

## 《 解 説 》

## ゼオライトを用いたアダマンタン合成

小島明雄, 斎藤昌男, 緒方政光\*, 鶴田俊二\*

出光興産株式会社, \*触媒化成工業株式会社

アダマンタン (ADM) は医薬原料, 光学材料として利用されている有用な化合物である。現在, アダマンタンはテトラヒドロジシクロペンタジエン (THDP) を原料とし, 塩化アルミニウムを用い異性化して製造されている。しかし, この方法はアダマンタンの2倍近くの廃アルミを副生すると共に, 多量の塩素系溶媒を使用する環境への負荷が極めて高いプロセスである。これらの問題を解決するため, ゼオライトを始めとする種々の固体酸触媒への代替が検討されてきたが, アダマンタンへの選択的な異性化は難しく, 工業レベルで満足できる触媒を開発するには至っていなかった。副生成物のほとんどはTHDPの水素化分解生成物であり, この水素化分解反応を抑制することが触媒開発のポイントである。筆者らは白金を担持したY型ゼオライトをベースに, 希土類の担持, 反応系への水あるいは芳香族化合物の添加により, 触媒の酸性質および水素化能を制御し, 工業生産レベルの収率を達成することができた。開発した触媒を用いたプロセスは, 塩化アルミ法に比べ, 非常にシンプルであり, 廃棄物を生成しないだけでなく, 生産性が高い。

## 1. はじめに

アダマンタンは10個の炭素がダイヤモンドと同じように配置したかご型の構造をもつ炭化水素である。その構造から, 熱安定性, 潤滑性がよく, 脂溶性が高いといったユニークな特性を有している。図1にアダマンタン誘導体の用途展開を示す。上記のような特性を活かして光学材料, 電子材料, 医薬品原料, 昇華性担体, 潤滑油, 接着剤, 塗料といった分野で積極的に用途開発が行われてきた<sup>1-6)</sup>。しかし, 原料であるアダマンタンの価格が, 比較的高価であることから, 実用化された例は少なく, パーキンソン氏病の治療薬として開発され, 現在ではインフルエンザの治療薬としても用いられている塩酸アマンタジン (1-アミノアダマンタン塩酸塩) が知られている程度であった。しかし, 近年になってアダマンタン骨格を有する樹脂が, 半導体製造用のフォトレジスト材料として着目され, 実用化され始めている<sup>7,8)</sup>。

アダマンタンは古くから石油の高沸点留分に存在

することが知られていたが, 現在では, ジシクロペンタジエンの水素化によって生成するテトラヒドロジシクロペンタジエン (THDP) を塩化アルミニウムによって異性化する方法で製造されている (スキーム1)。THDPからアダマンタンへの異性化の反応機構については, Engler<sup>9)</sup>らの報告がある。まず, 酸点上でカルベニウムイオンが生成する。生成したカルベニウムイオンが1, 2アルキルシフトを繰り返し, 最終的に最も熱力学的に安定なアダマンタンに至ると考えられている (スキーム2)。

工業的には塩化アルミ+ジクロロエタンが触媒として使用されており, 30~40%の収率でアダマンタンが得られるが, ① アダマンタンに対し, 重量で約2倍の塩化アルミが必要であり, かつ反応中に重質分と錯形成するため再利用できない。従って大量の廃アルミを副生すること, ② 環境への影響が懸念される塩素系溶媒であるジクロロエタンが必須であること, ③ 塩化アルミは腐食性が強いいため反応装置に耐食性が要求される等の問題がある。

## 2. 固体触媒によるアダマンタン合成と問題点

上記問題点を解決するため, これまでいくつかの固体触媒法が検討されてきた。例えばPlate<sup>10)</sup>らは硫酸処理したシリカアルミナ触媒を用い, 気相反応で

