

[Regular Paper]

Catalyst Deactivation of High-silica ZSM-5 Zeolite Modified with Noble Metals during Vapor Phase Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime

Takeshige TAKAHASHI* and Takami KAI

Dept. of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University,
Korimoto 1-21-40, Kagoshima 890-0065, JAPAN

(Received August 15, 2003)

High-silica ZSM-5 zeolites were synthesized by the addition of pentavalent ions, such as phosphorus and arsenic ions, to the mother gel for the zeolite preparation. The Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime in the vapor phase was carried out over the high-silica ZSM-5 zeolites or zeolites modified with noble metals to elucidate the effects of the diluent gas and diluent solvent on the ϵ -caprolactam selectivity and catalyst deactivation. The catalyst lives of the zeolites modified with noble metals were much longer than that of the unmodified zeolite during the rearrangement using carbon dioxide and methanol as the diluent gas and diluent solvent, respectively. Furthermore, the life of the zeolites modified with noble metals was significantly improved by using a small amount of oxygen as the diluent gas. In this case, methanol was the most suitable diluent solvent for the improvement of catalyst life. The catalyst life decreased with increased cyclohexanone oxime concentration in methanol. Therefore, the coke or coke precursor on the acid sites was presumably removed by methanol vapor. These results indicate that a prolonged catalyst life in the vapor phase Beckmann rearrangement can be achieved by the optimum combination of catalyst and reaction atmosphere.

Keywords

Beckmann rearrangement, Catalyst deactivation, High-silica zeolite, Noble metal modification, Solvent effect, ZSM-5 zeolite

1. 緒 言

ϵ -カプロラクタムは、ナイロン-6の原料として重要な化学物質であり、通常はベンゼンを原料とし、シクロヘキサノンあるいはシクロヘキサノールを経由して合成されるシクロヘキサノンオキシム (CHO) を濃硫酸あるいは発煙硫酸を触媒とする液相ベックマン転位反応によって合成されている。この反応は、反応率および選択率も良好であるが、価値の低い硫酸アンモニウムを大量に副産することおよび硫酸の使用による反応装置の腐食などが問題になっている^{1,2)}。

ベックマン転位反応を固体酸触媒で実現する試みは、多くの研究者によってなされてきた^{3)~6)}。しかし、液相法に比較して、 ϵ -カプロラクタム (CL) 選択率が低いこと、あるいは触媒の活性劣化が大きなことなどで実用にはならなかった。佐藤らは、高シリカプロトン交換 ZSM-5 ゼオライト (HZSM-5) を使用することにより、95% に達する CL 選択率が得られることを見出し⁷⁾、さらに希釈溶媒としてメタノールを使用することにより触媒寿命に大幅な改善が見られることを報告した⁸⁾。

また、シリカあるいはアルミナにホウ素を担持した触媒⁹⁾、

酸化タンタル触媒¹⁰⁾、 β 型ゼオライト¹¹⁾、高シリカ HZSM-5 をホウ素で修飾した触媒¹²⁾ を用いることにより、90% 以上の CL 選択率が得られるようになった。さらに最近になって、MCM41 のようなメゾ細孔をもつ物質による反応も行われ、80% 程度の選択性を持つことが報告されている^{13,14)}。しかしながら、これらの触媒を固定層反応装置に使用するには触媒寿命の面で改良の余地がある。筆者らは、インジウムを骨格に含んだ高シリカメタロシリケートを用いて、希釈溶媒としてメタノール、希釈ガスとして二酸化炭素を使用した条件でベックマン転位反応を行うと、触媒寿命が著しく改善されることを報告した¹⁵⁾。

高シリカ ZSM-5 は、一般にシリカライトとして知られているが、市販されているシリカライトを使用しても触媒寿命が向上しなかった。その理由はシリカライトの中に微量のアルミナが含まれているためであった。また、気相ベックマン転位反応の反応機構についても研究が進み、基本的には液相における機構と同一であることが報告されている¹⁶⁾。そして、シラノールネストと呼ばれる4個の Si-OH 基が隣接したところが反応場とする説が支持されている¹⁷⁾。一方、活性劣化のメカニズムについては、諸説が報告されているが、反応のメカニズムの解明より遅れている。

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: takahashi@cen.kagoshima-u.ac.jp

