

〈解説〉

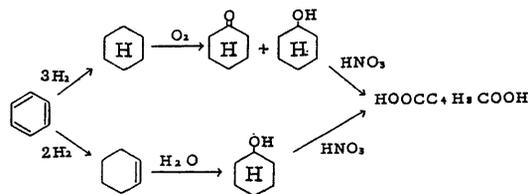
ゼオライト触媒を用いるシクロヘキサンの水和によるシクロヘキサノールの製造法

日本エラストマー(株) 河野正志
旭化成工業(株)化成品開発研究所 石田浩

1. はじめに

ナイロン66の原料であるアジピン酸の商業生産の殆どは、シクロヘキサンの空気酸化でシクロヘキサノールとシクロヘキサノンの混合物を得て、これを硝酸酸化してアジピン酸にする方法で行なわれている。しかしながら、従来法では、シクロヘキサンの空気酸化工程のワンパス転化率が4~6%と小さく、しかも選択率が75~80%と低い。残りの20~25%の副生物はアルコール、アルデヒド、カルボン酸等の酸化生成物であり、この副生物の処理に多大な経費を要するという欠点を有している。又、シクロヘキサンの酸化はパーオキサイドを経由するためプロセス自体が爆発の危険性を有する。

当社では、基礎原料からナイロン66までの一貫製造メーカーとして、従来法に比べて経済性、安全性に優れた方法として、ベンゼンの部分水添によりシクロヘキセンを得て、これを水和してシクロヘキサノールにするルートを長年検討して来た。そして、この技術の工業化の目途をつけ、6万t/Y規模の商業プラントを当社水島製造所内に建設し、1990年夏より商業運転を開始した。



アジピン酸の製造法

このプロセスの特徴は、プロセス全体で発生する20%程度の副生物の殆どがシクロヘキサンであり、有用物の炭素収率が100%近い事、従来法に比べて水素消費量が2/3になる事である。

このプロセスの二段目のシクロヘキサンの水和工程の触媒としては、ゼオライトZSM-5が用いられている。しかしながら、これまでのゼオライトの工

業触媒としての適用例の殆どは気相反応の触媒としてであり、液相反応の例は、炭化水素の異性化等に若干見られるものの、このような水の存在する液相反応系の例は殆どない。本稿では、ゼオライトの液相反応触媒としての応用の一例として、シクロヘキサンの水和工程を取り上げ、ゼオライトの触媒特性並びに、プロセスの特徴について紹介する。

2. 従来の水和技術の問題点

イソブチレンやプロピレン等の鎖状オレフィンの水和反応の触媒として硫酸やヘテロポリ酸を用いる例は古くから報告されており、工業化された例も多い^{1,2)}。シクロヘキサンの水和にも、これらの均一系の酸の適用が古くから試みられている^{3,4)}が、以下の理由⁵⁾により、これらの均一系の酸を触媒として用いる事は困難である。

1) 生成したシクロヘキサノールは、酸を含む水相に溶けているため、水相からの回収を必要とする。一般的な回収法である蒸留を用いた場合、シクロヘキサノールの沸点付近では、化学平衡が圧倒的に原料のシクロヘキセン側に片寄っているため、共存する酸によって逆反応が進行してシクロヘキセンに戻ってしまう。よって、高転化率が得られてもシクロヘキサノールとして回収できない。又、仮にできたとしても、シクロヘキサノールと水の共沸組成は、20:80と水に片寄っているため、多大の蒸留コストがかかる。一方、抽出法を用いた場合も、酸の水溶液へのシクロヘキサノールの分配比は高く、多量の抽剤を循環させねばならず、これも多大なコストがかかる。

2) 基本的に酸による装置腐食の問題は逃れられず、高価な材質を必要とする。

3) 酸触媒中への高沸点物の蓄積により反応系を安定に維持する事が難しい。

当社においても当初、均一系を検討したが、以上

Table 1 Activity and selectivity of various zeolites for hydration of cyclohexene

