

住友化学の新しい -カプロラク タム製造技術

住友化学工業(株) 基礎化学品研究所

市橋 宏
深尾 正美
杉田 啓介
鈴木 達也

Sumitomo Chemical's New Technology to Manufacture -Caprolactam

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Basic Chemicals Research Laboratory

Hiroshi ICHIHASHI

Masami FUKAO

Keisuke SUGITA

Tatsuya SUZUKI

All the current caprolactam manufacturing processes produce large amounts of ammonium sulfate as a by-product, because oleum or sulfuric acid is used for the reaction promoter in the Beckmann rearrangement process and hydroxylamine sulfate is brought into the cyclohexanone oxime production unit. As the profitability of caprolactam production depends on the amount of ammonium sulfate, the process to avoid its generation has been a dream for many manufacturers.

Recently Sumitomo Chemical Co., Ltd. developed the vapor phase Beckmann rearrangement process. In the process cyclohexanone oxime is rearranged into caprolactam using a high silica zeolite catalyst instead of sulfuric acid. EniChem in Italy developed the ammoximation process that involves the direct production of cyclohexanone oxime without producing any ammonium sulfate.

Sumitomo Chemical Co., Ltd. will industrialize the combined process of vapor phase Beckmann rearrangement and ammoximation in 2003. The process does not produce any ammonium sulfate.

We focus in this paper on some aspects of the vapor phase Beckmann rearrangement catalysis. It has been believed that the catalyst must possess acidity, however we have developed a catalyst with extremely weak acidity, which cannot be detected by ammonia TPD measurements.

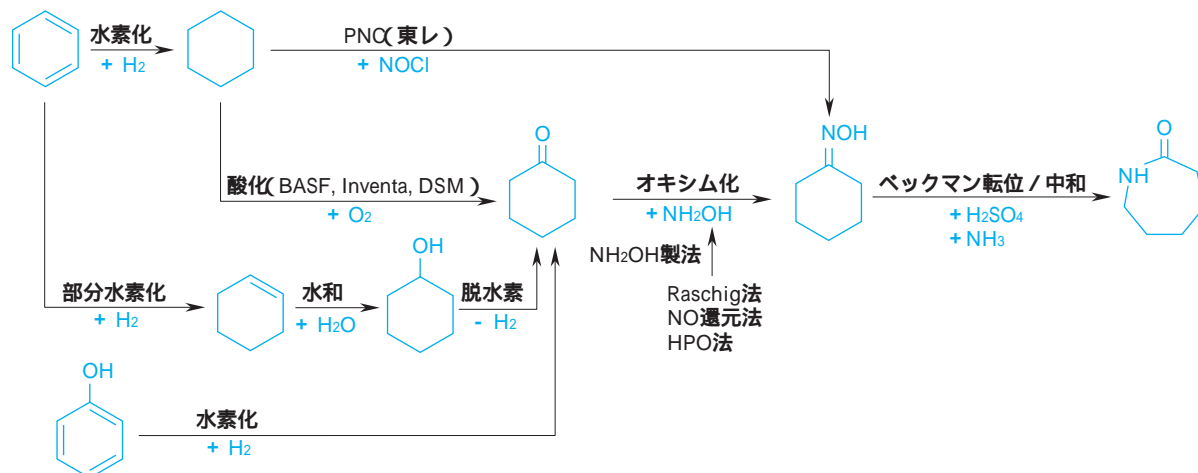
はじめに

-カプロラクタム(カプロラクタム)は現在世界で年間約360万トン生産され、そのほとんどがポリアミドであるナイロン6の原料として使用されている。ナイロン6は繊維あるいは樹脂として、衣料、自動車、電気部品、食品包装用フィルムなど、その用途は多岐にわたっており、アジアを中心に今後も成長が期待されている。当社は1965年にBASFからの技術導入によりカプロラクタムの生産を開始して以来順次生産を拡大し現在年産93千トンの規模であるが、2003年に本稿で述べる新技術(アンモキシメーションと気相ベックマン転位の組み合わせプロセス)を採用して愛媛工場内に商業プラントを設置するほか、新技術を武器としたワールドワイドでの事業展開を検討している。