本研究において、ヒ素あるいはリンのような5価イオンをZSM-5合成ゲルに微量混合すると、ゼオライト骨格内に含まれる5価イオンおよびアルミニウムイオンの存在量がICP (inductively coupled plasma) 発光法の検出限界になる程度に減少することを見出した。この方法で調製した高シリカHZSM-5を貴金属で修飾して、触媒寿命に及ぼす触媒および反応条件の影響について検討した。さらに、触媒寿命に及ぼす希釈ガスおよび希釈溶媒の影響について検討した。

2. 実 験

2.1. 高シリカゼオライトおよび貴金属担持ゼオライトの合成

高シリカHZSM-5触媒は次のような手順で合成した。テトラエチルオルソシリケート (TEOS) を100 g, 217.5 gの10 wt% テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド, 214 gのエチレングリコールおよび添加するTEOSから求められるケイ素原子の1/300になるように計算した三塩化リンあるいは三塩化ヒ素を混合して、オートクレーブ中に入れた。これを激しくかくはんしながら、378 Kに昇温して120時間保持した。調製したZSM-5ゼオライトをろ過した後、塩化物イオンが検出されなくなるまでイオン交換水で洗浄し、373 Kで一昼夜乾燥した。得られたゼオライトを873 Kで24 h焼成し、テンプレート剤を除去してデシケーター内で保存した。また、XRD (X-ray diffraction) を用いてZSM-5型であることを確認した。テンプレート剤を除去したZSM-5ゼオライト10 gに対し、1 mol/lの硝酸100 mlを添加し、1週間353 Kに保持してプロトン型にした。このようにして処理したゼオライトを調製時と同様に洗浄、乾燥そして焼成を行った。

得られたゼオライトの表面積は、日本ベル社製Belsorp18を使用して窒素吸着法で測定した。なお、表面積の計算にはLangmuir式を用いた。

このプロトン交換型ゼオライトにパラジウム、ロジウム、ルテニウムの硝酸塩あるいは塩化物を0.5 mass%になるよう含浸法で担持した。なお、ゼオライトのイオン交換では、金属が陽イオンであることが必要であるので、白金の担持にはテトラアンミン錯体を使用した。貴金属の含有量は原子吸光法で測定し、アルミナ、ヒ素およびリンの含有量は試料をフッ化水素酸に溶解した後、ICP発光法で測定した。

使用した高シリカHZSM-5の酸量および酸強度は日本ベル社製全自動昇温脱離スペクトルメーター (TPD-1-A1) を使用してアンモニアTPD (temperature programmed desorption) 法で測定した。ゼオライトの前処理法と測定法については、丹羽らによって提案された標準的測定法によった¹⁸⁾。なお、今回使用

したゼオライトのアンモニア脱離量は小さく、脱離ピークが観測される限界であったため、脱離量については島津製作所製熱重量分析装置 (DTG-50) を用いて質量変化から測定した。

2.2. 気相ベックマン転位反応および速度解析

CHOのベックマン転位反応は、常圧で操作される固定層触媒反応器で行った。触媒粒子は、バインダーを加えず、圧縮成型をした後、適当に破碎して32 (0.500 mm)~48 (0.297 mm) メッシュの粒径に整えた。所定量の触媒を内径4 mmのステンレス製反応管に充填し、623 K, 1時間二酸化炭素雰囲気下で乾燥した。メタノールで7 mol% に希釈したCHOを一定流速で蒸発器に供給し、ここから発生した混合蒸気をさらに二酸化炭素で20% になるよう希釈して反応管に供給した。反応生成物は一定時間ごとに氷で冷却したトルエンに採取し、キャピラリーカラムを備えたガスクロで生成物組成を分析した。

高シリカHZSM-5を使用して、ベックマン転位反応を行ったとき、CHOの反応速度は原料濃度の1次に比例した¹⁹⁾。押し出し流れて操作されている固定層反応装置の物質収支からEq. (1)が誘導される。

$$W/F_{A0} = [1/(k \cdot C_{A0})] \cdot \ln[1/(1-x_A)] \quad (1)$$

ここで、Wは触媒の質量 [kg], F_{A0} はCHOのモル供給速度 [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$], k は任意のプロセス時間における反応速度定数 [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$], C_{A0} はCHOの入口濃度 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$], x_A はCHO反応率 [—] である。触媒表面へのコークの付着により、反応速度定数が反応経過時間 (time on stream) とともに減少する。活性劣化と反応経過時間の関係はEq. (2)で表すことができることを既に報告した¹²⁾。