Catalyst	Channel system	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Crystal size (μm)	Time (hr)	Composition of oil phase (wt%)			Selectivity for cyclohexanol (%)
					Cyclohexanol	Methylcyclopentenes	Dicyclohexyl ether	
ZSM-5	<u>10</u> ***	25	0.6	2	12.8	0.084	0.008	99.3
		30	1.0	2	9.0	0.070	Trace	99.3
ZSM-11	<u>10</u> ***	25	1.0	2	11.5	0.045	0.018	99.0
		15	2.0	72	0.3	Trace	Trace	100
Mordenite	<u>12</u> * ↓ <u>8</u> *	10	0.7	4	0.3	Trace	0.01	96
		35	0.5	4	8.2	Trace	2.72	74
		45	0.5	4	4.1	Trace	1.67	70
ZSM-12	<u>12</u> *	94	0.5	4	3.4	Trace	4.25	43
		35	1.0	16	6.7	0.024	2.16	74
Y	<u>12</u> ***	5	0.5	72	0.3	Trace	0.005	98

Underlined: The number of oxygen atoms that constitute the ring of pore.

Number of asterisks: The number of dimension of channel.

Conditions: Cyclohexene/Water/Cat weight ratio 2.4/2.7/1.0.

Temp: 120°C.

の問題点を解決できず断念した。

一方、これらの問題点を解決するために、イオン交換樹脂を用いる方法⁶⁾も提案されているが、シクロヘキセンの反応性が他の鎖状オレフィンに比べて低いため、工業的反應速度を得るためには、100℃以上の反應温度を必要とする。このため、イオン交換樹脂の劣化が著しく工業触媒にはなり得なかった。

さらに、エチレン等に見られる気相水和法は、シクロヘキセンの場合、平衡転化率が0.5%程度と著しく低く検討に値しない。

この様に、シクロヘキセンの場合、化学平衡や物性の点で、鎖状オレフィンにはない困難な問題が多く、これまで工業化可能な技術はなかった。

3. ゼオライト触媒系

従来の技術の問題が、分離回収並びに高温での触媒の安定性にあるという観点より、当社ではゼオライト触媒系の検討を行なった。

3.1 ゼオライト触媒

(1) ゼオライトの種類と活性、選択性の関係

Table 1⁷⁾に各種ゼオライトの活性と選択性の比較を示す。これらの結果は次の様に理解される。

1) 本反応に活性を示すゼオライトはシリカ/アルミナ比が少なくとも20以上のものに限られる。八嶋らは、酢酸エチルの加水分解反応において同様の結果を得ており⁸⁾、その理由として、シリカ/アルミナ比の低いゼオライトは親水性が強すぎて活性点が水でおおわれてしまい有機物が近づけないため

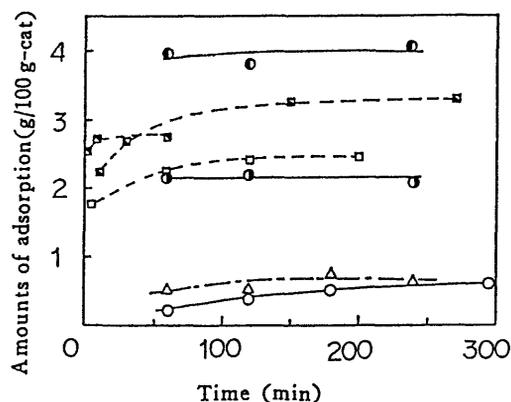


Fig. 1 Adsorption capacity of cyclohexanol on mordenites, ZSM-5 with various SiO₂/Al₂O₃ ratio and zeolite Y

Conditions:

Cyclohexanol/Water/Cat weight ratio 0.1/29.88/1.0

Zeolite	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
○	Mordenite 10
●	" 45
◐	" 94
◑	ZSM-5 25
◒	" 30
◓	" 100
△	Y 5