カプロラクタムは一部ナイロン6樹脂及びナイロン6繊維の解重合により回収されるケースを除いて、シクロヘキサノンオキシムのベックマン転位反応により製造されている。しかしこの工程では後述のように発煙硫酸が使用されるために大量の硫酸アンモニウム(硫安)が副生している。シクロヘキサノンオキシムの製造では硫安を副生しないプロセスも工業化されているものの、多くは依然として大量の硫安が不可避免的に生成している。カプロラクタム製造の収益性は硫安の副生量に依存すること、必要なものを必要なだけ製造するプロセスはグリーンサステナブルケミストリーの基本であることから、硫安を副生しないプロセスの開発が長年の夢であった。

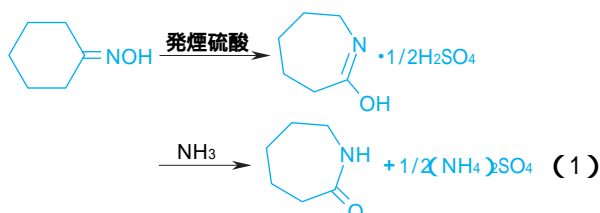
本稿ではアンモキシメーションと気相ベックマン転位プロセスの紹介と、住友化学で開発した気相ベックマン転位触媒について紹介する。

第1図 現行のカプロラクタム製造技術



現行のカプロラクタム製造技術

カプロラクタムはいくつかの工程を経て製造されるが、最後のシクロヘキサノンオキシムをカプロラクタムに転位させる工程はベックマン転位と呼ばれ、化学量論的に過剰量の発煙硫酸が反応助剤として使用されている。カプロラクタムは硫酸塩として得られるのでこれを遊離させるためにアンモニアで中和する必要がある。カプロラクタム1トンあたり約1.7トンの硫酸がこの工程で副生している(式1)。



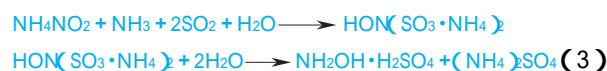
東レではシクロヘキサンをUV照射下に塩化ニトロシルと反応させることによってシクロヘキサノンオキシムを製造している(PNC(Photonitrosation of cyclohexane)プロセス(式2))。発煙硫酸によるベックマン転位の工程で遊離する塩化水素は回収して塩化ニトロシルの合成にリサイクルされている。



PNC法を唯一の例外として現在シクロヘキサノンオキシムはシクロヘキサノンとヒドロキシルアミンの反応により製造されている。

ヒドロキシルアミンの製造には古典的なRaschig法、NO還元法(BASF)、HPO法(DSM)の3法があり、Raschig法では大量の硫酸が副生してその量はカプロラクタムに対して重量比で2.3倍に達している。

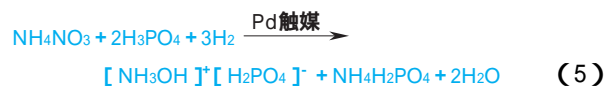
Raschig法は亜硝酸アンモニウムをSO₂で還元してジスルフォネートとし、次いで加水分解してヒドロキシルアミン硫酸塩とする方法である(式3)。



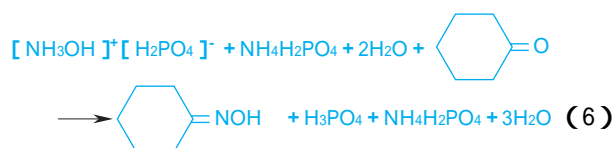
BASFが開発したNO還元法ではアンモニアを酸素で酸化してNOとし、これを硫酸水溶液中でPt/C系触媒により水添することによってヒドロキシルアミンの硫酸塩が製造される。この工程ではカプロラクタムに対して0.7重量倍の硫酸が副生する(式4)。