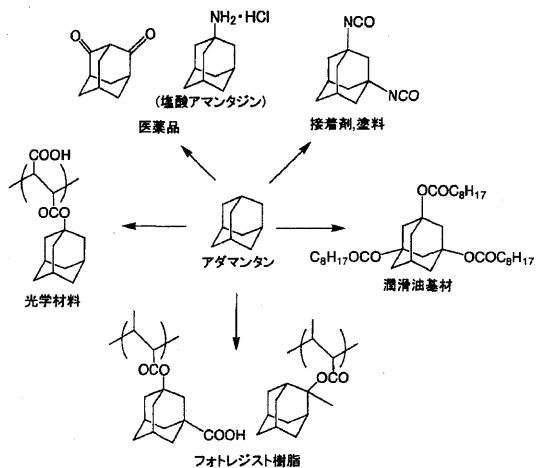
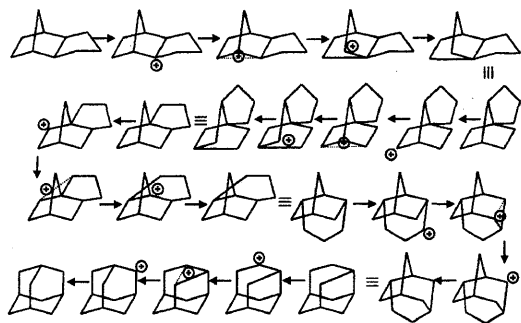
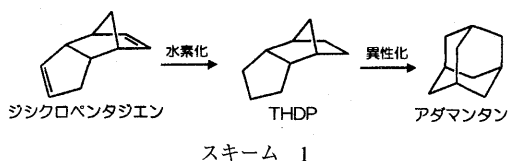


図1 アダマンタン誘導体の用途



アダマンタンが生成することを見出している。また、Johnstone<sup>11)</sup>らは塩素化白金アルミナを用いることで、高収率でアダマンタンが生成すると報告している。しかし、これらの触媒系は十分な寿命を有しておらず工業的に満足できるレベルとは言えない状況であった。Honna<sup>12)</sup>らは貴金属を担持したY型ゼオライトを用い、塩化水素共存下で反応を行う方法を提案している。この触媒は反応と共に炭素質が付着し、活性が低下するが、原料供給を停止し、水素処理を行うことで再生可能である。しかし、塩化水素を使

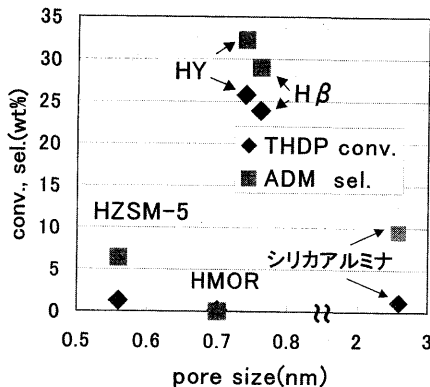


図2 細孔径の影響。前処理条件：N<sub>2</sub>, 500℃, 3 h, 反応条件：200℃, 4 h, 常圧, THDP : 5 g, 触媒 : 1 g。HZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25), HMOR (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15), HY (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5), Hβ (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 27), シリカアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 : 28 wt%)

用することから、反応装置に高級材質が必要である。また、工業化を考える上では触媒寿命も必ずしも十分とは言えなかった。

そこで筆者らは塩化水素フリーでアダマンタン収率、寿命の面で工業的に満足できる性能を有する触媒の開発を目指した。本報ではその開発経緯の概略について解説する。

### 3. 担体の探索

まず、どのような固体酸触媒がアダマンタン合成に適するのかスクリーニングを行った。反応はオートクレーブを用いバッチで行った。結果を図2に示す。ZSM-5, モルデナイト, Y型ゼオライト, ゼオライトβ, シリカアルミナを検討した結果, Y型ゼオライト, ゼオライトβが比較的高いアダマンタン生成活性を示した。ZSM-5, モルデナイトのような細孔径が小さいゼオライトでは, THDPあるいはアダマンタンが嵩高い分子であるため, 細孔内で反応が起こらず, ほとんど活性を示さない。また, ゼオライトに比べ, 酸量(酸密度)が少ないシリカアルミナも, アダマンタン生成活性を示さなかった。