活性を示さないと述べている。Fig. 1⁷⁾は、著者らが各種ゼオライトの水溶液中でのシクロヘキサノールの吸着能を測定した結果であるが、本反応に活性を示さないY型ゼオライトやシリカ/アルミナ比が10のモルデナイトの吸着能が極めて低い事が分る。

この様に本反応の活性発現には高シリカゼオライトの疎水性が必須である。

2) シクロヘキサノールの選択性を比較した場合、十員環細孔を有するZSM-5、-11の選択性が99%以上と極めて高いのに対して、十二員環細孔を有するモルデナイト、ZSM-12では、生成したシクロヘキサノールとシクロヘキセンが反応した逐次生成物であるジシクロヘキシルエーテルの副生が極めて多い。これはゼオライトの形状選択性の結果と考えられ、目的のシクロヘキサノールの分子径には十員環細孔が最も適している。又、この様な形状選択性が発現する事は、反応が主としてゼオライトの細孔内で起っている事を示すものである。

以上の様に、本反応に高活性、高選択性を示すためには、高シリカで十員環細孔を持つ事が必須であり、さらに比較的低温の液相反応であるため拡散の点で有利な三次元細孔構造も必要となる。これらの条件を具備するゼオライトは現時点では、ZSM-5とZSM-11しかなく、合成の点で容易なZSM-5が本プロセスの触媒として使われている。

(2) 粒子径の影響

先に述べた様に、本反応はゼオライトの細孔内で起っていると考えられる。その場合、本反応が比較的低温で行なわれるため、細孔内拡散が遅く、触媒の粒子径の大きいものは細孔内が有効に使われなくなる。Fig. 2⁷⁾は、ZSM-5と同じ結晶構造を持ち、粒子径が大きく、しかも粒子形状が均一なAZ-1⁹⁾を用いた場合の粒子径と活性の関係である。AZ-1

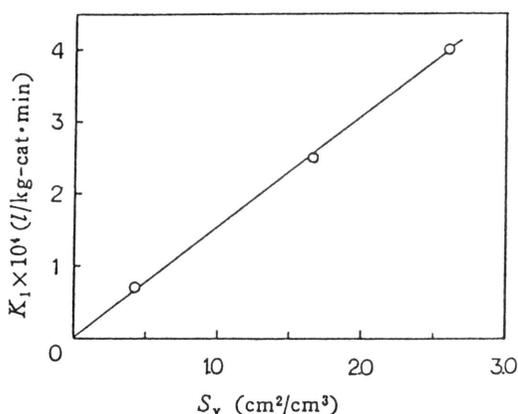
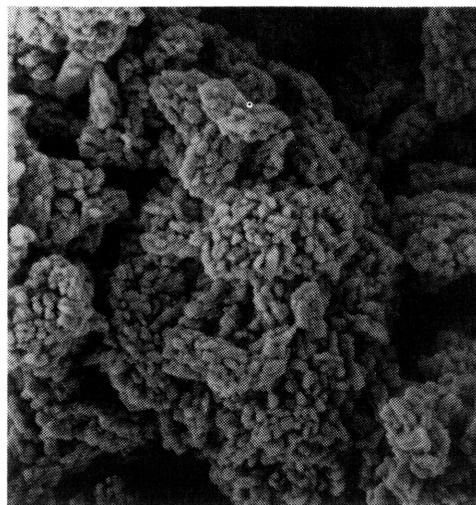


Fig. 2 K_1 vs. Specific surface area for AZ-1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$ and the acidity was estimated to be $0.25 \text{ m mol}/\text{g-cat}$ for AZ-1 S_v =Geometric surface area per 1 cm^3 of AZ-1 K_1 は、シクロヘキセンに1次可逆反応とした時の120℃における反応速度定数である。



