はいずれの触媒においても同一の活性点で起こっており、しかも活性点はゼオライト中の金属陽イオンと密接な関係があるものと考えられる。

ところで金属陽イオンと関連したゼオライトの活性点としては次の二つの説が提案されている。第一はゼオライト中の陽イオンとアルミニウム四面体との作用により生ずる静電場によりゼオライト構造中の水分子が分極されてブレンシュテッド酸点が形成され、これが反応の活性点になるという説である。第二は Rabo⁸⁾

図 7 頻度因子とゼオライト陽イオンのイオン半径との関係

らによって称えられた静電場説、すなわちゼオライト中の金属陽イオンとアルミニウム四面体によって生ずる静電場自身が分子を活性化するという説である。前者の説は 2 価, 3 価金属ゼオライトにおいてはゼオライト上のプロトンの存在を示唆する OH の赤外吸収スペクトルが多くの研究者^{7,9,10)} により確認されていることなどにより、近年定説化されつつある。しかしながら、アルカリ金属ゼオライトにおいては静電場が弱いためブレンシュテッド酸は生成せず、またプロトンの存在を示す OH の赤外吸収スペクトルも測定されていない。

上記のことがらから考えるとアニソールのメチル基移動反応に対するアルカリ金属ゼオライト触媒の活性点としては、ブレンシュテッド酸点よりもむしろ静電場が妥当と考えられる。すなわちアニソールにおいては酸素原子とメチル基炭素間の解離エネルギーが小さいので、アルカリ金属ゼオライトの弱い静電場でもアニソールを解離することができるものと考えられる。またアルカリ金属ゼオライトが活性を有する反応としては本反応以外にアルコール脱水反応⁴⁾、Cannizzaro 反応¹¹⁾、エポキシドの異性化反応¹²⁾、メルカプタンの脱硫化水素反応¹³⁾ および Beckmann 転位¹⁴⁾ などが知られているが、これらの反応に共通な点は反応物質がヘテロ原子を含むということである。したがってアニソールの反応を初めとするこれらのアルカリ金属ゼオライトによる反応は、おそらく上述の静電場とヘテロ原子との間の何らかの作用により起こるものではないかと考えられる。

4 結 論

アルカリ金属ゼオライト触媒 LiY, KY および RbY を用いて流通法によりアニソールのメチル基移動反応を行ない次の結果が得られた。

アニソール転化率、フェノールおよびクレゾール生成率は反応

- 8) J. A. Rabo, C. L. Angell, P. H. Kasai, V. Schomaker, *Disc. Faraday Soc.*, **41**, 328 (1966).
- 9) J. W. Ward, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4211 (1968).
- 10) C. L. Angell, P. C. Schaffer, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3463 (1965).
- 11) P. B. Venuto, P. S. Landis, "Advances in Catalysis 18", Academic Press, New York (1968) p. 341.
- 12) *ibid.*, p. 351.
- 13) P. S. Landis, U. S. P., 3254131.
- 14) P. B. Venuto, P. S. Landis, *J. Catal.*, **6**, 245 (1966).

7) J. W. Ward, *J. Catal.*, **10**, 34 (1968).

温度とともに急激に増加し、しかも増加の傾向は LiY, KY および RbY いずれの触媒においても前報における NaY の結果と同じであった。

上記いずれの触媒においても、アニソール転化速度はアニソールに関して 0 次であり、また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アニソール転化速度と同様にアニソールに関して 0 次であった。

全反応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、また頻

度因子は LiY, NaY, KY, RbY の順に 7.11×10^2 , 4.75×10^2 , 1.59×10^2 , 6.35×10 であった。また頻度因子の値とゼオライト中の陽イオンのイオン半径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。

以上の結果およびゼオライト触媒の活性点に関する知見を総合すると、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は、ゼオライト中の陽イオンとアルミニウム四面体との間に生ずる静電場の作用により起こるのではないかと考えられる。

三フッ化ホウ素-重水錯体を触媒とするベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応^{*1,2}

(昭和 45 年 10 月 26 日 受理)

長谷川英司・米田徳彦・青村和夫・大塚 博^{*3}

BF₃-H₂O 錯体触媒によるベンゼンのプロピル化の反応機構の提案を目的として、BF₃-D₂O 錯体を触媒としてアルキル化反応を行なった。生成物（イソプロピルベンゼン）の構造解析の結果、反応初期には主生成物として、分子量 121 の なる構造のものの生成が認められ、また、反応進行により、BF₃-D₂O 錯体は BF₃-H₂O 錯体に徐々に変化していた。これらのことから本アルキル化反応の経路を次のように考えた。

つまり、錯体とプロピレンからなる中間体 [I] が生成し、これがベンゼン核への攻撃試薬となる。しかし、この一部はより安定なエステル類似物質 (ex.) となる。この物質の蓄積は本錯体触媒の活性劣化の原因となる。

BF₃-H₂O 錯体を触媒とするアルキル化反応においても、同様に錯体とプロピレンとからなる 型の中間体が生成し、これがベンゼンへのアルキル化剤として作用することを推定した。

1 緒 言

BF₃-H₂O 錯体は強力なプロトン酸であってアルキル化反応、異性化反応、重合反応などにおいて、強力な触媒作用を示し、また、副反応も比較的すくなく、すぐれた触媒である¹⁻³⁾。しかし、この触媒に関する基礎的な研究はきわめて少ない。

著者らは先に BF₃-H₂O 錯体を触媒としてベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応を行ない、触媒活性の持続性、活性劣化した触媒の構造および反応機構などについて研究してきた。とくに、アルキル化反応では触媒とプロピレンとの相互作用によって生成する R³...Cat^{δ-} なる中間体を経て反応が進行し、この中間体の分極がきわめて小さくなったものは、いわゆるエステル類似物質であり、この物質の蓄積が活性低下の主な原因であると考え

*1 この報文を「芳香族炭化水素のアルキル化反応における BF₃ 系錯体触媒に関する研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報), 長谷川英司, 米田徳彦, 青村和夫, 大塚博, 工化, 73, 1124 (1970)。

*3 Eishi HASEGAWA, Norihiko YONEDA, Kazuo AOMURA, Hiroshi OHTSUKA 北海道大学工学部: 札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) A. V. Topchiev et al., "Boron Fluoride and its Compounds as Catalyst in Organic Chemistry" Pergamon Press., New York. (1959).

2) A. V. Topchiev et al., "Alkylation with Olefins" Elsevier Pub. Co., New York (1964).

3) 青村和夫, 米田徳彦, 石油と石油化学, (2), 34 (1967)。