(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3799740号
(P3799740)
(45)発行日　平成18年7月19日(2006.7.19)　(24)登録日　平成18年5月12日(2006.5.12)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 17/358	(2006.01)	C07C	17/358	
C07C 25/02	(2006.01)	C07C	25/02	
B01J 29/06	(2006.01)	B01J	29/06	X
B01J 29/18	(2006.01)	B01J	29/18	X
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 4　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平9-126622
(22)出願日　平成9年5月16日(1997.5.16)
(65)公開番号　特開平10-316600
(43)公開日　平成10年12月2日(1998.12.2)
審査請求日　平成14年6月17日(2002.6.17)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　蓑宮　英一
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１　東レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者　宮田　暁
愛知県名古屋市港区大江町９番地の１　東レ株式会社名古屋事業場内

審査官　吉良　優子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】クロロエチルベンゼンの異性化方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
クロロエチルベンゼンを水素の共存下に、レニウムを含む酸型ゼオライトと接触させて異性化することを特徴とするクロロエチルベンゼンの異性化方法。
【請求項２】
ゼオライトがフォージャサイト型、ベータ型、モルデナイト型、あるいはペンタシル型ゼオライトであることを特徴とする請求項１または２記載のクロロエチルベンゼンの異性化方法。
【請求項３】
クロロエチルベンゼンをゼオライトと接触させる際に、クロロベンゼン及び／又はベンゼンを共存させることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項記載のクロロエチルベンゼンの異性化方法。
【請求項４】
異性化反応温度が１５０℃～４００℃であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項記載のクロロエチルベンゼンの異性化方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、クロロエチルベンゼンを水素の共存下に酸型ゼオライトと接触させて異性化し、所望の異性体を得る方法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
ハロゲン化エチルベンゼン類は、医薬、農薬の中間体として有用な化合物である。一般にハロゲン化エチルベンゼンは、エチルベンゼンを塩素などのハロゲンによって核置換反応させることにより得られる。そして、このハロゲン化反応は、オルト(o-)，パラ(p-)配向性の強い反応であり、メタ(m-)異性体が必要な場合は異性化によらなければならない。また、ハロゲン化エチルベンゼンの各異性体の需要量の比は、ハロゲン化時の各異性体の生成比と異なる場合が多い。従ってハロゲン化エチルベンゼンを有効に利用するためにも、その異性化法は重要な技術的意義を有する。この様な異性化反応の従来例としては、Olah.G.A,J.Org.Chem,27,3464(1962) に開示された塩化アルミニウム等を触媒とする方法及び特開昭４６－１１８０９号公報に開示されたＨＦ－BF_3 を触媒とする方法などが知られている。また Idar A.,Acta Chemica Scandinavica B39,437(1985)にはモルデナイト型ゼオライトによるクロロエチルベンゼンの異性化反応が記載されている。さらにハロゲン化トルエンの異性化法については、ゼオライトを触媒とした方法が特開昭５７－４０４２８号、８５３３０号、１６３３２７号、特開平７－３０９７９２号公報に開示されている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながらハロゲン化エチルベンゼンの異性化反応についてはハロゲン化トルエンの異性化反応と異なりエチル基の脱エチル化反応や分子間の移動をともなう不均化反応が起こり易く、これまでの塩化アルミニウムやＨＦ－BF_3 などの触媒では効率良く異性化することが困難であった。また、異性化する際には多大の触媒の使用や反応装置の腐食、さらに廃触媒の処理による環境問題等の課題があり効率的でない。またモルデナイト型ゼオライトを触媒とした異性化反応では、これらの問題は少ないが触媒の寿命が短く、数百時間で該ゼオライトを再生しなければならないという不利な点がある。そのために、所望のハロゲン化エチルベンゼンをより効率的に得る方法が強く望まれていた。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、かかる問題を解消するために鋭意検討を重ねた結果、クロロエチルベンゼンを水素の共存下にレニウムを含む酸型ゼオライトと接触させて異性化することを見いだし本発明に到達した。すなわち本発明は、クロロエチルベンゼンを水素の共存下に、レニウムを含む酸型ゼオライトと接触させて異性化することを特徴とするクロロエチルベンゼンの異性化方法に関するものである。
【０００５】
【発明の実施の形態】
本発明の方法において使用されるゼオライトは、酸型のものが使用でき、フォージャサイト型、ベータ型、モルデナイト型あるいはペンタシル型ゼオライトのゼオライトが好ましく、さらに好ましくはモルデナイト型あるいはペンタシル型ゼオライトである。フォージャサイト型ゼオライトの合成方法は例えば特公昭５２－１５４００号公報などに開示されており、ベータ型ゼオライトの合成方法は例えば米国特許第３，３０８，０６９号明細書や特公平７－２２３９８９号公報に開示されており、モルデナイト型ゼオライトの合成方法は例えば特公昭４７－４６６７７号公報、特開昭５５－２６５２９号公報、特公平２－３１００６号公報などに開示されており、ペンタシル型ゼオライトの合成方法は例えば米国特許第３，７０２、８８６号明細書、米国特許第４，５１１、５４７号明細書、特公昭６０－３５２８４号公報などに開示されている。
【０００６】
上記ゼオライトを本発明の方法に使用する場合、特に限定されないが通常成型体として使用するのが好ましい。成型法は特に限定されるものではないが、例えば転動法、押し出し法、圧縮法などが用いられる。成型の際必要ならばアルミナゾル、粘土などのバインダーを加えることも可能である。このゼオライト成型体は、通常３００～７００℃で焼成することにより活性化して触媒とする。