1.5 μm

Fig. 3

の場合、電顕写真から正確な幾何学的比表面積を求める事ができる。比表面積と活性は極めて良い比例関係が成立しており、大きい粒子では、活性が細孔の入口の数に比例している事が分る。この様に本反応の活性は触媒の粒子径の影響を受けるため、工業触媒としては微粒子体が必要となる。Fig. 3に微粒子体のZSM-5の電顕写真の一例を示す。本反応の活性がどこまで粒子径に依存するかと言う点に興味のある所であるが、ゼオライトの場合、微粒子になると小さな一次粒子の凝集体なのか、粒子表面の凹凸なのかを電顕写真から特定する事は難しい。よって、はっきりした事は分らないが、著者らの経験からは、 $0.1\sim 1 \mu\text{m}$ 程度の領域から活性の粒子径依存性はかなり小さくなる傾向がある。

(3) 酸性度依存性

本反応の活性点が H^+ 酸点である事は明らかであるが、一般に用いられる気相での塩基吸着量やTPDから求めた強酸点量と本反応の活性には明確な相関は得られなかった。その理由は、これらの測定法が高温での前処理を必要とし、又、測定自身が高温の減圧下で行なわれるため、本反応の様な低温の水溶液中での活性点の状態を反映できないためと考えられる。そこで著者らは、ゼオライトの酸性度の測定法として、低温での塩化ナトリウム水溶液によるイオン交換-滷液滴定法を採用している。Fig. 4⁷⁾は、イオン交換の温度と時間による中和点の変化を示したものであるが、 H^+ と Na^+ のイオン交換は、どの

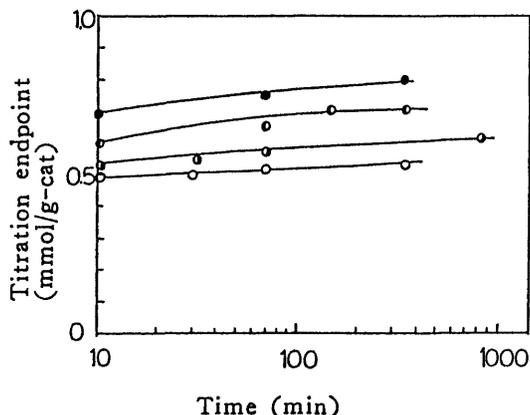


Fig. 4 Dependence of the titration endpoints on the temperature and the time of ion exchange

Temperature of ion exchange
○ 2°C, ◐ 25°C, ● 50°C, ● 80°C

温度でも10分で殆ど終了しており、微粒子体のZSM-5のイオン交換が極めて速い事が分る。一方、各温度で中和点が異なる事や時間とともに徐々に中和点に変化するの、次式のごとく、イオン交換の過程でゼオライト中の格子外アルミニウムのバッファ効果で初期にはなかった H^+ が生成されるためと



考えられる。そこで著者らは、酸性度の測定条件として、できるだけ低温、短時間のイオン交換条件という観点より、2°C、10分という条件を採用している。Fig. 5⁷⁾は、この様にして求めた0.5 μm 以下の微粒子体の酸性度と活性の関係を示したものであるが、良い比例関係が成立している事が分る。

又、従来ゼオライトの分野で議論されて来た酸強度を抜きにして酸性度だけで説明されるのは、本反応の様な水溶液中では、多量に存在する水によって

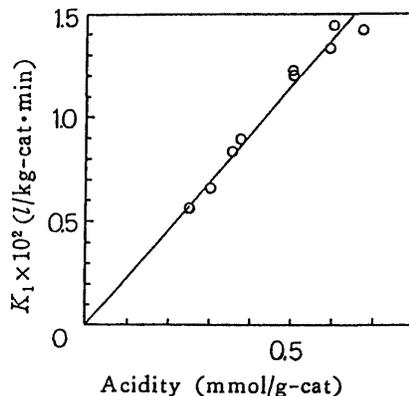


Fig. 5 Correlation of K_1 at 120°C with acidity measured on the ion exchange at 2°C-filtrate samples

