(昭 39 和年 2 月 25 日受理)

フタロニトリルの気相接触ハロゲン化に関する研究 (第 2 報)

活 性 炭 触 媒

斎 藤 茂*

Studies on the Vapor Phase Catalytic Halogenation of
Phthalonitrile. II

Activated carbon catalysts.

Shigeru SAITO

The optimum condition for vapor phase catalytic chlorination reaction of *o*-phthalonitrile in the presence of activated carbon catalyst was investigated. When the reaction temperature was 250~300°C, the velocity of feeding of *o*-phthalonitrile $0.2\sim0.5\times10^{-3}$ mol/g.hr and Cl_2/PN (*o*-phthalonitrile) above 6 moles, the yield of tetrachlorophthalonitrile above 90 mole % and that of hexachlorobenzene below 3 mole % were obtained. The change of activity of activated carbon catalyst during the reaction time was investigated up to 110 hrs, but no decreasing activity was observed. The relation between the condition for preparation of activated carbon and its chlorination activity was investigated. For obtaining activated carbon catalyst of high chlorination activity, it was necessary to keep steaming temperature above 750°C with enough time. With the progress of activation by steaming, the time required for preliminary chlorinating treatment can be shortened and the rate of increase in weight of catalyst after the reaction is increased. The mechanism of chlorination of *o*-phthalonitrile was considered to proceed through the route of *o*-phthalonitrile $\rightarrow$ 4-monochlorophthalonitrile $\rightarrow$ 4,5-dichlorophthalonitrile $\rightarrow$ tetrachlorophthalonitrile.

I. 緒 言

著者はさきに *o*-フタロニトリル (以下 PN と略記。)の気相接触塩素化において活性炭がテトラクロルフタロニトリル (以下 TCPN と略記。) 生成活性をもつすぐれ

た触媒であることを見だし、前報¹⁾に報告した。本報では、活性炭触媒を使用した場合における反応条件と TCPN 生成活性との関係、活性炭の調製条件と塩素化活性との関係および反応機構などを検討した結果を報告する。

II. 実験方法

1. 反応装置, 反応操作法, 原料および分析方法

前報¹⁾に述べた。なお標準反応継続時間は定常触媒重

* 三光化学工業株式会社 (神奈川県高座郡寒川町一之宮)
Sanko Chemical Industries, Co. Ltd., (Ichinomiya, Samukawa-machi, Koza-gun, Kanagawa-ken)

量増加率を示してから 4 hr である。またシリカゲル (三井化学製、乾燥用シリカゲルを 200 メッシュ程度の粉末に粉碎したもの) を固定層とし、ベンゼンを展開剤に用いると、塩素置換フタロニトリル類の吸着型クロマトグラフが可能であることを見いだしたので、代表的反応生成物についてはクロマトグラフ分析 (重量法) を適用し生成物組成を知った。その 1 例を図 1 に示す。

図 1 塩素化反応生成物のクロマトグラフ例
固定層 シリカゲル (内径 17 mm × 高さ 300 mm),
展開剤 ベンゼン, ベンゼン流速 40 cc/hr, 1 回当
りの分取量 25 cc, 試料 0.2~0.3 g

2. 触媒

木炭; 6~10 メッシュに破碎した松炭あるいはナラ炭を塩素気流中で 350°C, 15 hr 以上 (塩化水素ガスの生成が停止するまで) 加熱前処理したもの。

活性炭; 市販品 (ツルミコール) および木炭 (松炭またはナラ炭) を 600~950°C の範囲における各温度で水蒸気付活処理を行なって得たものを塩素気流中, 350°C, 3 hr 以上 (塩化水素ガスの生成が停止するまで) 処理したもの。

III. 実験結果および考察

1. 活性炭触媒によるテトラクロルフタロニトリル合成条件の検討 著者は前報¹⁾において PN の気相接触塩素化反応に活性炭を触媒として用いると, TCPN が高収率で得られることを報告した。本節においては TCPN 合成における最適反応条件を検討した結果を述べる。

i. 反応温度の影響 反応温度と TCPN 生成率およびヘキサクロロベンゼン (HCB と略記。) 生成率との関係を調べて図 2 の結果を得た。

反応温度が 200°C から 250°C の間で TCPN 生成率は急激に増大した。しかし, 300°C 以上では HCB の副生が顕著になり, TCPN 生成率は低下する傾向にあった。すなわち活性炭触媒では脱ニトリル基反応 (塩素化分解反応) の生起が 300°C 以上でさかんになるから, PN の塩素化は 300°C 以下の温度でおこなうことがのぞましいといえる。

