(昭和36年3月18日受理)

1,1,2,2-テトラクロロエタンよりパークロル エチレンの直接合成法に関する研究 (第3報)

1,1,2,2-テトラクロロエタンと塩素の気相接触反応

今 村 寿 一*・太 田 暢 人*

One Step Synthesis of Perchloroethylene from
1,1,2,2-Tetrachloroethane. III

Vapor Phase Catalytic Reaction of 1,1,2,2-Tetrachloroethane and Chlorine

Juichi IMAMURA Nobuto OHTA

The vapor phase catalytic reaction of 1,1,2,2-tetrachloroethane (1) and chlorine for a direct synthesis of perchloroethylene (2) has been investigated. Also, expectable reactions of vapor phase catalytic dehydrochlorination reaction of (1) and pentachloroethane (3), and vapor phase catalytic chlorination of trichloroethylene (4) during the process of above reaction have been investigated. Discussion on the mechanism of this reaction as well as the consideration were made on the relation between the surface area of catalyst and the activity of catalyst.

Activated carbon showed strong catalytic activity for both of dehydrochlorination and chlorine additive reactions. The dehydrochlorinating activity of activated carbon showed considerable differences by the kinds of activated carbon. In the preparation of activated carbon from the same raw material, the higher the steam activation temperature the larger was the surface area within our experimental range; it was also accompanied with higher dehydrochlorinating activity and higher stability in activity. However, there was no great change in chlorine addition activity by the difference in kinds of activated carbon.

The catalytic reaction over activated carbon was proceeded in the direction of (1)→(4)→(3)→(2) in the same way as in the case of thermal chlorination. The optimum temperature for formation of (2) was 400~425°C and there was no side reaction to give other than C_2 -compound.

Addition of 10% $BaCl_2$ or KCl to the activated carbon gave no great change in catalytic activity but an addition of 10% $CuCl_2$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ or $HgCl_2$ caused lowering of dehydrochlorinating activity and accompanied with renewed strong substituted chlorinating activity.

* 東京工業試験所 (東京都渋谷区本町)

I. 緒 言

第1¹⁾, 2報²⁾においてはテトラクロロエタン*と塩素の熱反応によるパークロロエチレンの生成行程について記したが, 本報ではテトラクロロエタンと塩素の気相反応に対する触媒——主として活性炭触媒——の影響を検討した結果について報告する。なおテトラクロロエタンの気相接触塩素化についてはPBレポート³⁾に触媒として活性炭が有効なことが示されているが詳細は不明である。

II. 実験方法

1. 原 料

第1, 2報と同じものを使用した。

2. 実験装置および実験方法

第1報の装置を使用し, 反応部に触媒を充填した。なお反応温度 300°C 以下においては, 無触媒では反応はほとんど起らないので内管(第1報図1のⅡ管)を使用せずに反応を行った。実験方法は第1報と全く同じである。

3. 分析法

第1報参照

III. 実験結果および考察

1. 市販活性炭の脱塩化水素活性 テトラクロロエタンと塩素の反応が触媒存在下においても, 無触媒の場合と同様な反応経路で進行するものと仮定すると, 触媒に要求される性質としてテトラクロロエタンおよびペンタクロロエタンの脱塩化水素活性と, トリクロロエチレンの付加塩素化活性があげられる。そこでまず市販活性炭の脱塩化水素活性について検討した。実験結果は表1の通りである。なおテトラクロロエタンおよびペンタクロロエタンの脱塩化水素反応の触媒として活性炭が有効なことはPBレポート³⁾および2, 3の特許⁴⁾に示されている。

* 以下1,1,2,2-テトラクロロエタンをテトラクロロエタンと略記する。

表1 市販活性炭を触媒としたテトラクロロエタンの脱塩化水素反応

活 性 炭 の 種 類 (重量g)	反応温度 (°C)	CHCl ₂ -CHCl ₂ 滴下速度 (mol/hr)	接 触 時 間 (sec)		CHCl ₂ -CHCl ₂ 生成率 (mol %)	脱HCl率 (mol %)
			T	T'		
な し	250	0.1	8.3	8.3	1.3	1.3
エドコール C* ¹⁾ (6.4)	300	0.1	5.1	3.8	100.0	96.4
" " (")	250	0.2	2.9	2.2	88.0	87.1
" " (")	200	0.2	4.2	3.9	19.8	20.3
加藤化学製品* ²⁾ (5.2)	250	0.2	3.4	2.9	43.5	44.5
ツルミコール* ²⁾ (5.0)	250	0.2	2.8	2.15	95.5	93.6
" " (")	200	0.2	4.0	3.6	28.5	30.2
大日本活性炭—破砕炭* ¹⁾ (4.6)	250	0.2	2.95	2.3	83.3	84.1
" " (")	200	0.2	4.3	3.95	17.0	16.9
大日本活性炭—M4A'* ³⁾ (3.6)	250	0.2	3.4	2.9	42.8	44.1
" —M4AB* ³⁾ (4.4)	250	0.2	3.35	2.8	48.6	50.2
" —M4B* ³⁾ (4.2)	250	0.2	3.5	3.0	40.8	40.0