強酸点が弱められて酸強度分布が狭くなっているためではないかと考えられる。

3.2 反応系

1) 三相系での反応モデル

本反応系はオイル相とスラリー相に分離しており正確には、オイル-水-触媒の三相系を成している。本反応系のモデルを Fig. 6⁷⁾に示す。反応は水相に溶解したシクロヘキセンが触媒上で水合され、生成

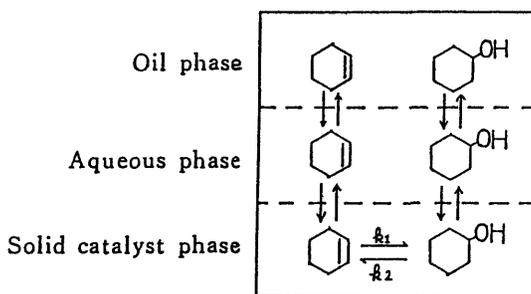


Fig. 6 Reaction model for the liquid-phase hydration of cyclohexene catalyzed by zeolite

Table 2 Distribution ratio between oil phase and aqueous phase at 110°C

Composition of oil phase (mol%)			Composition of aqueous phase (mol%)			Distribution ratio	
Cyclohexene	Cyclohexanol	Water	Cyclohexene	Cyclohexanol	Water	Cyclohexene	Cyclohexanol
95.89	3.21	0.90	2.29×10^{-2}	7.18×10^{-2}	99.91	4187	44.7
91.28	7.10	1.62	2.28×10^{-2}	14.29×10^{-2}	99.83	4004	49.7
84.72	12.81	2.93	2.13×10^{-2}	21.83×10^{-2}	99.76	3956	58.7
79.80	15.90	4.30	1.83×10^{-2}	24.05×10^{-2}	99.74	4433	66.1
71.51	22.62	5.87	1.83×10^{-2}	29.00×10^{-2}	99.69	3909	78.0

$$\text{Distribution ratio} = \frac{\text{Cyclohexene or cyclohexanol in oil phase}}{\text{Cyclohexene or cyclohexanol in aqueous phase}}$$

したシクロヘキサノールをオイルが抽出する形で進行する。この様な系では、シクロヘキサノールの油水両相への分配が重要となる。Table 2 に、シクロヘキサノールとシクロヘキセンの油水両相への分配比を示す。シクロヘキサノールは、オイル相に有利に分配されている事が分る。つまり、本反応系の様な、原料のシクロヘキセンの水への溶解度が非常に小さく、しかも平衡的にも極めて生成系に不利な系でも反応が進行するのは、生成したシクロヘキサノールを素速くオイル相に抽出しているからである。

この様に、本反応系の平衡並びに反応速度は液々分配の影響を受けるため、溶媒を共存させる事によって反応速度が大きく変化する。Fig. 7⁷⁾ に各種溶媒を共存させた場合のバッチ反応の例を示す。これらの溶媒の効果は、シクロヘキサノール分配比だけでなく、シクロヘキセンの水への分配比への影響によるものが多い。

