

## 《解説》

# ペンタシル型ゼオライトの酸性質制御と触媒作用に関する研究 (抜粋)

佐藤 洋

住友化学工業株式会社有機合成研究所

ペンタシル型ゼオライトを用いる有用化合物の気相合成を検討し、活性点の解明を行った。

1) *m/p*-混合シメンの *p*-選択的脱アルキル化では、MgO担持 Li-ZSM-5 が *p*-シメン転化率=90%、*m*-シメン保持率=100%という良好な形状選択性を与えた。Li イオン交換により、適度な酸性が発現した為である事を明らかにした。

2) シクロヘキサノンオキシムの  $\epsilon$ -カプロラクタムへの気相ベックマン転位に於ては、活性点が通説の強酸点ではなく、ゼオライト細孔外表面の中性シラノール基である事を初めて明らかにした。吸着オキシムの温度変化を FT-IR で追跡した結果、転位は 100°C で既に生じており、350°C の反応温度は、生成ラクタムの脱離に必要と判明した。Si/Al = 30000 と云う酸点を含まないペンタシル型ゼオライトをトリメチルクロロシラン (TMCS) で気相 CVD 処理する事により、オキシム転化率 = 100%、ラクタム選択率 = 95% の良好な結果を得た。

3) アルデヒド類とアンモニアからのピリジン塩基類気相合成に於ては、ZSM-5 を Pb(II)、Tl(I) などでイオン交換する事により、収率が向上する (Yd=81%) 事を見出した。イオン交換の効果解明は今後の課題である。

## 1. はじめに

Mobil Oil 社及び UCC 社によって開発された ZSM-5<sup>1)</sup> やシリカライト<sup>2)</sup> で代表されるペンタシル型ゼオライトは、5員環(ペンタシル骨格)を基本単位として構築されたアルミノシリケートで、以下の様な特徴を有する新規な触媒素材である。

1) Si/Al 原子比を 6~ $\infty$  と広範囲に変えることが出来、固体酸性及び、親水性/疎水性バランスを自在に制御出来る。

2) 細孔径は 5.4~5.6 Å で、ベンゼン環の有効分子径 (5.23 Å) に近く、*o/m/p*-異性体を識別し得る。形状選択性触媒と云われる由縁である。

3) イオン交換によって酸、塩基性のバランスが制御出来ると共に、交換金属イオンの触媒特性を利用出来る。

本論文では工業的に有意義な 3 つの化合物 (①クレゾール前駆体としてのシメン類、② 6-ナイロン原料としての  $\epsilon$ -カプロラクタム、③ 医薬、農薬基幹原料としてのピリジン類) を選び、ペンタシル型ゼオライト触媒を用いる気相合成反応を検討した。

その結果、触媒性能向上に関する幾つかの発見を伴って工業プロセスとしての完成度を高めると共に、その触媒作用の本質をかなりの程度まで、明らかにする事が出来た。以下、各検討結果の概要を説明する。

## 2. ペンタシル型ゼオライトのキャラクタリゼーション<sup>3)</sup>

まず触媒作用を論ずる基本となる固体酸分析手法の確立を目指し、H-ZSM-5 の酸性質を①アミン滴定法、②アンモニア-TPD 法、及び③ピリジンの GC パルス吸着法で比較測定した結果、(a) 酸量は Al 含量の約 60% に相当すること、(b) その酸強度は  $H \leq -3.0$  以下の強酸性である事が判ったが、④吸着ピリジンの FT-IR 分析法では酸量が Al 含量の約 30% 程度となり、分子吸光係数の見直しが必要と判った。一方、アンモニア-TPD 測定の結果、Na-ZSM-5 には  $Na^+$  のルイス酸性に由来すると思われる極めて弱い酸点が検出されたが、Si/Al  $\geq 6700$  の高シリカ H-ZSM-5 には殆ど酸量が検出されな

かった。

また、FT-IRによるシラノール基分析の結果、酸性シラノールはAl含量に比例し、中性シラノールはある程度までは細孔外表面積に比例的である事が判った。

細孔外酸点は基質の拡散抵抗を受けないため、場合によっては触媒反応を大きく左右する。その意味で、細孔外表面積(ESA)の評価は重要である。ESA測定法として、水熱合成後のテンプレートを含むままにBET表面積を測定すると云う簡易測定法を開発、提案した<sup>4)</sup>。