硫酸を全く副生しないヒドロキシルアミン製造プロセスがDSMで工業化されている(HPO法(Hydroxylamine-Phosphate Oxime process))。これはリン酸/硝酸アンモニウム緩衝液中で硝酸イオンをPd触媒の存在下で水素還元してヒドロキシルアミンとする方法である(式5)。



ヒドロキシルアミンを含む反応生成液は次いでシクロヘキサノンと反応させてオキシムとし、オキシムはトルエンで抽出される。リン酸/リン酸モノアンモニウム水溶液は回収され、過剰のアンモニアと水を分離して硝酸を加えてヒドロキシルアミンの製造工程にリサイクルされる(式6)。



シクロヘキサノンはシクロヘキサンを空気で酸化して製造されるが、一部はフェノールを水素化して製造するプロセスも実施されている。シクロヘキサノンの酸素酸化ではシクロヘキサノールが副生するが、これは脱水素反応によりシクロヘキサノンに転化される。ベンゼンを部分水素化してシクロヘキサノンとし、さらに水和反応でシクロヘキサノールを製造するプロセスは、アジピン酸の製造を目的として旭化成で既に工業化されている¹⁾。シクロヘキサノンを経由するプロセスは反応収率が高いことが魅力である。将来カプロラクタム製造の一翼を担うことが予想される。

現行のカプロラクタム製造プロセスは一部トルエンがフェノール製造の原料として使用されているケースがあるが、それ以外は基本的にはベンゼンを出発原料とするプロセスである。以上述べたように現行プロセスではオキシム化の工程とベックマン転位の工程で大量の硫酸が副生しているが、硫酸を副生せずにカプロラクタムを製造する技術については世古口²⁾による総説があるので、本稿では住友化学の新しいカプロラクタム製造プロセスの紹介と、このプロセスのベースとなるケミストリーについて述べる。

住友化学の新プロセス

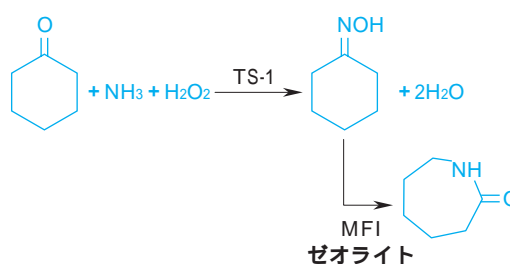
住友化学では1984年に気相ベックマン転位触媒の探索研究を開始し、高活性高選択性の触媒の開発に成功した。並行して反応および精製プロセスの開発を進め、1999年から愛媛工場内において5,000トン/年規模の実証プラントを運転してプロセスならびに製品品質の確認を行なって気相ベックマン転位技術を確認した。この技術は第1図の最終工程(発煙硫酸を使用するベックマン転位)と容易に置き換えることが可能なので多くの既存のカプロラクタム製造プロセスと組み合わせることが出来る。

アンモキシメーション法(ammoximation process)と称する硫酸の副生のない新しいシクロヘキサノンオキシムの製造プロセスがイタリアのEniChemによって開発されており、このプロセスと気相ベックマン転位を組み合わせると全工程を通して硫酸の全く副生しないプロセスが完成し一層の合理化が出来る。住友化学ではアンモキシメーションと気相ベックマン転位を組み合わせたプロセスを採用して2003年に新法によるカプロラクタム製造プラントを建設する計画である。

第2図は当社で工業化計画中的カプロラクタム新プロセスの反応スキームである。反応は2工程からなり、最初の工程ではシクロヘキサノンとアンモニアおよび過酸化水素を反応させてシクロヘキサノンオキシムを合成する。この反応工程はアンモキシメーションと呼ばれ、触媒としてTS-1(MFI型チタノケイ酸ゼ