$$k = k_0 \cdot \exp(-b \cdot t) \quad (2)$$

ここで、 k_0 は活性劣化のないときの速度定数 [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$], b は活性劣化因子 [s^{-1}], t は反応経過時間 [s] である。活性劣化は **b** で評価をすることができるが、直感的に分かる指標として反応速度定数が反応開始時の1/2になる時間、すなわち半減期 ($t_{1/2}$) をEq. (3)のように定義した。

$$t_{1/2} = \ln 2/b \quad (3)$$

本研究では、活性劣化速度をこの半減期で評価した。

3. 実験結果および考察

3.1. 5価イオンを添加して調製したZSM-5による反応

5価イオンを添加して調製したゼオライトがMFI型の構造をもつことをXRDによって確認した。Table 1にヒ素あるいはリンを添加して合成した高シリカZSM-5型ゼオライトのSi/M比 (M = P or As), Si/Al比, 比表面積および強酸点を示した。Table 1において、As-ZSM-5およびP-ZSM-5はそれ

Table 1 Chemical Composition and Properties of Zeolites

Name	Si/Al ratio [—]	Si/M ^{a)} ratio [—]	Surface area [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	SAC ^{b)} [$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$]
As-ZSM-5	3.5×10^4	1.3×10^4	340	1.4×10^{-3}
P-ZSM-5	3.2×10^4	1.6×10^4	90	3.2×10^{-3}
ZSM-5	4.5×10^3	—	400	8.2×10^{-3}

a) M = As or P.

b) Strong acid concentration.

ぞれヒ素およびリンの塩化物を添加して調製した高シリカゼオライトであることを示す。ここで、強酸点量は熱重量分析装置を用いて、680~873 Kの間の温度で脱離したアンモニア質量から計算した。高シリカ ZSM-5 の強酸点量は非常に小さいため、Table 1 の値は数回測定した結果の平均値である。しかし、測定誤差を考慮すると、As-ZSM-5 と P-ZSM-5 の強酸点量には差はないと考えられた。As および P の濃度が非常に低く、ICP 発光法の測定限界に近かった。そこで、同一試料を数回測定してその平均値を求めた。同様にアルミニウム濃度も低いいため、数回の測定による平均値を採用したが、誤差をかなり含んでいると考えられた。また、同様の方法で測定した市販シリカライトの Si/Al 比は 1200 であり、この値は前述した誤差を考慮しても本研究で調製した As-ZSM-5 および P-ZSM-5 の Si/Al 比よりも有意に低いと考えられた。さらに、調製に使用されたリンあるいはヒ素が生成したゼオライト中にわずかであるが残存したが、ゼオライトの骨格内に存在するか、あるいは骨格外に存在するかについては微量なため XRD からは判定できなかった。ただし、ゼオライトのアンモニア水溶液 (1 mol/l) による処理回数を多くすると、減少することから骨格外に存在していると推定された。Table 1 には、5 価のカチオンを添加せずに調製した ZSM-5 の物性値も併せて示した。このとき、Si/Al 比は 4500 になった。得られた 3 種類の ZSM-5 の比表面積は 350~400 m²/g であり、調製法による差はなかった。強酸点濃度は Si/Al 比の増加とともにわずかに減少する傾向を示した。

Fig. 1 に As-ZSM-5 を使用し、反応温度が 623 K における

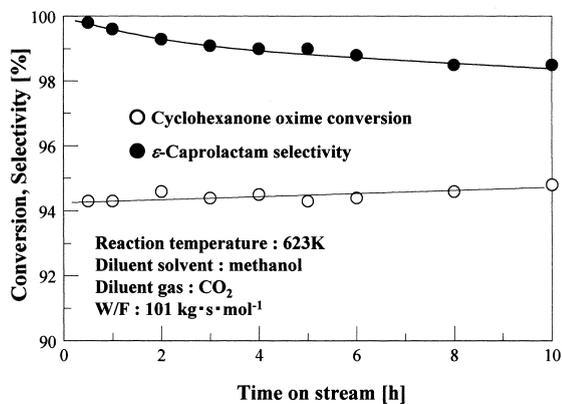


Fig. 1 Relationship between Cyclohexanone Oxime Conversion, ϵ -Caprolactam Selectivity and Process Time

CHO 反応率および CL 選択率と反応経過時間の関係を示す。CHO 反応率は反応経過時間とともに減少するが、CL 選択率はほとんど一定であった。また、マススペクトロメーターを備えたガスクロマトグラフ (GC-MAS) を用いて生成物の同定を行ったところ、副生成物はその分子量より CL のオリゴマーであると推定された。シリカアルミナあるいは HY ゼオライトを用いる気相ベックマン反応では、シクロヘキサノン、5-ヘキセニトリルが副生成物として検出されるが、今回使用した触媒ではこのような副生成物は得られなかった。