図 2 反応温度の影響

PN 供給速度 0.45×10^{-3} mol/g. hr Cl_2/PN 30 モル比
活性炭触媒 43.2 g

○: TCPN ●: HCB △: 収率 $\left(\frac{\text{ガス状生成物以外の反応生成物}}{\text{供給 PN}} \times 100 \right)$

ii. 塩素倍率の影響 PN に対する塩素使用比と TCPN 生成率との関係を図 3 に示す。

図 3 塩素倍率の影響

反応温度 250°C, PN 供給速度 0.45×10^{-3} mol/g. hr
活性炭触媒 40.0 g

○: TCPN ●: HCB △: 収率

PN に対する塩素のモル倍率 4 までは塩素使用比が増加するにつれて, TCPN 生成率はほぼ直線的に増大し, 6 モル倍の塩素を使用した場合に TCPN 生成率は 90 mol % に到達した。

iii. PN 供給速度の影響 PN 供給速度を 0.1 から $1.3 (\times 10^{-3})$ mol/g. hr まで変化させ, 各生成率におよぼす影響を調べた結果を図 4 に示す。

PN 供給速度が 0.1 付近では HCB の生成がやや顕著に認められ, TCPN 生成率は若干低下した。TCPN 生成率が 90 mol % 以上の範囲は 0.2~0.5 であった。0.5 以上では TCPN 生成率は低下し, ジクロルフタロニトリルを主体とする低級塩素置換フタロニトリルの生成が増加する傾向にある。HCB 生成率もまた低下し,

図4 PN 供給速度の影響

反応温度 250°C, Cl_2/PN 30 モル比, 活性炭触媒 41.0 g
 ○: TCPN ●: HCB ●: 塩素置換フタロニトリル
 (主としてジクロロフタロニトリル)

1.3 付近では無視し得る程度であった。

iv. 活性炭触媒の TCPN 生成活性の経時変化 前報¹⁾において, 活性炭を PN の気相接触ハロゲン化触媒として使用した場合に, 臭素化ではすみやかな臭素化活性の低下を認めたが, 塩素化では試験時間範囲 (20 hr) で塩素化活性の低下を認めなかった。本報においては, さらに長時間の寿命試験をおこない, TCPN 生成活性の経時変化を調べた。(活性測定時の反応継続時間は 4 ~ 5 hr である。)

図5に結果を示したように, 活性炭の TCPN 生成活性は約 110 hr 使用しても活性の低下を示さなかった。したがって PN の気相接触塩素化反応における活性炭触媒の寿命はかなり長いものと推察される。

図5 活性炭触媒の TCPN 生成活性の経時変化

反応温度 255±5°C, PN 供給速度 0.35~0.45×10⁻³ mol/g・hr, Cl_2/PN 30±2 モル比, 活性炭触媒 100 g

2. 活性炭調製条件と塩素化活性 PN の気相接触塩素化において, 活性炭は TCPN 生成活性にすぐれた触媒であることを見いだした。しかし, 活性炭は付活条件の相違によって活性の度合いがことなるはずである。著者は 6~8 メッシュに破碎した木炭を内径 25 mm のシリカチューブに充テンし, 各種の条件で水蒸気付活して得た活性炭を触媒として用い, 活性炭調製条件と PN 塩素化活性との関係を検討した。表1に活性炭の調製条件と調製結果を, 表2に塩素前処理結果を, 表3に塩素化活性の測定結果を示す。