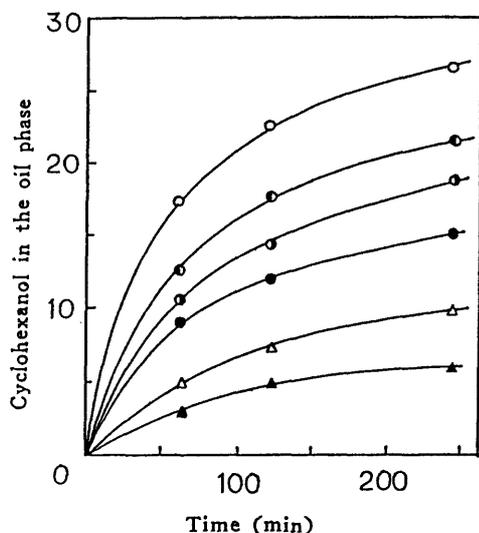


Fig. 7 Effect of solvent on the reaction rate

Conditions:
Temp.; 120°C
Initial charge: Cyclohexene/Solvent/Water/cat
weight ratio 1.2/1.2/2.7/1.0
In the case of non solvent; Cyclohexene: 2.4
Solvent: ● non, ○ Phenol, ● Benzyl alcohol,
○ Methyl ethyl ketone, △ Methanol, ▲ Diisobutyl
ether

3.3 触媒の活性低下

本反応系は、通常の気相反応系に比べると条件的に温和であるため急激な活性低下は起らないが、それでも徐々に活性は低下する。活性低下の要因は大きく分けて二つある。一つは、高沸の有機物の細孔

内への蓄積による酸点の被毒と拡散阻外によるものであり、もう一つは、ゼオライトの格子からの脱アルミニウムによる酸点の減少によるものである。前者は気相反応系におけるコーク生成同様、酸型触媒とオレフィンの組み合わせにおいて避けられないものである。細孔内に蓄積した有機高沸物は、基本的には酸化除去する事によって再生される。除去法としては、従来の高温焼成法¹⁰⁾や当社が開発した湿式酸化除去¹¹⁾法が有効である。

一方、後者の脱アルミニウムによる活性低下は、基本的には反応とは関係のない高温水中でのゼオライトの構造変化である。但し、脱アルミニウムの速度は、単に水中に触媒を保持しておいた場合に比べて、反応系ではかなりゆっくりと進行する。その理由は、脱アルミニウムには、 H^+ と水が関与するが、反応系では H^+ が反応に使われている事及び、有機物の吸着により細孔内の水の濃度が低いためと考えられる。この活性低下は、本反応系の様な水の存在する液相系特有のものであり、従来殆ど知られていなかった。そのため、有効な再生法に関する知見は全くなかったが、著者らは、NMRや酸性度測定から、アルミニウムが脱離している事は確実であるが、脱離したアルミニウムがゼオライトの系外に出て来ない事より次の様に考えた。脱離したアルミニウムが出て来ないのは、元のサイトの近傍にカチオンや水酸化アルミニウムの形で止まっているためであり、水熱合成系に近い状況、つまりアルカリ系でアニオンに戻してやれば元に戻るのではないかと考えた。Fig. 8¹²⁾は、触媒を単独で高温水中にスラリー状態で保持した場合の劣化とアルカリ処理—イオン交換による再生をくり返した結果である。活性、酸量とも完全に回復しており、この再生法が極めて有効である事を示している。