それぞれの反応経過時間における反応率から Eq. (1) を用いて速度定数を計算し、さらに速度定数と反応経過時間の関係から Eqs. (2) および (3) を用いて活性劣化因子および触媒の半減期を算出した。Table 2 には、Table 1 に示した 3 種類の触媒における平均 CL 選択率、活性劣化因子および半減期を示した。また、筆者らが先に行ったインジウムを骨格に持つメタロシリケート (In-ZSM-5: Si/In = 500) および触媒学会参照触媒 (JRC-Z5-1000H: Si/Al = 625) の結果も併せて示した。P-ZSM-5 および As-ZSM-5 を使用したときの半減期は、In-ZSM-5 あるいは JRC-Z5-1000H よりも長かった。また、JRC-Z5-1000H を含め、すべてのゼオライトにおいて CL 選択率は 92~96% であった。すなわち、合成ゲルに 5 価のカチオンを添加してゼオライトを調製することにより、CL の選択率の向上は見られなかったものの、活性劣化が抑制されることが分かった。

固体触媒を使用したときのベックマン転位反応の活性劣化はコーク生成による活性点の被覆が原因であり、コークの析出速度は主として強酸点量に比例することが知られている⁶⁾。5 価のカチオンを添加して調製したゼオライトでは、Si/Al 比が大きくなり、強酸点濃度を減少させ、結果として触媒寿命の向上に寄与したと考えられる。

3.2. 貴金属を担持した ZSM-5 による反応

反応温度を 623 K、接触時間 (W/F_{A0}) を 101 kg·s·mol⁻¹ の条件の下で、母液にリンを加えて調製した ZSM-5 に貴金属で修飾 [M/P-ZSM-5 (M = Pt, Pd, Ru, Rh)] したものをを用いてベックマン転位反応を 10 時間行った。すべての触媒において、CL 選択率は 94~96% であった。Table 3 に活性劣化因子および半減期に及ぼす貴金属の種類の影響を示す。この表には、貴金属の担持量を併せて掲載した。貴金属で修飾した P-ZSM-5 による反応の半減期は未修飾 ZSM-5 よりも長かった。パラジウムおよび白金で修飾した ZSM-5 の寿命は、ロジウムあるいはルテニウムで修飾した ZSM-5 よりも長くなる傾向を示しているが、これらの半減期は 10 時間の反応結果から外挿された

Table 2 ϵ -Caprolactam Selectivity, Catalyst Deactivation Factor (b) and Catalyst Life ($t_{1/2}$) of the Zeolite

Name	ϵ -Caprolactam selectivity [%]	$b \times 10^{-6}$ [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [h]
As-ZSM-5	96	0.41	470
P-ZSM-5	94	0.39	490
ZSM-5 ^{a)}	93	1.6	120
In-ZSM-5 ^{b)}	94	20	9.6
JRC-Z5-1000H ^{c)}	92	37	5.2

a) Si/Al ratio = 4500. b) Si/Al ratio = 500. c) Si/Al ratio = 625.
Diluent gas = CO₂, Diluent solvent = methanol, W/F = 101 kg·s·mol⁻¹.

Table 3 Effect of Noble Metal Modification on Catalyst Deactivation Factor and Half-life Period (P-ZSM-5)

Noble metal	Metal content [mass %]	$b \times 10^{-6}$ [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [h]
None	—	0.39	490
Ru	0.46	0.32	610
Rh	0.47	0.30	650
Pd	0.49	0.25	770
Pt	0.47	0.23	840

Diluent gas = CO₂, Diluent solvent = methanol, W/F = 101 kg · s · mol⁻¹.

Table 4 Effect of Noble Metal Modification on Catalyst Deactivation Factor and Half-life Period (As-ZSM-5)

Noble metal	Metal content [mass %]	$b \times 10^{-6}$ [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [h]
None	—	0.41	470
Ru	0.46	0.33	590
Rh	0.49	0.31	630
Pd	0.47	0.22	880
Pt	0.47	0.175	1100

Diluent gas = CO₂, Diluent solvent = methanol, W/F = 101 kg · s · mol⁻¹.