(註1) 触媒は常に 10cc 使用し, また無触媒反応の実験は清浄な反応管を使用し反応空間を 10cc とした。
(註2) 実験に使用した活性炭はいずれも手持品で製造年度は不明であるが, いずれも昭和30年以前の製品である。各社の最近の製品の性能とは無関係であることを特にこわつておく。

(註3) 活性炭はいずれも 2×2 mm 以下にして用いた。すなわち, *1 のものは 10~20 メツシの破砕炭, *2 のものは 2×2 mm の円筒形造粒炭なのでこれらはそのまま使用した。*3 は 4×4 mm の円筒形造粒炭なのでこれは 8~10 メツシに破砕して使用した。

(註4) T, T' は第1報表1の(註3)に準じて求めた。ただし反応空間としては触媒層の全容積(10cc)を用いた。

(註5) 300°C 以下の接触分解では全く副反応が認められなかつたのでトリクロロエチレン生成率は生成液の比重より求めた。

表1から活性炭は強力な脱塩化水素触媒であるが, その活性は活性炭の種類により大きく変動することが認められた。そこでこの点を考察するため若干の実験を行なった。

2. 活性炭触媒の賦活温度と脱塩化水素活性, 表面積などとの関係 自製の活性炭3種および市販品のうち, 特に脱塩化水素活性の高かったツルミコール(A), および活性の低かった大日本活性炭-M4A'(B)**の5者につき活性炭の脱塩化水素活性とその他の性質の関係を検討した。

活性炭の製法および性質を表2に, 脱塩化水素実験結果を表3に示す。

表3から活性炭を塩素処理すると脱塩化水素活性が低下することが認められるが, その度合は触媒の種類によってかなり異なるし, 脱塩化水素反応により活性の低下する速度も活性炭によりかなり差があることがわかる。また活性炭の塩素処理時における塩化水素生成量(P)も未使用の触媒と反応に使用した後の触媒とではかなり差がある。すなわち表4の通りである。

表2~4から活性炭触媒の脱塩化水素活性と他の性質との関係につき検討し次の結果を得た。

** M4A'に相当すると称する最近の製品は脱塩化水素活性ははるかに高くなっている。

表2 活性炭触媒の製法と性質

活性炭 の種類	製 法*1		嵩比重 (g/cc)	BET 法 による表 面積 (m ² /g)	塩素処理時に生成するHCl量*2(P) (mol×10 ³ /g)			
	賦活温度 (°C)	収 率 (wt%)			反 応 前		反 応 後	
					P ₁	P ₁ '	P ₂	P ₂ '
No. 1	600	78.3	0.32	498	6.256	3.03	4.841	2.07
No. 2	750	53.8	0.22	684	6.918	5.10	5.550	3.69
No. 3	900	18.8	0.17	1,343	5.070	3.73	4.559	2.89
A*3			0.50	1,258	3.666	2.85	3.938	2.64
B*3			0.36	1,052	2.414	1.57	2.113	1.375

*1 No. 1~3 の活性炭は熱塩酸で十分洗浄した4~6メツシの松炭を原料とし、所定温度に保ちながら1g/g木炭/hrの速度で3hr間水蒸気を通して賦活した(この速度で水蒸気を通すと、最も水性ガス反応が活発になる900°Cの場合でも少量の未反応水蒸気が残存した)。生成した活性炭は8~10メツシに破碎して触媒とした。

*2 斎藤、太田⁶⁾によると活性炭触媒の塩素化活性は、触媒の塩素処理により生成する塩化水素の量および生成速度と密接な関係がある場合がある。そこでこの反応についてもこの関係を調べて見た。表2の触媒は反応温度250°C、塩素流速約5l/hrで塩素処理するといずれも塩素処理開始後5~10minで大部分のHClが生成した。

未使用の触媒について上に記した条件で2hr塩素処理して得られたHCl量をP₁に、この場合始めの5minに得られたHCl量をP₁'に示した。同様にしてテトラクロルエタン脱塩化水素反応(反応温度250°C、テトラクロルエタン滴下速度0.2mol/hr)を2hr行なわせた後の触媒について得られた量がP₂、P₂'である。