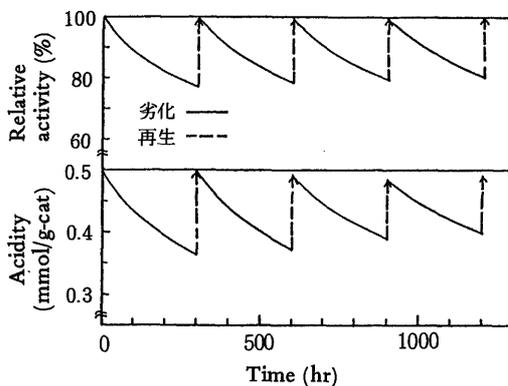


Fig. 8 Reactivation

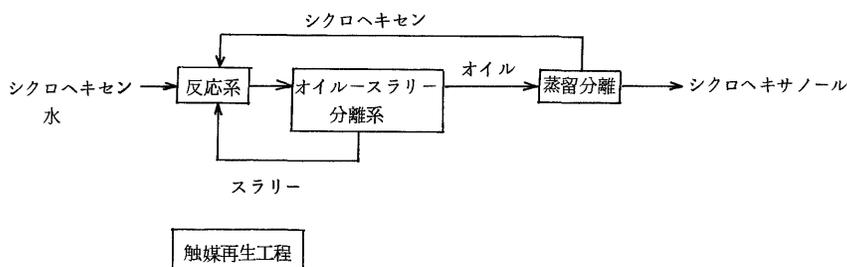


Fig. 9 プロセスフロー

これらの活性低下要因の反応系での影響の度合は、
反応条件や触媒の酸性度、粒子径等の物性によっ
ても異なる。特に、粒子径の影響は、初期活性の粒子
径依存性が小さい領域においても活性低下に関して
は、依然として大きな依存性を示すため、微粒子体
が好ましい。

4. プロセス

水和反応系のプロセスの概念図を Fig. 9 に示す。
反応系で重要なのは、前述した通り、生成したシク
ロヘキサノールを効率良く抽出する事であり、その
ために化学工学的な様々な工夫が成されている。

本プロセスの最大の特徴は、先に述べた通り、生
成したシクロヘキサノールをオイル相から蒸留によ
って分離回収できる事にある。この事が可能となる
大前提は、触媒が常に水相に存在するという事であ
る。この事は、一見簡単な事に見えるが、実は様々
な条件を組み合わせで初めて可能となる。そのため
には、触媒物性、原料純度と言ったケミカルな因子
や油水の混合と言ったエンジニアリング的な因子を
コントロールする事が重要である。

本プロセスの運転条件は、少なくとも 100℃ 以上
の反応温度を必要とし、反応温度を高めれば当然反
応速度は高まるが、平衡転化率が低下する事並びに、
触媒の活性低下が速くなる等の不利な点もある。よ
って、エネルギー的な見地だけでなく触媒再生の負
荷も含めた最適な反応温度が存在する。1パスあた
りの転化率は 10~15% で 99% 以上の選択率が得ら
れる⁹⁾。転化率については、先に述べた各種溶媒を
用いる事によって高める事も可能であるが、溶媒に
基因する副生物や分離系が複雑になる事、触媒寿命
に対する影響等から本プロセスでは採用に至ってい

ない。

5. おわりに

以上、ゼオライトの液相反応用触媒としての応用
例として、シクロヘキセンの水和反応について述べ
て来た。本プロセスの反応系は、ゼオライトがスラ
リー状態であり、しかも二液相を成すという今まで
に例のない系である。しかしながら、最初からこの
様な系を狙ったわけではなく、先に述べた従来技術
の均一系の酸やイオン交換樹脂を検討して、身を持
って問題点を経験した結果、ようやく本系に到達し
たというのが実際である。又、正直なところ、ZSM
-5 というゼオライトが世の中に存在していた事も幸
運であったと言える。

今後、ゼオライトの応用の一つの方向として液相
反応系への適用が広がって行く事を期待し、本稿が
その一助となれば幸いである。

文 献

- 1) 水谷幸雄, 泉 有亮, 有合化誌, **35**, 761 (1977)
- 2) 旭化成, US Pat. 4,236,034 (1980)
- 3) BASF, 特開昭 48-447
- 4) 宇部興産, 特公昭 58-1089
- 5) 河野正志, 化学と工業, **41**, 146 (1988)
- 6) インベнта, 特公昭 38-15619
- 7) 河野正志, 福岡陽平, 三井 修, 石田 浩, 日化誌,
1989, 521
- 8) S. Namba, N. Hosonuma, T. Yashima, *J. Catal.*,
72, 16 (1981)
- 9) 旭化成, 特公昭 63-65604
- 10) 旭化成, 特公平 3-2015
- 11) 旭化成, 特公平 3-2014
- 12) 河野正志, 中川幸治, 石田 浩, 高松義和, 赤岸賢
治, 長門康浩, 第 6 回ゼオライト研究発表会講演予
稿集, 60 (1990)