【０００７】
上記ゼオライト触媒を本発明の異性化反応に使用する場合、通常酸型体として使用する。酸型ゼオライトは、よく知られているようにゼオライト中の陽イオンを水素イオンあるいは２価以上の多価カチオンに交換することによって得られる。特に陽イオンを水素イオンに交換した場合が活性が高くて好ましい。
【０００８】
ゼオライト中の陽イオンを水素イオンに交換するには、通常ゼオライトを直接酸水溶液でイオン交換するか、金属陽イオンをアンモニウムイオンでイオン交換し、ついで焼成する方法が行われる。また、ゼオライトがあらかじめ有機窒素含有カチオンを含有する場合には、焼成により該有機窒素含有カチオンを分解させ水素イオンに転化することにより酸型のゼオライトにすることができる。
【０００９】
本発明の方法において使用されるハロゲン化エチルベンゼンであるクロロエチルベンゼン（以下「ハロゲン化エチルベンゼン」もしくは「ＣＥＢ」と称する場合もある）は、そのハロゲンの置換位置が、エチル基に対してオルト(o-)、メタ(m-)、パラ(p-)位のいずれでも良い。本発明の異性化における原料としては、単一の異性体であっても、または混合物でもなんら問題はない。ハロゲン化エチルベンゼンの具体例としては、ｏ－クロロエチルベンゼン、ｍ－クロロエチルベンゼン、ｐ－クロロエチルベンゼンを例示することができる。
【００１０】
本発明の反応は、流通式でもバッチ式でも行うことができる。反応は加熱下に実施されるが、反応温度は通常１００～５００℃、好ましくは１５０～４００℃である。反応圧力は、特に限定されず常圧から任意の圧力に設定することができる。反応の際の触媒重量あたりの原料の供給速度である重量空間速度（ＷＨＳＶ）は、通常０．０１～５０ｈｒ$^{-1}$、好ましくは０．１～１０ｈｒ$^{-1}$である。
【００１１】
また、本発明の反応を行う際、原料となるハロゲン化エチルベンゼンに希釈剤としてハロゲン化ベンゼン及び／又はベンゼンを共存させて行うことができる。希釈比は通常、ハロゲン化エチルベンゼンに対して重量比で１／２０～２０／１（ｗｔ／ｗｔ）、好ましくは１／５～５／１（ｗｔ／ｗｔ）である。
【００１２】
さらに、本発明の反応を行う際、反応系に水素を共存させて行う。水素供給量は通常、ハロゲン化エチルベンゼンを基準として０．０１～４０モル％、好ましくは１～２５モル％である。本発明の触媒はレニウム（以下「金属」と称する場合もある）を含むことが必要である。金属の導入法としては含浸法、イオン交換法、混練法などがある。金属供給源としては塩酸塩、硝酸塩、酸化物などの金属を分散よく導入するため水溶性の化合物が好ましい。導入量としては、いずれの場合も金属原子に換算して全触媒量の０．０１重量％～５．０重量％である。好ましくは０．０１重量％～１．０重量％である。
【００１３】
これらの希釈剤や水素の共存、さらに触媒への金属の導入は、不均化反応などの副反応によるハロゲン化エチルベンゼンの損失と触媒活性の劣化の防止に効果がある。
【００１４】
【実施例】
以下に、本発明を実施例を持って説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
【００１５】
（ゼオライト合成）
ゼオライト１
樹脂製ビーカーにイオン交換水２３２．６ｇを入れ、ついで水酸化ナトリウム０．６７ｇを入れてよく溶かした後、水酸化テトラエチルアンモニウム（含量＝２０ｗｔ％，H_2O

＝８０ｗｔ％）２６．９ｇを加えた。つづいてアルミン酸ソーダ（Al_2O_3＝１８．７６ｗｔ％，Na_2O＝１９．７１ｗｔ％，H_2O＝６１．５３ｗｔ％）１０．２ｇを入れてよく攪拌した後、最後に含水ケイ酸（SiO_2＝８９．３３ｗｔ％，Na_2O＝０．３１ｗｔ％，Al_2O_3＝０．３４ｗｔ％，H_2O＝１０．０２ｗｔ％）３３ｇを加えた。このスラリーを、内容量５００ｃｃのステンレス製オートクレーブに入れ、十分な攪拌下、１６０℃で７日間反応を行った。生成したゼオライトを蒸留水で十分洗浄後、１２０℃で一晩乾燥してSiO_2／Al_2O_3モル比２０のモルデナイト型ゼオライトを得た。