### 3. シメン類のパラ位選択的脱アルキル化反応：触媒開発とそのキャラクタリゼーション<sup>5)</sup>

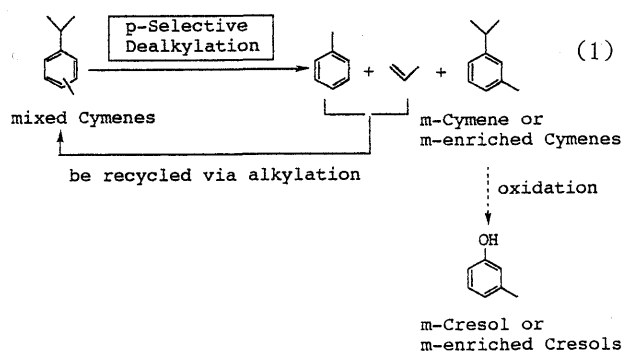
クレゾールの*m/p*-比制御は誘導体バランス上必須の課題なるも、有効な手段が開発されていなかった。シメンの*p*-選択的脱アルキル化(式(1))は、*m*-リッチクレゾール製造に有効な手段となる。

*p*-選択性の発現にはZSM-5にアルカリ土類金属酸化物(MgOなど)の担持が有効である事を見出した。細孔外表面の活性点を被毒する事により細孔内の活性点のみが働き、*p*-シメン転化率=90%、*m*-シメン保持率=100%と云う高い形状選択性が得られた<sup>6)</sup>。

難渋した課題は、脱アルキル化活性を維持しながら、脱離するプロピレンのオリゴメーション等の副反応を抑制し、回収プロピレン純度を上げ、且つ触媒寿命を延ばす事であった。これに対する答えは以下に示す様に、デリケートな酸性質の制御である事を見出した：

1) Liイオン交換<sup>6)</sup>：Li-ZSM-5は穏やかなるも十分な酸性を有し(図1)、1000時間反応後も高い活性と選択性を示し、再生可能であった(表1)。

2) H-ZSM-5のNaによる部分イオン交換<sup>7)</sup>：Na<sup>+</sup>で部分的に遮蔽されたH<sup>+</sup>が適度な酸性を有し、低活性ながら高い選択率を示した。



3) Si/Al=5000 (Al=90 ppm)の高シリカH-ZSM-5：酸量が少ないため脱アルキル化活性は低い、回収プロピレンの純度は高い。

上記結果より、本反応に対しては酸強度と酸量の積が、高い選択率を得る為の鍵であると結論した。

### 4. シクロヘキサノンオキシムのε-カプロラクタムへの気相ベックマン転位反応：触媒の開発とそのキャラクタリゼーション

本反応は、硫酸を副生しない無公害型プロセス(式(2))として多くの研究が為されて来たが<sup>8~10)</sup>、未だ満足すべき触媒は見い出されていない。液相ベックマン転位反応は発煙硫酸を当量以上用いて行われるため、固体触媒を用いる気相転位反応に於いても強酸性触媒の研究が中心であった。

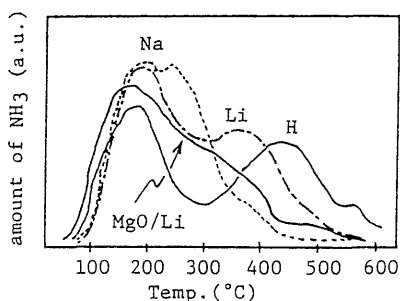


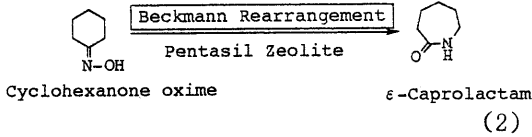
Fig. 1. NH<sub>3</sub>-TPD Spectra of M-ZSM-5s (M: H, Li, Na).

Table 1. Time-on-stream of 20%MgO/Li-ZSM-5 catalyst.\*

Time-on-stream (hr)	<i>p</i> -Cym. conv. (%)	<i>m</i> -Cym. recov. (%)	C <sub>3</sub> ' purity (%)	Analysis of catalysts		
				BET (m <sup>2</sup> /g)	Py. (μmol/g)	Coke (wt%)
0	89.0	100	97.0	254	172	0
1,000	72.0	95	99.0	190	136	6
Regenerated**	88.0	100	97.0	256	168	0

\* Si/Al=42.0, Li/Al=1.34, Temp.=450°C, SV=200hr<sup>-1</sup> (WHSV=2.45hr<sup>-1</sup>)

\*\* Calcined after 1,000hrs' run in 10%O<sub>2</sub> at 530°C.