*3 表1の場合と同じ大きさのものを使用した。

表3 活性炭触媒による脱塩化水素反応

I. 未使用の触媒によるCHCl ₃ ・CHCl ₂ の脱塩化水素反応						
活性炭の種類	接触時間(sec)		CHCl=CCl ₂ (IVではCCl ₃ = CCl ₂)生成率 (mol%)	脱HCl率 (mol%)	触媒1g当 り生成率 (mol%/g)	活 性 Q
	T	T'				
No. 1	3.99	3.82	9.6	9.6	3.0	2.29
No. 2	3.50	3.03	36.8	37.7	16.8	14.89
No. 3	2.93	2.24	86.0	87.7	51.1	51.5
A	2.86	2.17	91.5	93.1	18.6	18.75
B	3.43	2.91	43.1	44.0	12.2	11.0
II. 塩素処理後 [*] の触媒によるCHCl ₃ ・CHCl ₂ の脱塩化水素反応						
No. 1	4.17	4.17	0.4	0.7	0.1	0.07
No. 2	3.75	3.44	19.2	19.2	8.7	7.38
No. 3	3.21	2.63	57.8	59.3	34.1	32.7
A	2.95	2.28	83.8	84.7	16.8	16.9
B	3.75	3.41	22.1	22.3	6.1	5.07
III. IIに使用した触媒によるCHCl ₃ ・CHCl ₂ の脱塩化水素反応						
No. 2	3.98	3.81	9.0	9.2	4.1	3.25
No. 3	3.30	2.76	48.5	48.6	28.6	26.7
A	2.97	2.30	81.6	82.0	16.4	16.45
B	3.99	3.82	9.0	9.0	2.5	1.98
IV. IIIに使用した触媒によるCHCl ₃ ・CCl ₃ の脱塩化水素反応						
No. 2	3.89	3.67	12.8	13.9	5.9	4.83
No. 3	2.95	2.28	83.0	82.7	48.8	49.7
A	2.90	2.22	88.7	88.6	17.8	17.96
B	3.64	3.20	31.3	31.1	8.7	7.32

(註1) I~IVの実験はいずれも下の条件で行なつた。

反応温度: 250°C, 原料滴下速度: 0.2 mol/hr, 反応時間: 2hr, 触媒使用量: 10cc

(註2) I, II, IIIにおけるCHCl=CCl₂, IVにおけるCCl₃=CCl₂の生成率は蒸留法により求めた。

(註3) Qはこの脱塩化水素反応を1次反応と仮定し、また反応はpiston flow型で進むと仮定して単位接触時間(3sec)当りの触媒1g当り生成率を示している。すなわち接触時間T秒の時の触媒重量をW, 反応率をxとすればQは $\frac{3}{T} \times \log \frac{100}{100-x} = \log \frac{100}{100-QW}$ から求められる。

* 表2のP₁を求めた触媒をそのまま使用した。

(1) 表2および表3-I

から、同一原料から製造した活性炭であるNo. 1~3では表面積とテトラクロルエタンの脱塩化水素活性の大きさは平行関係にあり、著者らの実験した範囲内では水蒸気賦活温度の高いもののほど活性が高いことがわかる。しかし出発炭の異なる場合には表面積と脱塩化水素活性との間に関連性はない。

(2) 表4から活性炭の

活性の安定性はA>No. 3>B=No. 2>No. 1である。No. 3>No. 2>No. 1であることは活性炭を十分よく賦活したものほど活性の安定性は良好であることを意味しよう。したがってAは賦活が十分行なわれているがBは不十分であると推定される。

(3) 塩素処理時に生成する塩化水素量(P)は5min, 2hr値とともに脱塩化水素活性との相関性が無い。しかし同一原料炭より製した活性炭ではP₂/P₁値の大きいもののほど脱塩化水素活性の安定度は高い。このことは賦活度の低い活性炭はどテトラクロルエタン脱塩化水素反応中にはずれ易い水素原子の存在割合が大きいことを意味すると考えられる。

(4) テトラクロルエタンの脱塩化水素活性とペンタクロルエタンの脱塩化水素活性を比較すると、どの触媒においても後者の方が大であった。

表 4 活性炭触媒の初期活性の変化率

活性炭の種類	Iの活性 (%)	IIの活性 (%)	IIIの活性 (%)	$P_2/P_1 \times 100$ (%)	$P_2'/P_1' \times 100$ (%)
No. 1	100	3.1		77.4	68.3
No. 2	100	49.6	21.8	80.3	72.3
No. 3	100	63.5	51.8	89.8	77.5
A	100	90.2	87.7	107.3	92.7
B	100	46.1	18.0	87.6	87.6

(註1) 活性の比較は $T=3\text{sec}$ としたときの触媒 1g 当り生成率、すなわち Q によつて行ない、個々の触媒について初期活性を 100 とし活性の変化を求めた。

(註2) P_1 , P_2 については表2参照。

3. 活性炭触媒のトリクロロエチレン塩素化活性

トリクロロエチレンの塩素化を行なった結果を表5に示す。

この表から各触媒の塩素化活性の大きさの順 (トリクロロエチレンの反応率が大きい程塩素化活性大とする) は、脱塩化水素活性の場合と異なり特に賦活度の低い触媒 (No. 1) 以外は触媒によりいちじるしい差がないことが明らかである。また塩素化活性の等しい触媒でペンタクロロエタン生成率を比較すると、これは脱塩化水素活