Table 5 Effect of Noble Metal Modification on Strong Acid Concentration on P-ZSM-5

Noble metal	Strong acid concentration [mmol · g ⁻¹]
None	3.2×10^{-3}
Ru	2.2×10^{-3}
Rh	2.0×10^{-3}
Pd	2.1×10^{-3}
Pt	1.9×10^{-3}

値であり、誤差を考えると金属による差はないと考えられる。同様な反応実験を貴金属担持 As-ZSM-5 (M/As-ZSM-5) を用いて行った。その結果、Table 4 に示すように、M/P-ZSM-5 と同様な傾向が得られた。なお、この表には貴金属の担持量を併せて示した。P-ZSM-5 あるいは As-ZSM-5 に貴金属を担持すると、その半減期は大きくなるが、貴金属の種類による大きな差は観察されなかった。

反応開始後 10 時間経過した触媒を反応器から取り出し、表面を観察すると、褐色の物質が観察された。この物質の一部は、573 K で 2 時間、133 Pa 程度の圧力で処理すると、揮発・除去されることが分かっている¹⁹⁾、触媒表面上に吸着した CHO あるいは CL を除去する程度に窒素気流中で乾燥した後、前述した熱重量分析装置内に空気を供給して、773 K で燃焼したたい積物の重量測定を行った。その結果、活性劣化の大きな P-ZSM-5 あるいは As-ZSM-5 上にたい積したコーク量は 20~25 mg/g であった。それに対して、活性劣化が小さな貴金属担持触媒上に析出したコーク量は 10~15 mg/g になった。このように、貴金属を担持することにより、たい積するコーク量が減少することが分かった。

高シリカ ZSM-5 に貴金属を担持すると活性劣化速度が減少する原因として二つの可能性が考えられた。一つは修飾された貴金属によってコークの除去反応が促進され触媒活性が自動的

に回復することであり、もう一つは貴金属の担持によって使用したゼオライトの酸強度あるいは酸量が増加したことである。

本反応系において、多くの反応は希釈ガスとして二酸化炭素を希釈溶媒としてメタノールを使用している。二酸化炭素あるいはメタノールが貴金属を活性化し、コークの除去を促進する可能性は小さいと考えられる。貴金属で担持した P-ZSM-5 および As-ZSM-5 の強酸点をアンモニア TPD 法で測定した。その結果は Table 5 に示すように、貴金属の担持により減少する傾向を示したが、その差はわずかであり、貴金属の担持による強酸点量の変化はないと考えられた。これらの結果から、貴金属を担持すると触媒寿命は長くなるが、その理由については現在のところはっきりとしていない。今後、この点についてさらに検討を続けていきたい。

3.3. 触媒活性劣化に及ぼす希釈ガスの影響

白金を担持した As-ZSM-5 を用いて、希釈溶媒をメタノールにして希釈ガスを変えて反応を行った。使用した希釈ガスは、二酸化炭素のほかに酸素、二酸化硫黄および二酸化窒素をヘリウムにそれぞれ 1000 ppm 添加したガスである。Table 6 に CL 選択率、活性劣化因子および半減期を示した。なお、CL 選択率は反応開始後から 10 時間までの平均値で示した。二酸化硫黄および二酸化窒素を添加した系では、反応開始後 2 時間までは CL 選択率が減少するが、徐々に向上して一定になった。この時、ガスクロのピークの保持時間から分子量が CL よりも小さいと副生成物が観察された。一方、酸素を添加した系では、このような小さな副生成物は観察されなかった。二酸化硫黄および二酸化窒素を希釈ガスとして用いたときの半減期は二酸化炭素の場合よりも減少した。すなわち、これらのガスには触媒寿命を延長する機能はなかった。Table 6 から触媒寿命に効果のあった酸素を選び、この濃度を変化させて反応を行い、Eq. (2) で定義された初期反応速度定数および Eq. (3) で定義された半減期に及ぼす酸素濃度の影響について検討した。その結果は Table 7 に示すように、初期反応速度定数は酸素濃度の増加と

Table 6 Effect of Diluent Gas on ϵ -Caprolactam Selectivity, Catalyst Deactivation Coefficient and Half-life Period

Diluent gas	ϵ -Caprolactam selectivity [%]	$b \times 10^{-6} [s^{-1}]$	$t_{1/2} [h]$
CO ₂	95	0.16	1200
O ₂ ^{a)}	94	0.084	2300
SO ₂ ^{a)}	93	0.41	470
NO ₂ ^{a)}	93	0.19	990

a) Gas concentration = 1000 ppm (balance: He).