我々は、ペンタシル型ゼオライト上での気相ベックマン転位に於けるオキシム転化率、並びにラクタム選択率が以下の傾向を示す事を初めて見出した<sup>11, 5, 12)</sup>：①転化率及び選択率ともにゼオライトのSi/Al比と共に増加し、Si/Al≒27000の超高シリカゼオライトが高い転化率と選択率を示す(図2)、②転化率及び選択率ともにゼオライトの細孔外酸量の減少と共に増加し、酸量が殆どゼロのゼオライトが高い活性と選択率を示す(図3)、③転化率及び選択率ともにゼオライトの細孔外表面積と共に増加する(図4)、④転化率及び選択率ともにゼオライトの結晶化度と共に増加する(図5)。また、同様条件を満たすSi/M≧1000以上の高シリカ型メタロシリケート(M=Ga, Zrなど)が高いオキシム転化率と高いラクタム選択率を示す事も見出した<sup>13)</sup>。更に

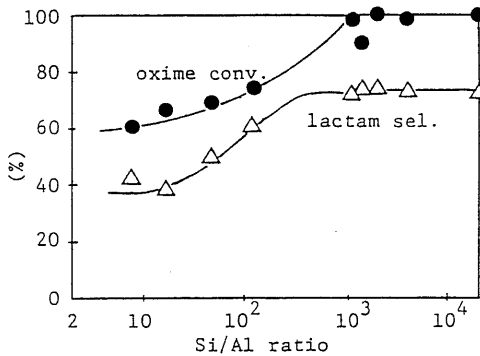


Fig. 2. Influences of Si/Al ratios of ZSM-5 on the rearrangement.

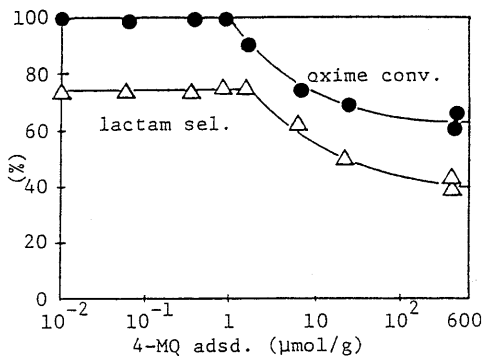


Fig. 3. Influences of acid amounts (4-methylquinoline adsorbed) on the external surface of ZSM-5 on the rearrangement.

本転位反応は、トリプロピルアミン等の塩基を大量に希釈剤として用いても活性の低下は見られない<sup>14)</sup>。以上の事実を総合して、本転位反応の活性点は、従来からの通説である強酸点ではなく、ペンタシル型ゼオライトの細孔外表面にある中性シラノール基である事を初めて明らかにした。更に、このシラノール基は結晶性部分に存在することが重要で、非晶質部分のシラノール基や酸性のシラノール基は選択率を下げ、コーキングによる失活が大きい。

最適なペンタシル型ゼオライトは、テトラエチルオルソシリケートを珪素源とし、Al源は使わず、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドをテンプレートとして“液相法”と名付けた水熱合成法で得られる(図6)<sup>12)</sup>。このものは酸点を全く含まず、高い結晶化度と、広い細孔外表面積を有するため、ラクタム選択率が高く(～85%)、コーキングによる失活

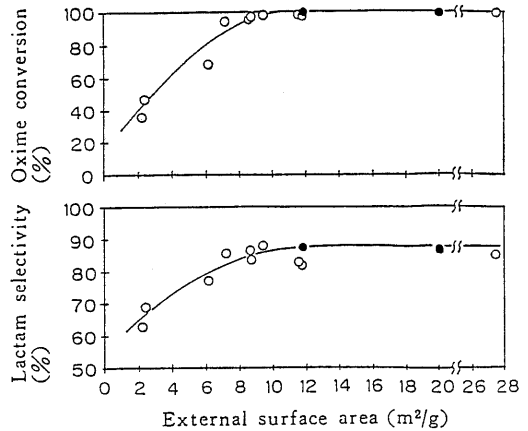


Fig. 4. Influences of the ESA of ZSM-5 on the rearrangement.