性の小さいもの程大きくなっており、触媒反応においても熱塩素化の場合と同様反応は主として、トリクロロエチレン→ペンタクロロエタン→パークロロエチレンと進むことを支持している。なお第2報表1,2に示した熱塩素化の結果と比較すると、活性炭は強力な塩素化触媒として働いていることが明確である。

4. 活性炭触媒によるテトラクロロエタンの塩素化

1~3の実験結果からテトラクロロエタンより直接パークロロエチレンを合成する触媒として優秀な性能を持つてあろうことが推定された活性炭Aを使用してテトラクロロエタンの直接塩素化を行ない反応条件の影響を検討した (表6)。

接触塩素化で特に注目される点は、高収率でパークロロエチレンを生成するような条件でも C-C 結合の分裂または重合を伴うような副反応が非常に少ないことである。第2報に報告したように、無触媒反応においても反応温度 450°C 以下では副反応はほとんど起らないがパークロロエチレン生成率は低く、反応温度 450°C , $T=3.5\text{sec}$ のとき 40% 程度にすぎない。反応温度の上昇とともにパークロロエチレンの生成率は増加するが、同時に副

表 5 トリクロロエチレンの塩素化

触 媒	Cl ₂	接触時間 (sec)		未反応 塩 素 (mol%)	HCl生 率 成 (mol%)	CHCl=CCl ₂ よりの変化率 (mol%)				
	CHCl=CCl ₂ への変化率 (mol%)									
	CHCl=CCl ₂ (モル比)	T	T'			CHCl=CCl ₂	CHCl ₂ -CCl ₃	CCl ₂ =CCl ₂	CCl ₃ -CCl ₃	合 計
No. 1	1.12	4.5	5.3	47.1	12.5	32.9	55.6	6.0	2.0	96.5
No. 2	1.11	4.4	4.9	7.3	65.2	4.7	32.6	49.7	11.0	98.0
No. 3	1.22	4.1	4.4	2.5	87.5	4.9	0.0	60.4	29.8	95.1
A	1.10	4.2	4.4	0.4	88.0	4.1	1.0	69.8	19.7	94.6
B	1.13	4.5	5.2	0.9	58.1	6.2	33.8	37.5	20.1	97.6

(註1) $\text{CHCl}_2=\text{CCl}_2$ 滴下速度 0.1 mol/hr, 反応温度 250°C , 触媒使用量 10 cc で反応を行なった。

(註2) T , T' は第2報表1の (註3) に準じて求めた。ただし反応空間としては触媒層の全容積 (10 cc) を用いた。

(註3) 未反応塩素量は原料トリクロロエチレンに対するモル%で表した。

表 6 テトラクロロエタンの塩素化

反応温度 (°C)	CHCl ₂ - CHCl ₂ 滴下速度 (mol/hr)	Cl ₂ CHCl ₂ -CHCl ₂ (mol 比)	接触時間 (sec)		未反応 塩 素 (mol %)	CHCl ₂ -CHCl ₂ よりの変化率 (mol %)					
			T	T'		CHCl ₂ - CHCl ₂	CHCl= CCl ₂	CHCl ₂ - CCl ₃	CCl ₂ = CCl ₂	CCl ₃ - CCl ₃	合 計
225	0.05	1.05	5.9	5.1	10.3	1.3	15.3	0.5	58.9	16.5	92.5
250	0.1	1.05	3.35	2.85	15.1	0.0	23.4	0.0	66.0	6.4	95.8
300	0.1	1.00	3.17	2.71	5.1	0.0	17.8	0.0	63.9	14.1	95.8
350	0.2	1.23	1.09	0.95	9.5	0.0	0.7	0.0	77.6	18.2	96.5
350	0.2	1.79	1.28	1.07	8.2	0.0	31.4	0.0	54.7	8.8	94.3
400	0.2	1.23	0.99	0.85	14.8	0.0	0.0	0.0	85.8	11.1	96.9
400	0.4	1.00	0.54	0.46	12.5	0.0	14.1	0.0	74.2	6.6	94.9
425	0.4	1.00	0.52	0.44	10.0	0.0	9.3	0.0	80.6	4.6	94.5

(註1) 触媒は常に 8.0 cc 使用した。

(註2) T , T' は第2報表3の (註2) に準じて求めた。ただし反応空間としては触媒層の全容積 (8 cc) を用いた。

(註3) 副反応は認められなかった。

反応も増してくる。しかし触媒の使用により反応温度は大幅に引下げられ、反応温度 400°C で全く上記のような副反応なしに高収率にパークロルエチレンが得られる。またペンタクロルエタンの生成が常にほとんど認められないことも熱反応との明確な相違である。