Catalyst = Pt/As-ZSM-5, Diluent solvent = methanol, $W/F = 111 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Table 7 Effect of Oxygen Concentration on Initial Reaction Rate (k_0) and Half-life Period ($t_{1/2}$)

O ₂ concentration [%]	$k_0 [m^3/kg \cdot s]$	$t_{1/2} [h]$
0.001	3.9×10^{-3}	65
0.01	5.7×10^{-3}	480
0.1	9.1×10^{-3}	2200
1.0	1.6×10^{-2}	120
10.0	3.9×10^{-2}	62
21.0	4.1×10^{-2}	12

Catalyst = Pt/P-ZSM-5, Diluent solvent = methanol, $W/F = 111 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Table 8 Effect of Diluent Solvent on ϵ -Caprolactam Selectivity and Half-life Period ($t_{1/2}$) over Pt/P-ZSM-5

Solvent	ϵ -Caprolactam selectivity [%]	$t_{1/2} [h]$
methanol	96	2200
1-propanol	94	380
1-hexanol	90	37
1,4-dioxane	85	12
acetone	84	8.2
benzene	86	16

Catalyst = Pt/P-ZSM-5, Diluent gas = O₂ (1000 ppm), $W/F = 111 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$.

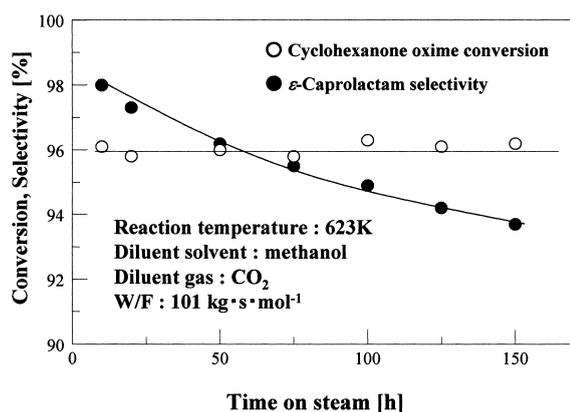


Fig. 2 Effect of Process Time on Cyclohexanone Oxime Conversion and ϵ -Caprolactam Selectivity over As-ZSM-5

ともに単調に増加し、空気と同じ濃度である 21.0% では酸素濃度が 0.001% の希釈ガスを用いたときの 10 倍以上になった。これに対して、半減期は 0.1% で最大値を示し、その後急速に減少した。酸素濃度の増加とともに一酸化炭素あるいは二酸化炭素の生成の増加が観察され、これとともに CL 選択率は減少した。なお、Table 7 に示した酸素濃度 0.1% の半減期が Table 6 の値と異なるのは、使用した ZSM-5 が As と P で異なるためである。また、Table 7 に示した半減期の妥当性について、150 時間の反応実験を行った。その結果は Fig. 2 に示すように、活性劣化速度は小さくなり、得られた劣化因子は Table 4 で示された $0.41 \times 10^{-6} [s^{-1}]$ と同等になった。

酸素濃度が低いとき、反応終了後に回収された使用済み触媒を 573 K, 100 Pa 程度の条件で減圧処理すると、活性が未使用触媒の 90% 程度まで回復するが、1.0% 以上の高い酸素濃度で

反応させた触媒は 50% 以下の回復しか観察されなかった。また、熱重量分析装置で測定した反応開始後 10 時間におけるコーク付着量は酸素濃度とともに増加した。さらに、高酸素濃度で反応させたとき生成するコークは、773 K 程度の温度では完全には燃焼せず、燃焼処理後の触媒の XRD 測定を行うと、わずかであるがグラファイトのピークが観察された。酸素濃度が上昇すると、CHO あるいは CL からの酸化的脱水素反応が促進され、そのためコークの生成が大きくなると考えられた。また、触媒上にたい積するコークが酸素濃度とともに減圧で容易に除去できる物質からアモルファス炭素、そしてグラファイトへと質的に変化することが分かった。貴金属担持触媒による炭化水素の分解反応において、アモルファス炭素のグラファイト化に対して貴金属が作用することが知られている²⁰⁾。この系においてもコークのグラファイト化に対して P-ZSM-5 に含まれた貴金属が関与していたと推定される。

3.4. 触媒活性劣化に及ぼす希釈溶媒の効果

CHO は室温で固体であるため、マイクロフィーダーから供給するには溶媒で希釈する必要がある。溶媒として炭化水素が不適當であることは過去の研究²⁰⁾ から分かっているため、極性のあるアルコール類、ケトン類およびエーテル類のような含酸素化合物を選択した。Table 8 には鎖長の異なるアルコール類による希釈効果を示した。鎖長が長くなるに従い、CL 選択率が減少し、触媒半減期も短くなった。辰巳らは、 β 型ゼオライトを使用するとき、メタノールよりも 1-オクタノールが特異的に高い CL 選択率を示すことを報告しているが¹¹⁾、その理由については明らかにされていない。また、Table 8 には CL 選択率および半減期に及ぼすアルコール以外の希釈溶媒の効果についても示した。アセトン希釈溶媒として用いると、ガスクロに多くのピークが出現し、またアセトンの物質収支が合わなくなることから、アセトンは触媒上でたとえばアルドール縮