表1, 表2および表3の結果から, 水蒸気付活温度が

600°C ないし 650°C 程度の条件で調製した触媒 (No. 123, No. 124) の塩素化活性は低く, 高活性の活性炭を

表1 水蒸気付活法による活性炭の調製

触媒 No.	原材料		付活温度 °C	H_2O 供給速度 cc/hr	処理時間 hr	処理後の重量 g	重量減少率 wt%	H_2O 消費率** wt%
	種類	付活前重量 g						
110	松炭	61.0	950	23.4	3.3	43.2	29.2	32.8
123	同上	70.0	600	12.7	3.0	59.2	15.3	1.7
124	同上	70.0	650	19.6	6.0	56.6	19.2	19.6
140	ナラ炭	82.8	800	26.5	2.0	65.2	21.2	16.9
140A	同上	60.0	800	36.0	4.0	30.3	49.5	93.3
140C	同上	50.5	800	29.0	6.5	14.5	71.4	117.3
140D	同上	54.8	800	9.0	4.0	39.9	27.2	40.1
140E	同上	55.0	780~800	4.2	8.0	40.4	26.5	37.3
140F	同上	33.0	730~750	7.7	3.0	24.2	26.6	40.0

* 140°C, 3 hr, 空気中で加熱後の重量

** H_2O 消費量(g)/使用木炭重量(g)×100

表2 水蒸気付活活性炭の塩素前処理

触媒 No.	使用量 g	塩素化温度 °C	塩素ガス流速 l/hr	所要塩素化時間 hr	1g 当り生成 HCl 量 mol/g	重量増加率** wt%	備考
105	99.4	330	16.0	20.0	0.0102	11.5	未付活の松炭
110	43.2	350	16.0	3.0	0.0056	22.5	
123	59.2	350	18.0	6.0	0.0078	22.7	
124	56.6	360	17.0	6.0	0.0099	36.1	未付活のナラ炭
140B	65.0	350	17.0	14.5	0.0111	27.7	
140	65.2	350	16.0	8.0	0.0100	36.1	
140A	30.3	360	17.5	3.5	0.0071	26.4	水蒸気付活ナラ炭
140C	14.5	350	10.0	3.3	0.0071	22.7	
140D	39.9	350	15.0	3.0	0.0068	24.1	
140E	40.4	350	15.0	3.0	0.0065	27.8	
140F	24.2	350	15.0	3.1	0.0071	30.3	

* 塩化水素ガスの生成が停止するまでの時間,

** 塩素化後の重量-出発時の重量 / 出発時の重量 × 100

表3 水蒸気付活活性炭の塩素化活性 (反応継続時間 4 hr)

触媒 No.	使用量 g	反応温度 °C	PN 供給速度 × 10 ⁻³ mol/g・hr	Cl_2/PN モル比	HCl 生成率 mol%	反応生成物含有率 wt%		触媒重量増加率* wt%
						TCPN	HCB	
105	71.1	260	0.26	56.2	66.8	negl.	negl.	1.8
110	43.2	260	0.44	51.3	389.0	96.5	0.5	9.5
123	59.0	260	0.44	31.3	48.9	negl.	negl.	2.2
124	56.6	260	0.43	35.1	142.6	18.6	negl.	2.7
140B	48.0	265	0.56	22.4	51.7	negl.	negl.	1.9
140	49.6	260	0.31	49.3	165.5	32.5	+	1.4
140A	30.3	270	0.93	25.6	376.0	96.0	0.8	24.7
140C	14.5	265	0.82	44.3	396.0	97.0	0.6	23.5
140D	39.9	260	0.66	23.6	397.0	98.0	0.6	14.5
140E	40.4	260	0.63	27.1	387.0	96.6	0.7	14.7
140F	24.2	265	0.82	29.1	360.0	90.3	+	7.4

* 0~4 hr までの値

得るには 750°C 以上の付活温度を必要とすることが知られた。また付活温度が 800°C であっても水蒸気処理時間が十分でない場合 (No. 140), 得られた活性炭の塩素化活性は低く, また塩素化反応終了後の触媒重量増加率も低かった。触媒重量増加率 (表 3) は付活が進み活性がますにつれ, その値は増大するものと考えられる。また活性炭調製時において活性化を激しく行なうと, すなわち水蒸気付活処理で重量減少率があり大きくなると, (No. 140 A, No. 140 C) 塩素化反応使用後における触媒重量増加率 (主として TCPN の付着による) が増大する。被付活原料の種類による影響は, 塩素化活性の面ではほとんど差異を認めなかったが, 松炭を付活した活性炭の反応終了後の触媒重量増加率がナラ炭付活炭のそれより低く, これは付活前の木炭の表面構造の差異によるものと推察される。また興味あることは未付活の木炭を塩素前処理した場合, (表 2) 塩化水素ガスの生成が停止するまでの所要時間は松炭 (No. 105) で 20hr, ナラ炭 (No. 140 B) で 14.5 hr を要したが, 水蒸気付活したものは付活の程度が進むにつれて塩素前処理の所要時間が短くなり, 高塩素化活性の活性炭では 3 hr 程度の所要時間で十分であった。また, 付活の程度が進むにつれ, 生成全塩化水素量も減少の傾向にあった。この事実から, 水蒸気未付活の木炭では表面に存在する水素を保有する残留基——Smith²⁾, Studebaker³⁾, あるいは Hofmann⁴⁾ らによって, C-H, -CHO, -OH, -COOH などの表面残留基の存在が確認されている。——が塩素と反応 (置換塩素化または塩素化分解) しにくい状態にあるが, 水蒸気付活をおこなうと水素を保有する残留基の量は減少し, かつ残った水素含有基が塩素と反応しやすい状態に表面構造が変化するものと考察される。