接触塩素化ではパークロルエチレン生成率の増大に伴ってヘキサクロルエタン生成率も熱塩素化の場合とくらべかなり高くなるが、表 6 から明らかなようにパークロルエチレンとヘキサクロルエタンの生成比は高温ほど大きくなっており、高温ほどパークロルエチレンの生成に有利なことがわかる。

5. 活性炭触媒に対する塩化バリウムの影響

i. テトラクロルエタンの脱塩化水素 この反応の触媒として PB レポート⁴⁾ その他の文献⁵⁾ によると、活性炭単独の他 5~30% 塩化バリウムを付着させた活性炭を使用している。そこで活性炭に対する塩化バリウム添加の影響について調べて見た*。活性炭 A を触媒とした場合の実験結果を表 7 に活性炭 B を触媒とした場合の実験結果を表 8 に示す。

表 7 BaCl₂-活性炭 A を触媒とした場合の
テトラクロルエタンの脱塩化水素反応

BaCl ₂ 付着量 (wt%)	接触時間 (sec)		CHCl=CCl ₂ 生成率 (mol %)	脱 HCl 率 (mol %)
	T	T'		
0	4.0	3.6	28.5	30.2
5	4.1	3.6	27.8	28.0
10	4.1	3.6	26.8	27.7
30	4.2	3.8	21.0	21.6

(注 1) CHCl₂-CHCl₂ 滴下速度 0.2 mol/hr, 反応温度 200°C, 触媒使用量 10 cc で反応を行なった。

(注 2) CHCl=CCl₂ 生成率は生成液の比重から求めた。

表 8 BaCl₂-活性炭 B を触媒とした場合の
テトラクロルエタン脱塩化水素反応

BaCl ₂ 付着量 (wt%)	接触時間 (sec)		CHCl=CCl ₂ 生成率 (mol %)	脱 HCl 率 (mol %)
	T	T'		
0	3.4	2.9	42.8	44.1
5	3.4	2.9	43.7	44.1
10	3.5	3.0	40.0	39.3
30	3.7	3.3	28.5	28.0

(注 1) CHCl₂-CHCl₂ 滴下速度 0.2 mol/hr, 反応温度 250°C, 触媒使用量 10 cc で反応を行なった。

(注 2) CHCl=CCl₂ 生成率は生成液の比重から求めた。

以上の実験結果から、塩化バリウム添加量が 5 wt% 付近までは活性炭の脱塩化水素活性はほとんど影響を受

けないが、5 wt% 以上の添加では活性が徐々に低下して行くことがわかる。次にテトラクロルエタンの脱塩化水素力がほとんどないシリカゲルに塩化バリウムを付着させて塩化バリウム自体の脱塩化水素活性を調べた (表 9)。

表 9 シリカゲルを触媒としたテトラクロルエタンの脱塩化水素反応

触 媒	接触時間 (sec)		CHCl=CCl ₂ 生成率 (mol %)	脱 HCl 率 (mol %)
	T	T'		
な し	8.3	8.3	1.3	1.3
シリカゲル	8.3	8.3	1.3	1.4
30 wt% BaCl ₂ - シリカゲル	8.3	8.3	2.0	1.2

(注 1) CHCl₂-CHCl₂ 滴下速度 0.1 mol/hr, 反応温度 250°C, 触媒または反応空間容積 10 cc で反応を行なった。

(注 2) CHCl=CCl₂ 生成率は蒸留分析法によって求めた。副反応は認められなかった。

表 9 の結果より塩化バリウムには全く触媒活性がないことが明らかである。それ故活性炭に塩化バリウムを添加するときは、活性炭の活性点が無活性の塩化バリウムで被覆され、活性が低下してくるものと解釈される**。

ii. テトラクロルエタンの塩素化 活性炭 A, シリカゲル, およびこれらに塩化バリウムを添加した触媒を用い、テトラクロルエタンの塩素化を行ない表 10 の実験結果を得た。

表 10 の結果から、活性炭単独触媒は塩化バリウムを 10% 付着させたものより多少脱塩化水素活性が高いことが認められ、テトラクロルエタンの脱塩化水素反応における両触媒の差 (表 7) から予想されるところと一致する。塩素化活性については両者にほとんど差が認められない。

テトラクロルエタンの脱塩化水素活性のほとんどないシリカゲル, 30% BaCl₂-シリカゲル触媒ではトリクロルエチレン生成率がきわめて少なく、パークロルエチレンは全く生成していないのに、比較的少量のペンタクロルエタンが生成しており、後者ではさらにヘキサクロルエタンが生成している。そこでこれらの触媒ではペンタクロルエタンやヘキサクロルエタンはそれぞれテトラクロルエタンおよびペンタクロルエタンの置換塩素化によって生成することは明らかである。この置換塩素化反応は主としてシリカゲルにより促進され、塩化バリウムは