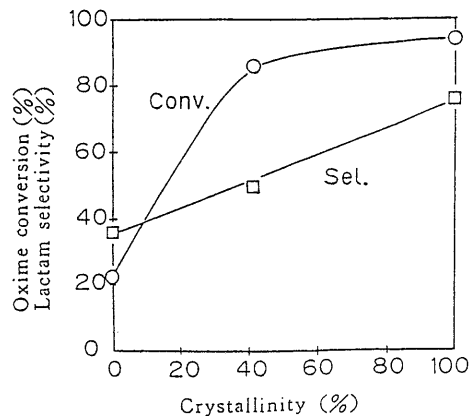


Fig. 5. Influences of the crystallinity of ZSM-5 on the rearrangement.

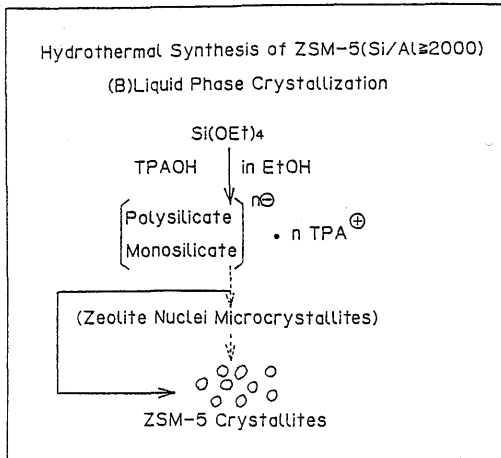


Fig. 6. Estimated model for liquid-phase crystallization.

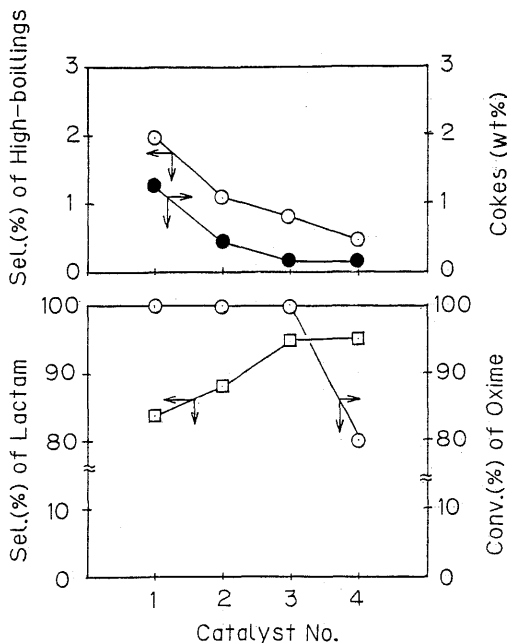


Fig. 7. Influences of TMCS treatment of ZSM-5 on the rearrangement.

Catalyst:

No. 1; Non-treated,

No. 2; TMCS = 0.6ml/g. (100°C),

No. 3; TMCS = 0.6ml/g. (350°C),

No. 4; TMCS = 1.2ml/g. (350°C).

も少ない。

超高シリカ (Si/Al  $\geq$  30,000) ペンタシル型ゼオライトのラクタム選択率は、トリメチルクロロシラン (TMCS) による気相表面修飾 (CVD 処理) で更に向上し、オキシム転化率 = 100% に於いてラクタム選択率 = 95% と云う極めて高い成績を与える (図 7)<sup>15,16)</sup>。この TMCS 処理はシラノール基密度を減少させて疎水性を増す事により、反応中間体のスムーズな転位を促すと共に、生成ラクタムの速やかな脱離を促進すると推定される。

転位過程を in-situ FT-IR で追跡した結果、① 転位反応は 100°C で既に生じており、350°C と云う反応温度は生成ラクタムの脱離に必要な事 (図 8)、及び② 中性 (末端) シラノール基とオキシム水酸基の間に強い相互作用が観察され、転位中間体として、オキシムシリルエーテルの形成が示唆される事 (式 (3)) を見い出した<sup>17)</sup>。