以上の結果, アダマンタン生成には一定以上の細孔径を有し, かつ多量の酸点(酸密度)が必要であることが明らかとなった。Y型ゼオライトにするかゼオライトβにするかについては, 工業的な実績が多い, Y型ゼオライトをベースとして検討を進めた。

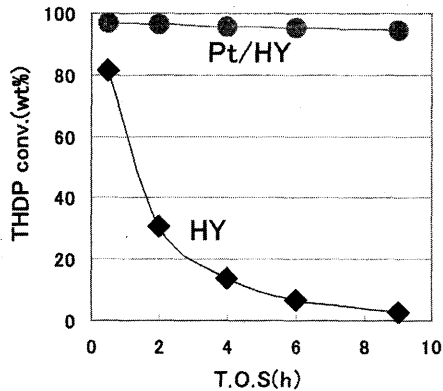


図3 転化率の経時変化。325℃, 5 MPa, WHSV = 2.4 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/THDP = 2.5

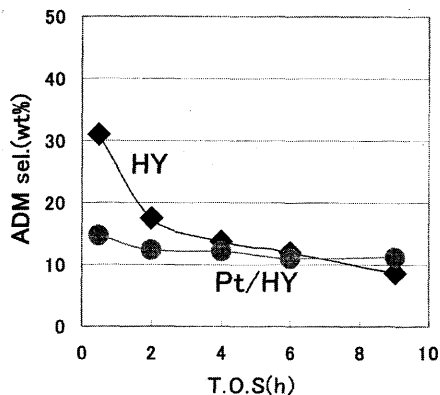


図4 選択率の経時変化。325℃, 5 MPa, WHSV = 2.4 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/THDP = 2.5

#### 4. Y型ゼオライトの問題点

バッチでの検討でY型ゼオライトがアダマンタン生成活性を示すことは分かったが、どの程度その活性を維持するのか、固定床連続流通反応装置を用いて調べた(図3, 4中のHY)。反応初期には比較的高い活性を示すものの、その活性は数時間という短い時間で失われた。使用後の触媒には多量の炭素分が付着しており(表1)、劣化の原因はコーキングによるものと考えられる。そこで、コーキング劣化の抑制を目的としPtを担持し、水素加圧下反応を行った。結果を図3, 4に併せて示す(Pt/HY)。図3に示すように転化率の急速な低下は見られなくなった。また、表1に示すように炭素分の付着もかなり低下してお

表1 触媒上への炭素付着量

		炭素 (wt%)
HY	Fresh	0.8
	Spent	19.8
Pt/HY	Fresh	0.7
	Spent	7.8

り、コーキングによる劣化を抑制することができた。しかし、アダマンタン選択率は11%と極めて低いものだった(図4)。この原因は副生成物として環が切れた水素化分解物が生成するためである。図5に生成物のGCチャートを示す。構造は特定できていないが、副生成物として、THDPの環が一箇所切れた構造の数十種類の異性体(C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>)が生成している。従って、触媒の劣化を抑えながら、この水素化分解反応を抑制し、選択率を向上することが触媒開発の最大の課題となる。

#### 5. 触媒開発のポイント

ここで用いている触媒は二元機能、すなわち、酸性と水素化能を有している。酸性および水素化能が反応に及ぼす影響は次のように考えられる。酸性については強すぎると分解反応が促進され、逆に弱すぎると異性化反応が起こらない。水素化能については弱すぎると触媒が劣化してしまい、強すぎると水素化分解が進行し、選択率が低下する。つまり、長寿命かつ高選択触媒の開発のキーポイントは酸強度と水素化能をうまくバランスすることにあると考えられる。