** PB 79317, 75813, 60920 によると 30% BaCl₂-活性炭触媒は、活性炭単独の触媒にくらべてはるかに寿命が長いことを述べている。もしそうであるなら BaCl₂ は、活性炭の強すぎる活性点を適当に被覆することによりその活性を温和にし、活性炭単独のときわずかに生成する可能性のある副反応物の沈積による被毒を防止する働きをするものかもしれない。

* 5 よび 6 に報告する金属塩を付着させた触媒はいずれも浸漬法により製造した。

表 10 テトラクロルエタンの接触塩素化

触媒	接触時間 (sec)		CHCl ₂ -CHCl ₂ よりの変化率 (mol%)					
	T	T'	CHCl ₂ -CHCl ₂	CHCl=CCl ₂	CHCl ₂ -CCl ₃	CCl ₂ =CCl ₂	CCl ₃ -CCl ₃	合 計
なし	4.15	4.12	92.5	2.9	4.0	0.0	0.6	100.0
活性炭 A	3.42	2.90	0.0	22.2	0.0	66.5	6.0	94.7
10 wt% BaCl ₂ -活性炭 A	3.46	2.95	1.7	21.9	1.5	61.6	7.9	94.6
シリカゲル	4.17	4.15	74.4	2.1	23.5	0.0	0.0	100.0
30 wt% BaCl ₂ -シリカゲル	4.17	4.15	81.0	2.0	11.5	0.0	5.5	100.0

(注1) CHCl₂-CHCl₂ 滴下速度 0.1 mol/hr, 反応温度 250°C, $\frac{\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2}{\text{Cl}_2} = 1$ (モル比), 触媒量 10 cc で反応を行なった。

(注2) 副反応は認められなかった。

少なくともテトラクロルエタンの置換塩素化に対しては活性を弱める働きをしている。

6. 活性炭触媒に対する金属塩化物の影響 活性炭触媒の活性を促進する物質を探索する目的で金属塩化物を付着させた活性炭触媒による反応を試みた。

表 11 金属塩化物-活性炭 A 触媒のテトラクロルエタン脱塩化水素活性

金属塩	接触時間 (sec)		脱塩化水素率 (mol %)	CHCl=CCl ₂ 生成率 (mol %)
	T	T'		
なし	5.7	4.3	95.8	95.0
CuCl ₂	8.1	7.9	6.0	5.4*
CuCl ₂ *2	8.3	8.2	2.1	0.9
FeCl ₃	8.1	7.9	6.1	5.8
HgCl ₂ *3	8.2	8.1	3.7	4.6
ZnCl ₂	8.3	8.2	1.8	2.1
KCl	5.7	4.3	95.4	94.7

(注1) トリクロルエチレン生成率は蒸留分析法により求めた。

(注2) CuCl₂, FeCl₃- ツルミコール触媒では全流量の 0.5 wt% 以下の低沸点物 (bp 55~70°C) が生成した。HgCl₂, ZnCl₂ を加えた触媒でも微量の低沸点物が存在するようであった。

*1 CHCl₂-CCl₃, 低沸点物のほか全流量の 1.5 wt% 程度の高沸点物 (bp 180~190°C) が生成した。

*2 CuCl₂ 自体の脱塩化水素活性を調べるため脱塩化水素活性のないシリカゲル (表9参照) を担体とし、これに 10% の CuCl₂ を付着させて触媒とした。

*3 HgCl₂ が反応中に多少活性炭から逃げた。

i. 金属塩・活性炭触媒の脱塩化水素活性 金属塩化物を活性炭 A に 10 wt% 付着させた触媒を 10 cc 使用し, 反応温度 250°C, 原料滴下速度 0.1 mol/hr で反応させた結果を表 11, 12 に示す。

表 11, 12 の結果を要約すると次の通りである。

(1) 10 wt% の CuCl₂, FeCl₃, HgCl₂, ZnCl₂ の添加は活性炭の脱塩化水素活性をいちじるしく低下させるが, KCl は BaCl₂ 同様 10 wt% 程度の添加ではあまり活性に影響しなかった。

前記の金属塩化物を付着した活性炭触媒の初期活性はテトラクロルエタンの脱塩化水素では, FeCl₃ ≡ CuCl₂ > HgCl₂ > ZnCl₂, ペンタクロルエタンの脱塩化水素では HgCl₂ > FeCl₃ ≫ CuCl₂ ≡ ZnCl₂ であった。

(2) CuCl₂ 自身には, BaCl₂ 同様全く脱塩化水素活性は認められなかった。

(3) ペンタクロルエタンとテトラクロルエタンを比較すると, 金属塩をつけた場合も活性炭単独の場合同様 (表3参照) ペンタクロルエタン脱塩化水素の方が反応速度大であった。

(4) CuCl₂, FeCl₃, HgCl₂, ZnCl₂ を 10 wt% 付着させた活性炭触媒は脱塩素力 (C-Cl 結合を切り, Cl を Cl₂ 分子として放出させる活性) を持ち, ペンタクロルエタンの脱塩化水素反応中にトリクロルエチレンを少量