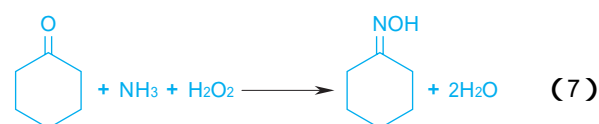
ライト)が使用される。ついで高シリカMFIゼオライトを主成分とする触媒により気相反応条件下にシクロヘキサノンオキシムをベックマン転位させることによりカプロラクタムが得られる。第1、第2反応工程を通して唯一の副生物が水である。従ってグリーンケミカルプロセスといえる。

第2図 住友化学カプロラクタム新プロセスの反応スキーム



1. アンモキシメーション

最初のアンモキシメーション反応に相当する実験例はLebedev³⁾らの報告に見られ、タングステン酸ナトリウムを触媒として液相反応条件下でシクロヘキサノン、アンモニア、過酸化水素の反応でシクロヘキサノンオキシムを得ている(式7)。

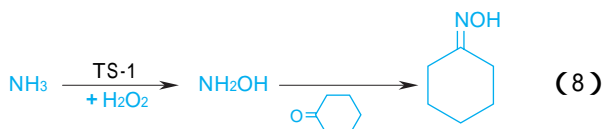


その後Roffiaら(Montedipe、現在はEniChem)⁴⁾はTS-1(チタン及びケイ素をゼオライト骨格の構成元素とするMFI構造のゼオライト)と称する触媒を発明してアンモキシメーションプロセスの開発を進め、EniChemではイタリアのポルトマルゲラで1995年に規模12,000トン/年の実証プラントの運転を開始している⁵⁾。このアンモキシメーション反応は80付近の温和な液相反応条件下で実施され高収率でシクロヘキサノンオキシムを与える。代表的な反応例を第1表に示す⁶⁾。

第1表 アンモキシメーションの反応例

反応器	ガラス反応器(攪拌機、ジャケット付き)
反応条件	触媒: TS-1 2wt % 溶媒: ターシャリーブタノール、水混合物 モル比: シクロヘキサノン/アンモニア/過酸化水素 = 1/2.1/1.05 反応温度: 80 反応圧力: 常圧 反応時間: 1.5 時間
反応結果	シクロヘキサノン反応率 = 99.9% シクロヘキサノンオキシム選択率(シクロヘキサノン基準) = 98.2% シクロヘキサノンオキシム収率(過酸化水素基準) = 93.2%

反応のスキームは(式8)に示す様に、まずアンモニアがTS-1ゼオライトのTi活性点上で過酸化水素と反応してヒドロキシルアミンを生成し、ヒドロキシルアミンが無触媒的にシクロヘキサノンと反応してシクロヘキサノンオキシムを生成する機構に従うと信じられている⁷⁾。

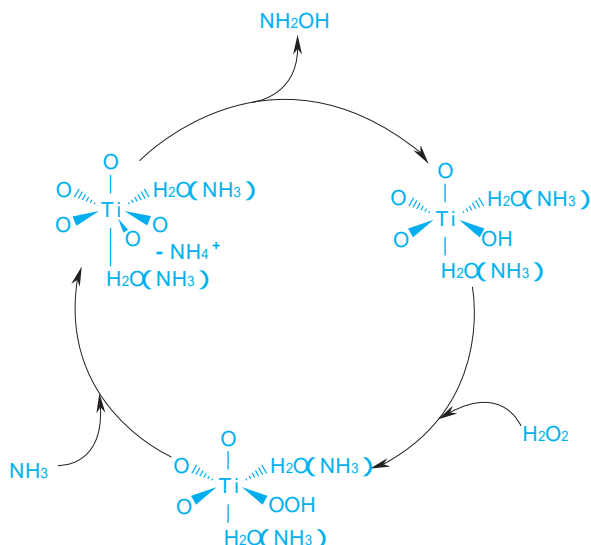


Zecchinaら⁸⁾は赤外吸収、ラマン吸収、紫外-可視吸収、X線吸収微細構造(EXAFS)の分析方法を用いてアンモキシメーション反応を研究し、Ti活性点上でのヒドロキシルアミン生成反応のスキームを提案している(第3図)。このようにして生成したヒドロキシルアミンはゼオライト細孔内部でシクロヘキサノンと直接反応してオキシムを生成するか、あるいは細孔内を拡散して結晶外でシクロヘキサノンと反応してオキシムを生成すると結論している。