但し転位中間体については、350°C と云う高温では、中性シラノール基が相対的に弱塩基性であるオキシム水酸基に対して酸性的に挙動し、その結果、

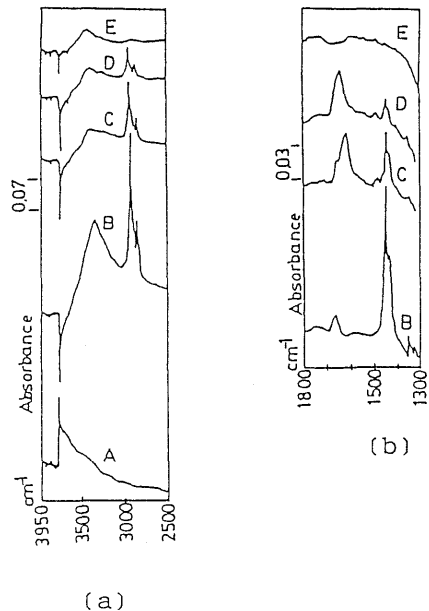
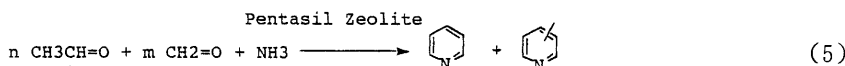
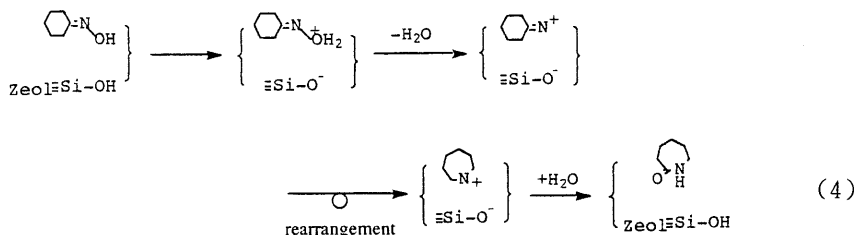
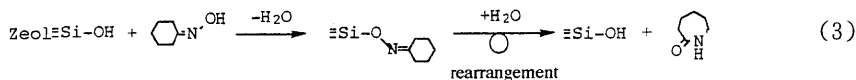


Fig. 8. Temperature dependence of FT-IR spectra of adsorbed oxime on ZSM-5 (Si/Al = 1640).

A: Evacuated at 500°C,

B ~ E: Oxime adsorbed, then evacuated at 35°C (B), 100°C (C), 250°C (D), and 400°C (E). (Lactam carbonyl peak at 1637 cm<sup>-1</sup> can be recognized even at 100°C in C).



Pyridine Picolines

通常のイミニウムカチオン機構で転位が進行している事も考えられる(式(4))。より工夫された検証実験が必要である。

### 5. ピリジン塩基類の気相合成触媒の開発

ピリジン塩基類は医薬、農薬の基幹原料であるが、シリカアルミナ系触媒を用いる気相合成法<sup>18)</sup>については更なる効率向上が望まれていた。Nepera社はH-ZSM-5を触媒とする流動層プロセスを開発している<sup>19)</sup>。我々はアセトアルデヒド/ホルムアルデヒド/アンモニアからのピリジン塩基類気相合成(式(5))に対し、Si/Al=30~120の中程度の酸量を持つペンタシル型ゼオライトをPb(II), Tl(I)などでイオン交換した触媒を用いる事により、ピリジン塩基類の収率が大幅に向上する事を見出した(Yd=81%;表2)<sup>20)</sup>。このイオン交換の効果であるが、ある程度酸量を制御する事は判ったが、活性の傾向を説明するには不十分で、イオン自身の特性(脱水素能など)も考慮する必要がある。

### 6. 結 言

本研究を通じて、ペンタシル型ゼオライトの優れた形状選択性及び固体酸性(ある場合には非酸性的特性)を明らかにすることができた。これらの特性は、ペンタシル結晶構造、細孔構造、広範に変化可能なSi/Al組成比、及びイオン交換特性に由来する。他にも多くの化学プロセスがこのペンタシル型ゼオライトを用いて開発され、且つ幾多の触媒基礎研究をも触発していることを考慮すると、新規な物質の発明こそが新しい触媒化学を開く鍵であると思

Table 2. Influence of ion-exchange in ZSM zeolites in the synthesis of pyridine bases.