表 12 金属塩化物-活性炭 A 触媒のペンタクロルエタン脱塩化水素活性

金属塩	接触時間 (sec)		脱塩化水素率 (mol %)	CHCl ₂ -CCl ₃ よりの変化率 (mol%)				合 計
	T	T'		CHCl=CCl ₂	CHCl ₂ -CCl ₃	CCl ₂ =CCl ₂	CCl ₃ -CCl ₃	
CuCl ₂	8.0	7.6	10.0	4.4	86.9	4.6	2.2	98.1
FeCl ₃	7.1	6.2	34.7	2.5	60.0	34.2	1.5	98.2
HgCl ₂ *	6.9	5.9	42.8	1.7	53.0	41.2	1.5	99.4
ZnCl ₂	8.0	7.6	9.9	2.0	87.5	6.3	1.5	97.3
KCl	5.7	4.3	95.8	0.0	1.0	96.3	0.0	97.3
BaCl ₂	5.7	4.3	95.8	0.0	1.0	96.5	0.0	97.5

* やや多量の HgCl₂ が反応中触媒から逃げた。

触 媒	接触時間 (sec)		CHCl ₂ -CHCl ₂ よりの変化率 (mol%)					
	T	T'	CHCl ₂ -CHCl ₂	CHCl=CCl ₂	CHCl ₂ -CCl ₃	CCl ₂ =CCl ₂	CCl ₃ -CCl ₃	合 計
な し	4.15	4.12	92.5	2.9	4.0	0.0	0.6	100.0
活 性 炭: A	3.42	2.90	0.0	22.2	0.0	66.5	6.0	94.7
CuCl ₂ -活 性 炭 A	4.07	3.97	34.3	3.0	31.3	8.0	21.0	97.6
FeCl ₃ - "	3.93	3.79	43.1	0.6	4.0	20.1	27.3	95.1
HgCl ₂ - "	3.65	3.23	0.9	11.7	22.1	47.3	10.8	92.8
ZnCl ₂ - "	3.95	3.75	12.2	0.5	43.4	23.1	15.2	94.4
BaCl ₂ - "	3.47	2.95	1.7	21.9	1.5	61.6	7.9	94.6

(註1) 副反応は認められなかった。

(註2) HgCl₂ を付着させた触媒は反応中に HgCl₂ の大部分は昇華し系外に出た。

生成し*, さらにこの塩素によるパークロエチレンあるいはテトラクロルエタンの塩素化がおこるためかヘキサクロルエタンも少量生成した。

(5) 表には示さなかったが, HgCl₂ は反応温度 (250°C) における昇華圧が高いため反応中に活性炭から脱離し, そのため反応時間の経過にしたがって HgCl₂-活性炭触媒の脱塩化水素活性は上昇した。また CuCl₂ または ZnCl₂ を含む場合は反応時間の経過による活性の変化はほとんど認められないが, FeCl₃ を付着させた活性炭では活性は急激に低下した。

ii. 金属塩・活性炭触媒によるテトラクロルエタン-塩素反応 表 11 と同じ反応条件でテトラクロルエタン-塩素反応を行った。すなわち表 11 の触媒を 10 cc 使用し, 反応温度 250°C, テトラクロルエタン滴下速度 0.1mol/hr, $\frac{\text{Cl}_2}{\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2} \div 1$ で実験を行なった結果は表 13 の通りである。

Cu, Fe, Hg**, Zn の塩化物を付着させた活性炭触媒の活性を表 11 と表 13 において比較すると, どの触媒でもテトラクロルエタンの脱塩化水素反応におけるテトラクロルエタンの反応率よりテトラクロルエタン-塩素反応におけるテトラクロルエタンの反応率の方がはるかに大きいことがわかる。そこでこれらの触媒ではテトラクロルエタンの置換塩素化がおこっていることを推定させる。これらの触媒では活性炭単独の場合と異なりトリクロルエチレンよりペンタクロルエタン生成率の方が高いこともこの推定を肯定する。またこれらの触媒ではさらにペンタクロルエタンの置換塩素化によるヘキサクロルエタンの生成もかなり起っていると思われる。

* テトラクロルエタンの脱塩化水素反応でもこの現象は見られるようである。すなわち表 11 に記した微量の低沸点物は CHCl=CHCl (bp 55°C) と推定される。なおこれらの脱塩素活性は反応中に急激に減少する。

** HgCl₂ が実験中にかなり逃げているので HgCl₂ の効果は不明確である。

IV. 総 括

活性炭触媒によるテトラクロルエタンの接触塩素化反応につき研究し次の結果を得た。

(1) 活性炭触媒上での接触反応においても熱塩素化の場合と同様, 反応は主としてテトラクロルエタン→トリクロルエチレン→ペンタクロルエタン→パークロエチレンと進む。