はじめに、酸強度のコントロールによる選択率の向上を試みた。

#### 6. 酸強度のコントロールによるアダマンタン選択率の向上

まず、ゼオライトの酸性質に大きく関与するシリカ/アルミナ比の影響を調べた。図6にシリカ/アルミナモル比に対し、アダマンタン選択率をプロットしたグラフを示す。尚、シリカ/アルミナ比=5以外のものはスチーミング処理を行ったいわゆるUSYである。一般にゼオライトではシリカ/アルミナ比が低いほど酸強度が弱くなると言われているが、アダマンタン合成においても、シリカ/アルミナ比の低下に

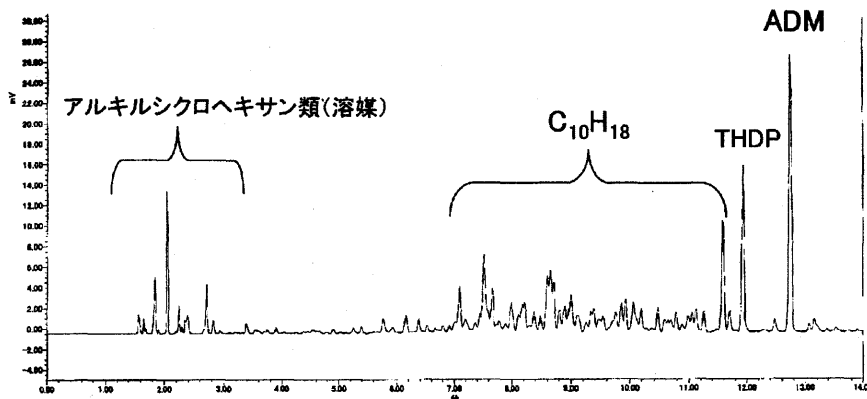


図5 生成物のGCチャート

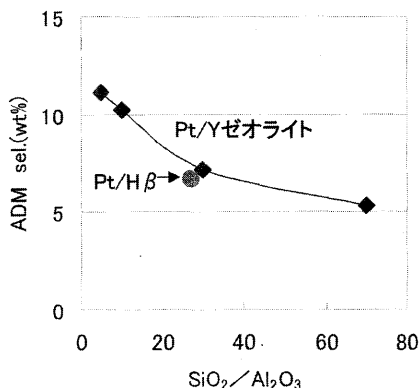


図6 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比とADM選択率の関係。325℃, 5 MPa, WHSV = 2.4 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/THDP = 2.5

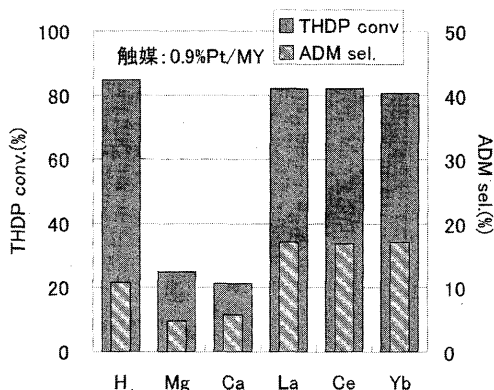


図7 担持金属種と反応成績の関係。325℃, 5 MPa, WHSV = 4.8 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/THDP = 2.5

に伴い、酸強度が低下し、分解反応が抑制され、選択率が上昇しているものと考えられる。また、シリカ/アルミナ比のアダマンタン選択率への影響は酸強度だけでなく、酸量も関与していると思われる。アダマンタンへの異性化反応は、酸点上で起こっており、酸量が増加（シリカ/アルミナ比が低下）すれば相対的に水素化分解反応に比べ、異性化反応の速度が増大し、選択率が向上しているのではないかと考えている。

尚、図6にはゼオライトβの結果も併せて示しているが、ゼオライトβはそもそもY型に比べてシリカ/アルミナ比が高く（酸量が少なく）、低選択率であった。

次の酸強度の制御法として、アルカリ土類金属並びに希土類の担持を試みた。ベースのY型ゼオライ

トは最も選択率が高かったシリカ/アルミナ比=5 (HY) を用い、担持はイオン交換法により行った。図7に結果を示す。Ca, Mg等のアルカリ土類金属では転化率が著しく低下した。これは酸強度が弱すぎるためと考えられる。一方、La, Ce等の希土類では、ほとんど転化率が低下することなく、選択率が向上した。希土類の種類はあまり反応に影響しなかった。