Mantegazzaら⁹⁾はTS-1を触媒としてアンモニアと過酸化水素の反応を検討してヒドロキシルアミンが生成することを確認している。またEniChemから出願された特許¹⁰⁾にはTS-1触媒を使用してアンモニアと過酸化水素の反応でヒドロキシルアミンを製造する例(過酸化水素基準のヒドロキシルアミン収率 = 82.9%)が開示されている。これらの実験結果は上述の(式8)のスキームを強くサポートしている。

アンモキシメーション反応におけるTS-1触媒の作用はヒドロキシルアミンの生成にある。ヒドロキシルアミンは速やかにシクロヘキサノンと反応してより安

第3図 Ti活性点上でのヒドロキシルアミン生成の反応スキーム



定なシクロヘキサノンオキシムに変化するため、アンモキシメーション反応では第1表に示したような高収率が達成されているものと思われる。

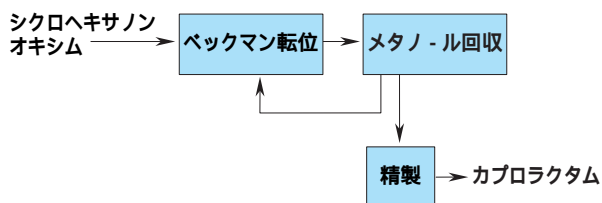
2. 気相ベックマン転位

気相ベックマン転位触媒開発の歴史は60年におよび、最初の試みは1941年の米国特許¹¹⁾まで遡ることができる。ここではシリカゲルを触媒として(特許には脱水触媒と記載されている)360にてシクロヘキサノンオキシムをベックマン転位してカプロラクタムを得ている。

1955年にDawydoff¹²⁾がホウ酸を主成分とする触媒で比較的優れた反応成績でカプロラクタムを製造できることを報告した。ついで1960年代初めから1970年代終わりにかけてBASFとBayerでB₂O₃を触媒とする気相ベックマン転位プロセスの開発が精力的に行われ、BASFでは特許¹³⁾から判断して年間4千トン規模の流動層反応によるパイロット試験が実施されたものと推定される。しかしながらB₂O₃を触媒とする気相ベックマン転位プロセスは工業化されていない。恐らくB₂O₃が揮発性であるため触媒寿命が短かったことと、生成物の精製に困難があったものと想像される。

住友化学では高シリカMFIゼオライトを主成分とする触媒を開発してこのほど技術を完成した。第4図に住友化学の気相ベックマン転位プロセスの概略を示す。

第4図 住友化学気相ベックマン転位プロセス

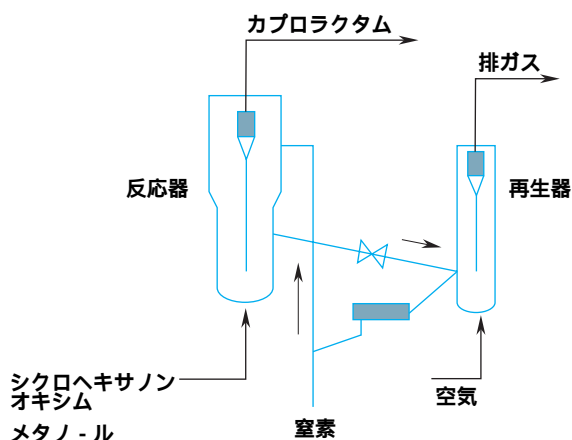


シクロヘキサノンオキシムはメタノール蒸気とともに触媒が充填された反応器に送られ、ここでカプロラクタムに転位する。メタノールは回収して反応器にリサイクルされる。シクロヘキサノンオキシムの反応率は99%以上であり、カプロラクタムの選択率は95%以上である。