3. 低級塩素置換フタロニトリル 活性炭触媒を用いて PN を気相接触塩素化すると, 反応条件が適切であれば TCPN を主体的に得ることができる。しかし, 反応温度が低い場合, あるいは PN 供給速度が過大である場合, あるいは PN に対する塩素の使用倍率が低い場合

は低級塩素置換フタロニトリルが主体生成物として得られる。これらの低級塩素置換フタロニトリルの組成を検討するために, 反応温度が低い場合 (図 2, 200°C) 塩素倍率が低い場合 (図 3, $\text{Cl}_2/\text{PN}=0.9$) における反応生成物の吸着型クロマトグラフ分析〔シリカゲル固定層 (内径 17 mm×高さ 300 mm), 展開剤 (ベンゼン) 流速 40 cc/hr, 重量測定法〕を行なった。結果を表 4 に示す。

表 4 からあきらかなように, 4-モノクロルフタロニトリルおよび 4,5-ジクロルフタロニトリルと推定される低級塩素置換フタロニトリルが主として見いだされたが, 3-モノクロルフタロニトリルおよび 3,6-ジクロルフタロニトリルに相当する塩素置換フタロニトリルは確認できなかった。

4. 反応機構 PN の気相接触塩素化反応で, 4-モノクロルフタロニトリル, 4,5-ジクロルフタロニトリルと推定される低級塩素置換フタロニトリル, テトラクロルフタロニトリル, およびヘキサクロルベンゼンの生成を認めた。反応生成物中に 3-モノクロルフタロニトリルおよび 3,6-ジクロルフタロニトリルに相当する塩素置換フタロニトリルを認めがたく, まず 4 位のクロル化, ついで 4,5 位のジクロル化が生起する可能性がつよい。また HCB の生成はジクロルフタロニトリルの生成後に主として行なわれることが図 4 (PN 供給速度の影響) からあきらかである。したがって, PN の気相接触塩素化の反応経路は主として式 1 によって表わされよう。

本研究を行なうにあたり, 懇切なるご指導を賜った東京工業試験所太田暢人博士, ご援助いただいた三光化学工業 K K 岸本肇社長ならびに芳賀遷工場長に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 斎藤, 有合化 **22** 743 (1964)
- 2) W.R. Smith, *Proc. Second Rubber Technol. Conf. London* p. 403 (1948)
- 3) M.L. Studebaker, *Ind. Eng. Chem.* **48** 162 (1956)
- 4) U. Hofmann, *Angew. Chem.* **62** 16 (1950)

表 4 塩素化反応生成物の吸着型クロマトグラフ
試料: P (反応温度 200°C), Q ($\text{Cl}_2/\text{PN}=0.9$)

成 分	含有率 wt%		融 点 °C		推 定 物 質	
	P	Q	P	Q	P および Q	融点 °C (文献値)
A	22.0	25.9	243	244.5	TCPN	243.5~244
B	20.6	8.2	172	171	4,5-ジクロルフタロニトリル	178
C	1.0	0.4			不 明	
D	negl.	0.2			不 明	
E	12.0	5.8	129~130	129	4-モノクロルフタロニトリル	130~132
F	1.4	2.4	84~87.5	84~87	(2,3,4,5-テトラクロルベンゾニトリル)	84
G	43.0	57.1	138.2	138.5	PN	138.3~139.9

↓
溶
離
順
序