担持量の影響に関してはイオン交換率100%までは担持量の増加に伴い、アダマンタン選択率は単調に上昇した(図8)。図9はここで用いた触媒の酸強度分布をアンモニア微分吸着熱測定により測定したものであるが、担持量の増加に伴い、アンモニアの微分吸着熱は低下しており、酸強度が弱くなってい

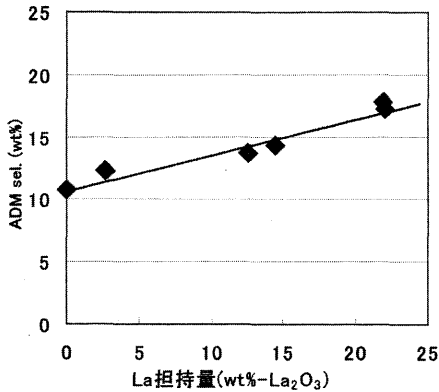


図8 La 担持量と ADM 選択率の関係。325℃, 5 MPa, WHSV = 2.4 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/THDP = 2.5

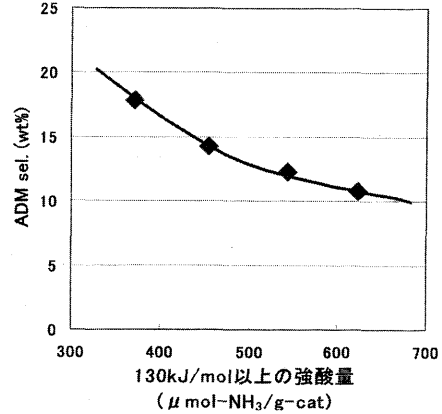


図10 強酸量と ADM 選択率の関係。325℃, 5 MPa, WHSV = 2.4 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/THDP = 2.5

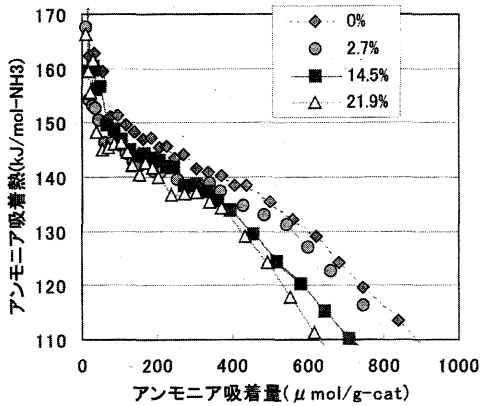


図9 La 担持量が異なる Pt/LaY のアンモニア微分吸着熱測定結果

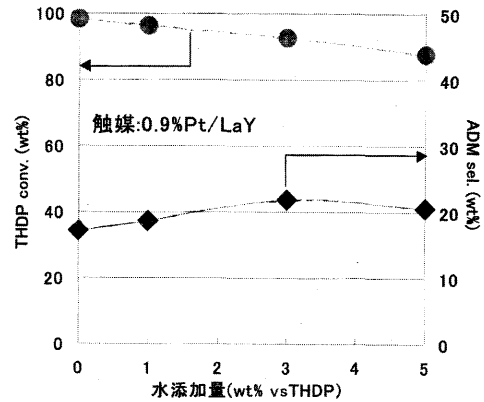


図11 水の添加効果。325℃, 5 MPa, WHSV = 0.6 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/THDP = 2.5

ることが確認された。図10は130 kJ以上の酸量に対し、アダマンタン選択率をプロットしたものであるが、強酸量の低下に伴い、アダマンタン選択率が向上していることがわかる。

尚、イオン交換率100%の触媒にさらに含浸法で強制的にLaを担持したものも評価してみたが、転化率が低下するのみで選択率向上の効果はなかった。転化率の低下は、過剰なLaが細孔を狭くしたのが原因ではないかと推測している。