反応中に触媒上に炭素質物質の析出があるために、触媒は適宜再生処理が必要である。反応と再生を連続的に実施するため、第5図に示すような流動層方式が採用された¹⁴⁾。

反応器には流動特性の優れた触媒が充填されており、シクロヘキサノンオキシムとメタノールの混合蒸気が供給される。生成したカプロラクタムは反応器

第5図 気相ベックマン転位流動層反応システム



上部からサイクロンを経由して系外に排出される。反応器内の触媒の一部は図に示すように再生器に移送し、ここで空気により析出炭素を燃焼除去して触媒は再生される。再生器内の触媒は反応器に戻され、このようにして反応と再生が連続的に途切れることなく継続される。

2.1.1 触媒の探索

ベックマン転位は典型的な酸触媒反応であるので多くの研究者が気相ベックマン転位反応の触媒活性と触媒の酸性の関係について報告している。

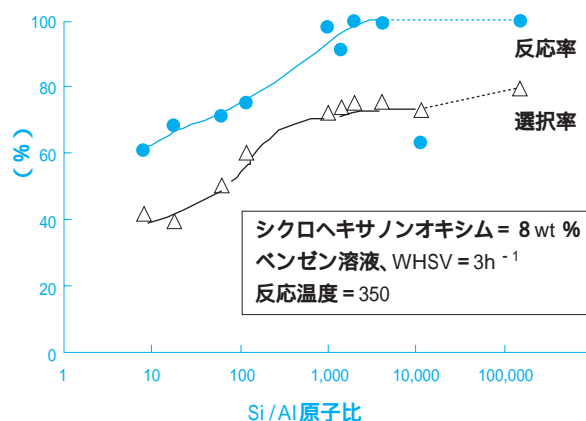
Kobら¹⁵⁾は WO_3/SiO_2 ゲル触媒を使用して気相ベックマン転位の検討を行い、触媒の酸強度と酸量がベックマン転位の活性に相関があると述べている。また $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を使用した研究では、Curtinら¹⁶⁾により中程度の強度の酸性が反応活性及びカプロラクタムの選択率に好ましい結果を与えると報告されている。Aucejoら¹⁷⁾は H^+ の濃度を变化させた HNaY ゼオライトを触媒として活性と酸性の関係を調べ pK_a 1.5のBrønsted酸がカプロラクタムへの選択性に重要な役割を果たしていると述べている。飯田ら¹⁸⁾は一種の超強酸である硫酸で処理されたPt-ZrO₂系触媒を使用して、反応温度250℃にて1000時間反応継続後の反応成績が、反応率94.8%、選択率94.6%の驚異的な結果を報告している。

気相ベックマン転位触媒には固体酸性が必要であることについては意見が一致しているが、触媒活性に有効な酸の強度については超強酸から弱酸まで様々な意見があって定説はない。

住友化学のSatoら¹⁹⁾はMFIゼオライトのSi/Al原子比を約10から10,000まで幅広く変化させて活性を調べた。結果を第6図に示す。Si/Al比が大きくなるにつれて選択率が高くなりSi/Al > 1,000において高選択率でカプロラクタムが得られているが、高シリカゼオライトでこのような高選択率と高い反応率が得ら

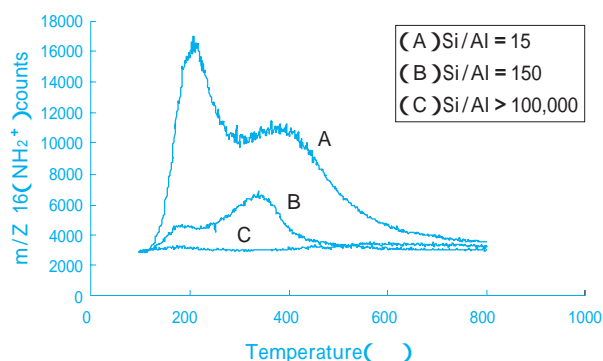
れるのは予想外のことであった。ゼオライトの酸性はSi/Al比に依存し、この比が大きくなるほど酸性は弱まり1,000以上ではほとんど酸性がないと思われるからである。その後筆者らは、Si/Al > 100,000のMFIゼオライトを触媒として佐藤らと同一の条件で反応した。第6図に示すように、反応率 = 100%、選択率 = 80%の反応成績を確認している。この触媒のAl濃度は4ppm以下であり、実質的にアルミニウムを含まないので中性である。