Table 9 Effect of Cyclohexanone Oxime Concentration on ϵ -Caprolactam Selectivity and Half-life Period ($t_{1/2}$) over Pt/P-ZSM-5

Cyclohexanone oxime concentration [mol%]	ϵ -Caprolactam selectivity [%]	$t_{1/2}$ [h]
7.0	96	2200
14.0	94	1350
28.0	93	890
50.0	91	770

Catalyst = Pt/P-ZSM-5, Diluent gas = O₂ (1000 ppm), Diluent solvent = methanol, W/F = 111 kg · s · mol⁻¹.

合のような反応をしていると考えられ、CHOの反应用溶媒としては不適当であった。また、1,4-ジオキサンはアルコール以外では良好な溶媒であったが、1-ヘキサノールよりもCL選択率が低く、また触媒寿命も短くなった。これらの結果から、分子量が小さく、しかも極性の高い溶媒、特にプロトン性溶媒であるアルコール類が本反応の希釈溶媒として適当であると考えられた。アルコールの触媒寿命延長効果について、市橋らはFT-IR (fourier transform infrared spectrometer) 測定より、ZSM-5の末端に存在するシラノール基がアルコールと反応してアルコキシドを生成して、酸点を被覆することが一つの原因であると報告している¹⁶⁾。しかしながら、高シリカZSM-5の酸点はアルコキシドを生成するには弱すぎると考えられた。また、筆者らのIR測定からもアルコキシドの生成は観察されなかった。

原料のCHOとともに供給される溶媒蒸気は、MFI構造をもつ触媒の細孔内に拡散して、活性点上にたい積しているコークあるいはその前駆体を脱離・除去し、触媒の活性点を回復させていると考えられた。溶媒の影響を明らかにするため、メタノール溶媒においてCHO濃度を変えて反応を行った。このとき、W/F_{A0}を一定にするため、濃度の減少とともにマイクロフィーダーからの供給メタノール量を増加させた。Table 9に示すように、CHO濃度の増加とともに触媒寿命が低下した。すなわち、CHO濃度が7.0 mol% であるとき、2200時間であった半減期が50.0 mol% では770時間に低下した。CHO濃度の増加とともにメタノール濃度が減少し、活性点へのコーク前駆体のたい積速度が上昇したと考えられる。

CHOからCL生成の活性点は、シラノールネストと呼ばれる弱酸点で進行すると報告されている¹⁷⁾。そして、生成したCLがそのまま触媒表面上から脱離すれば選択性も大きく、また活性劣化が遅くなる。しかしながら、触媒上に強い酸点があると、生成したCLが吸着されるとともに重合反応が進行してオリゴマーへと変化する。

使用された希釈溶媒の種類および分圧により活性の劣化速度が変化する原因の一つとして、アルコール蒸気が酸点に吸着した生成CLの脱離を促進し、オリゴマーへの重合反応を抑制することが推測される。また、担持貴金属は酸量の減少に寄与していると思われるが、その程度は小さかった。希釈ガスとして微量の酸素を用いるとき、触媒上にたい積したコークに作用して、これを除去する機能が考えられる。しかし、貴金属担持ゼオライトでは、二酸化炭素を希釈ガスとして用いても活性劣化が抑制される。この場合における貴金属の抑制効果については前述したように不明であり、今後とも検討を続けてゆきたい。

4. 結 論

ヒ素あるいはリンのような5価イオンを添加することにより、高シリカZSM-5ゼオライトを合成した。このゼオライトに貴金属を担持して、希釈ガスおよび希釈溶媒を変えてシクロヘキサノンオキシム (CHO) の気相ベックマン転位反応を行った。その結果、次のことが分かった。

- (1) 希釈溶媒の種類を変えてCHOの反応を行ったところ、分子量が小さく、極性の高いメタノールが最も高いCL選択率と触媒寿命を与えた。メタノール蒸気がゼオライトの細孔内に拡散し、活性点に吸着しているコーク前駆体を脱離・除去したためと考えられた。
- (2) 貴金属で修飾された高シリカHZSM-5を触媒とし、1000 ppmの酸素を含むヘリウムを希釈ガスとして使用することにより、 ϵ -カプロラクタム (CL) 選択率および触媒寿命が大きく向上した。