ここで、さらに酸強度を下げるため、水の反応系内への添加を試みた。THDPに対する水の添加量に対して選択率をプロットしたグラフを図11に示す。水添加は効果を示し、THDPに対して水を3 wt%添

加した場合にアダマンタン選択率は最大となり、20%を超えるまで向上した。さらに水を添加すると逆に選択率は低下した。この原因はアルカリ土類金属担持と同様に、酸強度が低下しすぎて、分解反応のみならず、異性化反応も進行しなくなったためと考えられる。尚、水を添加すると酸強度分布が均一になるとも言われており、その効果が選択率向上に寄与しているのかもしれない。

## 7. 白金上での水素化分解の抑制によるアダマンタン選択率の向上

これまで、酸強度の制御による水素化分解の抑制について説明してきたが、水素化分解反応は酸点上

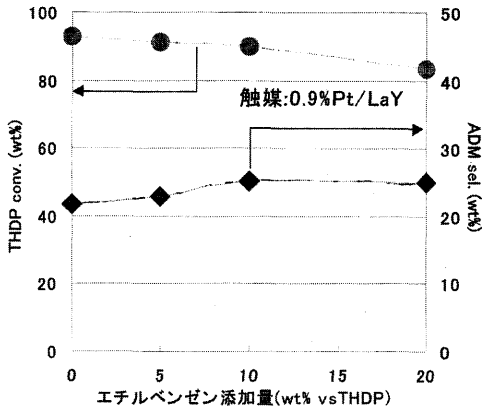


図12 芳香族の添加効果。325℃, 5 MPa, WHSV = 0.6 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/THDP = 2.5, H<sub>2</sub>O/THDP = 0.03

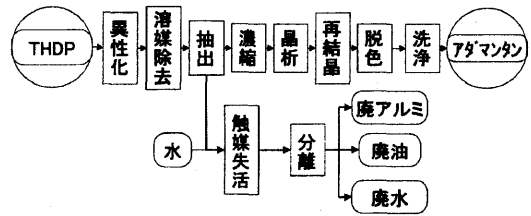


図14 塩化アルミ法のプロセスフロー

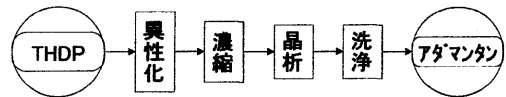


図15 ゼオライト法のプロセスフロー

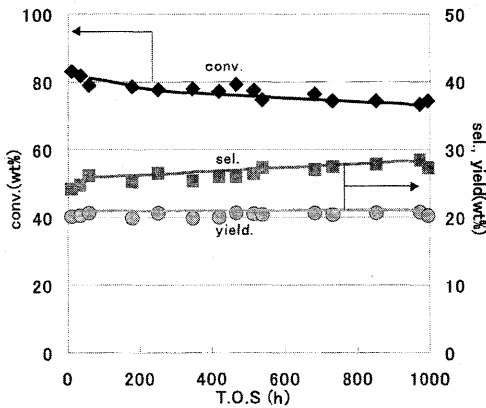


図13 触媒寿命評価結果。325℃, 5 MPa, WHSV = 0.6 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/THDP = 2.5, H<sub>2</sub>O/THDP = 0.03, EB/THDP = 0.1

だけでなく白金上でも起こると言われている。そこで、白金の水素化分解能を若干弱めるため、芳香族の添加を試みた。芳香族としてエチルベンゼンを添加した結果を図12に示す。予想した通り、選択率は向上し、工業化の一つの指標としていたアダマンタン選択率25%をクリアすることが可能となった。

尚、単純に水素/THDPの比を低下させるだけでは、工業的に満足できる触媒寿命を維持しながら、選択率を向上することはできない。

### 8. 触媒寿命

工業化に当たっての最後の大きな課題である触媒寿命を評価した。結果を図13に示す。転化率は緩や

かに低下するが、選択率が向上し、アダマンタン収率としてはほぼ一定となった。転化率の低下ならびに選択率の上昇は、触媒上に付着したコークが、強い酸点から順番に被覆しているためと推測している。尚、この結果から今回開発した触媒は十分実用に耐え得るものであると考えている。