(2) 活性炭は強力な脱塩化水素活性を有するが, その強さは活性炭の種類により大幅に変動する。同一原料より製造した活性炭では, 著者らの実験した範囲内 (600~900°C) では水蒸気賦活温度の高い程表面積は大であり, 脱塩化水素活性, 活性の安定性とも高かった。

(3) 活性炭単独触媒でも金属塩を付着した活性炭触媒でも, 無触媒 (清浄反応管) のときと同様テトラクロルエタンの脱塩化水素にくらべペンタクロルエタンの脱塩化水素の方が容易に進行した。

(4) 活性炭は強力な付加塩素化触媒となるがその活性は脱塩化水素活性と異なり活性炭の種類によりあまり大きくは変動しなかった。

(5) 活性炭触媒によるテトラクロルエタンの接触塩素化反応の最適温度は 400~425°C 付近である。

(6) 活性炭触媒によるテトラクロルエタンの接触塩素化反応は熱塩素化反応と異なり, 高収率でパークロエチレンを生成するような条件でもほとんど C-C 結合の切断や重合等の副反応は起らなかった。

(7) 活性炭の活性 (テトラクロルエタンの脱塩化水素活性, テトラクロルエタン-塩素反応によるパークロエチレン生成活性) を促進するような添加物質は見出されなかった。BaCl₂ や KCl の添加の場合は添加量 10% 位までは活性の低下はほとんど見られないが, CuCl₂, FeCl₃, ZnCl₂, HgCl₂ を 10% 付着させたものでは脱塩化水素活性は 10% 以下に激減する。

(8) 10% の CuCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 , HgCl_2 を付着さ 須吉男君が行なった。

せた触媒はテトラクロロエタン-塩素反応においてテトラクロロエタンの脱塩化水素よりその置換塩素化を行ない易く、トリクロロエチレンはあまり生成せずペンタクロロエタンやヘキサクロロエタンを生成する(シリカゲルを触媒とするときも同様な傾向を示す)。またこれらの触媒は弱い脱塩素活性をもつ。この2種の触媒活性は金属塩化物成分に基因するものと考えられる。

(昭和31年4月, 日化第9年会にて一部講演)

付 記

実験の一部は東京理大卒研(当時)吉田和夫君, 白

文 献

- 1) 太田, 今村, 有合化 17 84 (1959)
- 2) 今村, 太田, 有合化 18 257 (1960)
- 3) *PI* 102166; ドイツ有機合成技術II p. 38 (1954) 丸善
- 4) *BIOS* 1056 (*PB* 79317); ドイツ有機合成技術II p. 35 (1954) 丸善
FIAT 843 (*PB* 75813); ドイツ有機合成技術II p. 38 (1954) 丸善
- 5) *Ger. P* 846,847; *C.A.* 48 1406 (1954)
Swed. P 132,770; *C.A.* 46 6666 (1952)
- 6) 斎藤, 太田, 未発表

受 理 報 文 に つ い て

11月10日開催の編集委員会において審査完了掲載可となりましたものは下記25件です。

線型キナクリドンの合成 (第2報)	橋爪 清
α -クロロアクリル酸エステルに関する研究 (第3報)	平井 浩
メチルヘプテノンの新合成法に関する研究	斎藤鐘次郎 他
過安息香酸を開始剤とするビニル重合の研究 (第3報)	立花 輝一
過安息香酸を開始剤とするビニル重合の研究 (第3報)	寺田 宏
ケイ光染料に関する研究 (第3報)	野口 為彦
同 上 (第4報)	野口 為彦
テトラクロロアルカン誘導体に関する研究 (第2報)	高木 行雄
同 上 (第3報)	高木 行雄
羊毛防虫剤の研究 (第26報)	松井 弘次
1-アミノ-2-オキシアントラキノンの合成	太田 悦郎
アントラキノニアゾール系建築染料の研究 (第1報)	飛田 満彦
同 上 (第2報)	飛田 満彦
同 上 (第3報)	飛田 満彦
同 上 (第4報)	飛田 満彦
芳香族カルボン酸に関する研究 (第1報)	加藤信八郎 他
金属塩触媒による炭化水素の液相酸化	山下 順三
$-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 基を有する反応性染料 (第1報)	加々美兼吉
同 上 (第2報)	松井 弘次 他
$-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R})_2$ 基を有するアゾ染料	松井 弘次 他
$-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R})_2$ 基を有するアゾ染料	松井 弘次 他
s-トリアジン環を有する水不溶性色素について (第1報)	松井 弘次 他
アリールメラミン類の合成 (第1報)	添田 美信
同 上 (第2報)	大島 好文
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R})_2$ 基を有するアゾ染料 (第1報)	松井 弘次 他
スルファニルアミド類のアニルおよびアシル誘導体の合成	須永 敏夫
的研究 (第1報)	川島 祐次
同 上 (第2報)	川島 祐次

なお現在31件を審査中です。