Catalyst	Yield/% based on aldehydes				Total
	pyridine	picolines			
		α -	γ -	β -	
H-ZSM-5	42	3	5	11	61
Tl-ZSM-5	63	6	3	9	81
Pb-ZSM-5	60	7	4	8	79
Co-ZSM-5	57	6	8	7	78
Zn-ZSM-5	58	6	6	9	79
Tl-ZSM-11	60	5	5	8	78
Pb-ZSM-11	57	5	5	9	76
Ag-ZSM-5	42	3	6	11	62
Cu-ZSM-5	42	3	5	10	60
Ni-ZSM-5	42	3	4	11	60

いを更に強くした。

### 引用文献

- 1) R. J. Argauer and G. R. Landolt, U.S. Patent No. 3072886 (1972) (to Mobil Oil).
- 2) R. W. Grose and E. M. Flanigen, U.S. Patent No. 4061724 (1977) (to UCC).
- 3) 佐藤 洋, 広瀬賢一, 北村 勝, 日化誌, 1989, No. 9, p. 1550.
- 4) H. Sato, A. Sakamoto, K. Hirose and K. Chikaishi, Chem. Letters, 1989, p. 1695.
- 5) H. Sato, N. Ishii, K. Hirose and S. Nakamura, Proceed. of the 7th Intern. Zeolite Conf., 1986, p. 755.
- 6) 佐藤 洋, 石井典生, 中村収三, 特開昭 61-47425 (1986) (住友化学).
- 7) 佐藤 洋, 石井典生, 広瀬賢一, 中村収三, 特開昭

- 59-216835 (1984) (住友化学).
- 8) 村上雄一, 佐伯幸雄, 伊藤鋪市, 日化誌, 1978(1), p. 21.
  - 9) Germany Patent No. 1227026 (1967) (to BASF).
  - 10) S. Sato, K. Urabe and Y. Izumi, *J. Catal.*, **102**, 99 (1986).
  - 11) 佐藤 洋, 広瀬賢一, 石井典生, 馬田洋一, 特開昭 62-123167 (1987) (住友化学).
  - 12) 佐藤 洋, 広瀬賢一, 北村 勝, 日化誌, 1989(3), p. 548.
  - 13) 佐藤 洋, 広瀬賢一, 石井典生, 馬田洋一, 戸島秀人, 北村 勝, 特開昭 63-54358 (1988) (住友化学).
  - 14) H. Sato and K. Hirose, *Chem. Letters*, 1993, p. 1765.
  - 15) 佐藤 洋, 広瀬賢一, 石井典生, 戸島秀人, 北村 勝, 特開昭 62-281856 (1987) (住友化学).
  - 16) H. Sato, K. Hirose, M. Kitamura and Y. Nakamura, *Proceed. of the 8th Intern. Zeolite Conf.*, 1989, p. 1213.
  - 17) H. Sato, K. Hirose and Y. Nakamura, *Chem. Letters*, 1993, p. 1987.
  - 18) A. E. Tschitschibabin, *J. Prakt. Chem.*, **107**, 122 (1924).
  - 19) D. Feitler, W. Schimmng and H. Wetstein, *Europ. Patent No. 131887* (1985) (to Nepera Chem.).
  - 20) 清水信吉, 阿部伸幸, 道場正則, 井口 晃, 佐藤 洋, 広瀬賢一, 馬田洋一, 特開昭 62-181256 (1987) (広栄化学, 住友化学).

### Studies on the Acidity Control and the Catalysis of the Pentasil Zeolites

Hiroshi SATO

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Organic Synthesis Research Laboratory

The following three vapor phase reactions were examined over pentasil zeolites, and the high catalytic performances were obtained. The elucidation of the active sites for each reaction was partly successful.

In the para-selective dealkylation of cymenes, Li-ZSM-5 impregnated with MgO was found to exhibit a high selectivity due to the proper weak acidity of Li<sup>+</sup> cation.

In the Beckmann rearrangement, the high lactam selectivity as 95% (at a 100% conversion of oxime) was obtained over the extremely high silicious pentasil zeolite (with no acidity) which was treated with trimethylchlorosilane (TMCS). The active site for this rearrangement was elucidated to be a neutral silanol group on the external surface of zeolite.

In a vapor phase synthesis of pyridines over ZSM-5, the yield was improved (Yd. = 81%) by the ion exchange with metal cations such as Tl(I) or Pb(II) etc.