謝 辞

本研究の経費の一部は、文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究 B「触媒分子反応工学」(課題番号: 13126218) によった。ここに感謝の意を表す。

References

- 1) Toray Industries, *Hydrocarbon Processing*, **60**, 142 (1981).
- 2) Dahlhoff, G., Niederer, J. P. M., Hoeldrich, W. F., *Catal. Rev.*, **43**, 381 (2001).
- 3) Landis, P. S., Venuto, P. B., *J. Catal.*, **6**, 245 (1966).
- 4) Murakami, Y., Saeki, Y., Ito, K., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1978**, 21 (1978).
- 5) Costa, A., Deya, P. M., *Can. J. Chem.*, **58**, 1266 (1980).
- 6) Burguet, M. C., Aucejo, A., Corma, A., *Can. J. Chem. Eng.*, **65**, 944 (1987).
- 7) Sato, H., Ishii, N., Hirose, K., Kitamura, M., Proc. of 7th Int'l Zeolite Conf., (1986), p. 755.
- 8) Sato, H., Hirose, K., Kitamura, M., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1989**, 548 (1989).
- 9) Sato, S., Hasebe, S., Sakurai, H., Urabe, K., Izumi, Y., *Appl. Catal.*, **29**, 107 (1987).
- 10) Ushikubo, K., Wada, K., *J. Catal.*, **148**, 138 (1994).
- 11) Tatsumi, T., Dai, L. X., Proc. of 12th Int'l Zeolite Conf., **2**, (1998), p. 1455.
- 12) Takahashi, T., Ueno, K., Kai, T., *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 1096 (1991).
- 13) Dai, L. X., Koyama, K., Tatsumi, T., *Catal. Lett.*, **53**, 211 (1998).
- 14) Shouro, D., Moriya, Y., Nakajima, T., Mishima, S., *Appl. Catal. A: General*, **198**, 275 (2000).
- 15) Nasution, M. N. A., Takahashi, T., Kai, T., *Stud. Surf. Sci.*

- Catal.*, **105**, 1189 (1997).
- 16) Ichihashi, H., Sato, H., *Appl. Catal. A: General*, **221**, 359 (2001).
- 17) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Niederer, J. P. M., Hoelderich, W. F., *J. Catal.*, **194**, 122 (2000).
- 18) Niwa, M., Preprint of 62nd Meeting of Catal. Soc. Jpn., (1988), p. 256.
- 19) Takahashi, T., Nasution, M. N. A., Kai, T., *Shokubai*, **37**, 512 (1995).
- 20) Takahashi, T., Nasution, M. N. A., Kai, T., *Appl. Catal. A: General*, **210**, 339 (2001).
- 21) Frank, J.-P., Martino, G. P., "Deactivation and Poisoning of Catalysts," eds. by Oudar, J., Wise, H., Marcel Dekker, (1985), p. 205.

要 旨

貴金属で修飾した高シリカ ZSM-5 ゼオライトによるシクロヘキサノンオキシムの 気相ベックマン転位反応における触媒の活性劣化

高橋 武重, 甲斐 敬美

鹿児島大学工学部応用化学工学科, 890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

調製ゲルにヒ素あるいはリンのような 5 価イオンを添加して調製した高シリカ ZSM-5 およびこれを貴金属で修飾した触媒を用いて, シクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応を行い, 触媒の活性劣化に及ぼす希釈ガスおよび希釈溶媒の影響について検討した。希釈ガスとして二酸化炭素を用い, 希釈溶媒としてメタノールを使用すると, 貴金属修飾 ZSM-5 の触媒寿命が未修飾触媒の場合よりも著しく向上した。さらに, 希釈ガスとして微量の酸素を含むヘリウムを用いて転位反応を行うと, 貴金属修飾触媒の寿命が長くなった。この系に対して

も, 希釈溶媒として触媒寿命に最良の効果を与えるものはメタノールであった。シクロヘキサノンオキシム濃度を増加させると触媒寿命が短くなることから, メタノールは酸点に吸着した ϵ -カプロラクタムのオリゴマーを脱離・除去するのに寄与していると考えられた。

これらの結果から, 反応雰囲気調整することにより, 固定層反応器による気相系ベックマン転位反応用触媒の寿命の延長が可能となることが分かった。