### 9. 製造プロセス

最後に開発したゼオライト触媒を用いた製造プロセスについて簡単に解説する。図14に塩化アルミ法のプロセスフローを示す。大量の廃アルミを副生するだけでなく、複雑な分離・精製、触媒の処理工程が必要である。これに対し、ゼオライト触媒を用いたプロセスは、極めてシンプルである(図15)。このように、開発したプロセスは廃棄物がほとんど出ないだけでなく、非常にシンプルであり、生産性の高いプロセスを実現することが可能となる。

### 10. おわりに

以上、筆者らの開発経緯を中心にゼオライト触媒を用いたアダマンタン合成について解説した。ゼオライトの酸性質ならびに白金の水素化分解能の制御により、触媒寿命を維持しながら、アダマンタン収率を大きく改善することが出来た。しかし、固体酸触媒上でのアダマンタンの生成機構あるいは添加した水、芳香族の役割等が明らかになったとは言い難い。今後、検討が進み、これらの機構が解明されることで、より高性能な触媒の開発が期待される。

最後に、今回開発した触媒を用いたプロセスにより、アダマンタンの製造コストが下がることで、新たな用途開発が進展することを期待したい。

## 文 献

- 1) 大津隆行, 松本章一, 日特開平4-15204 (1992).
- 2) キャサリン・シュイホワ・シア チェン, ドン・ミン シェン, スティーブン・エドワード ウェントゼック, 日特表平8-511023 (1996).
- 3) 大原真里, 柴谷治雄, 日特開平4-308506 (1992).
- 4) 矢野俊彦, 松尾憲忠, 日特開平2-275809 (1990).
- 5) 本名幸作, 清水啓通, 日特開平2-104553 (1990).
- 6) 柴田 暢, 渡辺隆佐, 松井 昌, 吉田善一, 日特開平1-180864 (1989).
- 7) 武智 敏, 小太刀明子, 高橋 真, 日特開平9-73173 (1997).
- 8) 前田勝美, 中野嘉一郎, 大藤 武, 長谷川悦雄, 日特開平8-259626 (1996).
- 9) E. M. Engler, M. Farcasiu, A. Sevin, J. M. Cense, and P. V. Rschleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5769 (1973).
- 10) A. F. Plate, Z. K. Nikitina, and T. A. Burtseva, *Neftekhimiya*, **1**, 599 (1961).
- 11) D. E. Johnstone, M. A. Mckerverey and J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2789 (1971).
- 12) 本名幸作, 飯田 博, 日本化学会誌, **10**, 1292 (1986); 本名幸作, 飯田 博, 下 紳郎, 石橋哲夫, 長田圭司, 日本化学会誌, **10**, 1303 (1986).

## Synthesis of Adamantane Using Zeolite Catalysts

Akio Kojima, Masao Saito, Masamitsu Ogata\*, and Syunji Tsuruta\*  
Idemitsu Kosan Co., Ltd., \*Catalyst and Chemicals Ind. Co., Ltd.

Adamantane is utilized as one of the important ingredients in some pharmacy and for the source of optical materials. The conventional process for the production of adamantane delived from tetrahydrodicyclopentadiene (THDP) in mass scale has needed a large excess of  $AlCl_3$  as a Lewis acid and chlorohydrocarbon as a solvent.

In order to solve these problems, the various kinds of solid acid catalyst have been investigated and, instead of  $AlCl_3$ , have resulted in low selectivity and yield.

Our novel catalyst, Y zeolite modified by rare earth metals and Pt, showed high selectivity of adamantane and long catalytic life under the reaction conditions of adding water and aromatic compounds.

The developed catalyst can be used with chlorine-free and without yielding any waste aluminum compounds in the process.

Keywords: isomerization, tetrahydrodicyclopentadiene, adamantane, rare earth, faujasite