【００１６】

（触媒調製）

触媒１

ゼオライト１の１００重量部にアルミナゾル（Al_2O_3＝１０ｗｔ％）をアルミナ換算で１５重量部を加えて成型した後、１２０℃で一晩乾燥後５００℃で２時間焼成した。このゼオライト成型体を１０ｗｔ％塩化アンモニウム水溶液を用いて（固液比２．０ｌ／ｋｇ）８５℃で１時間のイオン処理を５回行い、蒸留水で十分洗浄後、このゼオライト成型体をレニウム金属として０．１ｗｔ％となるように調整した固液比２．０ｌ／ｋｇの過酸化レニウム（Re_2O_7）水溶液に室温で４時間浸漬後、ロ過し１２０℃で一晩乾燥して５５０℃で２時間空気中で焼成し、レニウム担持酸型のモルデナイト型ゼオライト触媒を得た。

【００１７】

触媒２

ゼオライト１の１００重量部にアルミナゾル（Al_2O_3＝１０ｗｔ％）をアルミナ換算で１５重量部を加えて成型した後、１２０℃で一晩乾燥後５００℃で２時間焼成した。このゼオライト成型体を１０ｗｔ％塩化アンモニウム水溶液を用いて（固液比２．０ｌ／ｋｇ）８５℃で１時間のイオン処理を５回行い、蒸留水で十分洗浄後、１２０℃で一晩乾燥して５５０℃で２時間空気中で焼成し、酸型のモルデナイト型ゼオライト触媒を得た。

【００１８】

（異性化反応）

実施例１

ＣＥＢ異性体混合物(o-:m-:p-=49.2: 2.7:48.1(wt%))の混合物２ｇを内容積が１０ｍｌのステンレス製オートクレーブに入れ、これに触媒１を１．０ｇ添加し、室温、大気圧で２０ｍｌの水素を充填して、２７０℃で２時間反応させた。水素供給量は、ＣＥＢ異性体混合物に対して５．６モル％に相当する。反応終了後、反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。結果を表１に示した。

【００１９】

実施例２

実施例１で用いたＣＥＢ異性体混合物とＣＢの混合物（ＣＥＢ／ＣＢ＝４（ｗｔ／ｗｔ））２．５ｇを使用した以外実施例１と同様にして行った。結果を表１に示した。

【００２０】

実施例３

実施例１で用いたＣＥＢ異性体混合物とＣＢの混合物（ＣＥＢ／ＣＢ＝２（ｗｔ／ｗｔ））３ｇを使用した以外実施例１と同様にして行った。結果を表１に示した。

【００２１】

【表１】

実施例	原料	ＣＥＢ組成　％		
		ｏ－	ｍ－	ｐ－
1	CEB	29.8	49.4	20.7
2	CEB/CB=4	31.5	47.2	21.3
3	CEB/CB=2	32.6	45.8	21.6

【００２２】
実施例４
触媒１を用いて固定床流通反応器を使用し、ＣＥＢ異性体混合物(o-:m-:p-=59.0: 5.6:35.4(wt%))に水素をＣＥＢ異性体混合物に対して５．６モル％供給して、異性化反応を行った。結果を表２に示した。
【００２３】
実施例５
触媒１を用いてＣＥＢ異性体混合物(o-:m-:p-=59.0: 5.6:35.4(wt%))とＣＢの混合物（ＣＥＢ／ＣＢ＝２（ｗｔ／ｗｔ））を使用した以外実施例４と同様にして行った。結果を表２に示した。
【００２４】
比較例１
触媒１を用いて水素を無供給で実施例５と同様にして行った。結果を表２に示した。このように水素が存在しないと約２００時間後に触媒活性が６％も低下してしまうことが分かる。
【００２５】
比較例２
触媒２を用いて実施例４と同様にして行った。結果を表２に示した。金属を含まない酸型のモルデナイト型ゼオライト触媒は水素が存在しても触媒活性の低下が非常に大きいことが分かる。
【００２６】
【表２】

実施例	m-CEB組成 % 反応時間 hr 10	100	200	m-CEB/CEB=48wt% の時の CEB 回収率 %
4	48.7	48.5	48.2	97.0
5	50.1	49.7	49.4	99.0
比較例				
1	48.6	45.4	42.6	99.0
2	50.3	45.3	43.1	96.0

反応条件： WHSV(CEB)= 1.3 hr^{-1}　反応温度 245 ℃　反応圧力 4 MPa

【００２７】

【発明の効果】

本発明により、クロロエチルベンゼンをゼオライトと接触させることにより異性化して所望のクロロエチルベンゼンを有効に得ることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－１０４６５７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１９６５２９（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２５４６３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２５８６３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１８７６４９（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３０９１９７（ＪＰ，Ａ）
AKERVOLD,I. et al., ACTA CHEMICA SCANDINAVICA Series B Organic Chemistry and Biochemis try, １９８５年, Vol.B39, No.6, p.437-444

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C07C 17/358
B01J 29/06
B01J 29/18
C07C 25/02
C07B 61/00