第6図 MFIゼオライトのSi/Al比と活性及び選択率の関係



高シリカMFIの酸性の有無を検証するためにSi/Al=15, 150, 100,000以上の3つのMFIゼオライトについてNH₃-TPDを測定した。NH₃-TPDは触媒サンプルを350℃にて1時間真空脱気後100℃にて100torrの圧力でアンモニアを30分吸着させ、次いで100℃にて1時間ヘリウム流通下に過剰の吸着アンモニアを除去して、ヘリウム流通下に昇温速度10℃/minの条件で測定した。その結果、第7図に示すようにアルミニウムを含有するゼオライトでは200℃付近および350℃付近をピークとするアンモニアの脱離が観察されるが、高シリカMFIゼオライトではアンモニアの脱離ピークが観察されなかった。このことは

第7図 MFIゼオライトのアンモニアTPDスペクトル

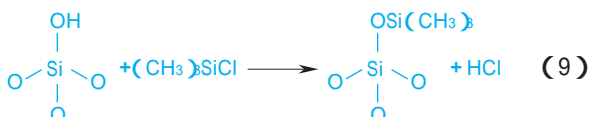


予想通り高シリカ MFI ゼオライトには酸性が存在しないことを示している。既に述べたように Si/Al > 100,000 のゼオライトでは高活性かつ高選択率でカプロラクタムが得られているので、アンモニア TPD で測定できるような固体酸性は気相ベックマン転位に関与していないと結論した。我々はこのようなほとんど中性の触媒が気相ベックマン転位に高活性かつ高選択性であることを発見し、この発見をベースに触媒および反応プロセスの開発を進めた。

2.2. 高シリカ MFI ゼオライトを触媒とする気相ベックマン転位反応

(1) メタノールの添加効果

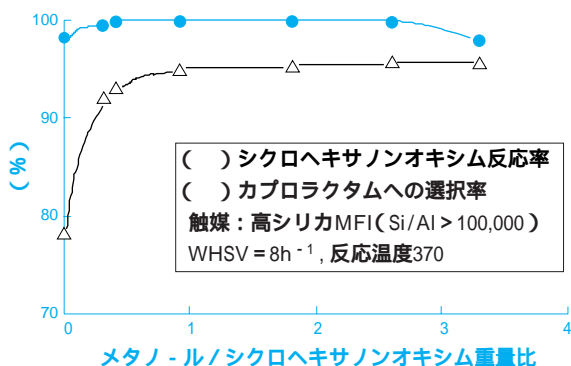
佐藤ら²⁰⁾は高シリカ MFI (Si/Al > 30,000) を chlorotrimethylsilane の蒸気で処理することにより (式9) 式に示すように terminal silanol を trimethylsilyl 化してベックマン転位の活性を調べ興味ある結果を得ている。すなわち、trimethylsilyl 化した触媒の活性をこのような処理をしていない触媒と比較したところ、カプロラクタムの選択率は 85 % から 95 % に増大し、しかも反応率は変化していなかった。この結果は「適当な手段で terminal silanol をブロックすることによって選択率が改善できるであろう」との触媒探索の作業仮説を設定する上で大きなヒントを与えた。



触媒を修飾する方法を探索する一連の実験の中で、反応系にメタノールを添加する実験を試みたところ、第8図に示すようにメタノールはカプロラクタムの選択率を大きく改善し、メタノール非共存条件では 80 % 程度であった選択率が比較的少量のメタノールの添加によって 95 % まで増加する現象を発見した。

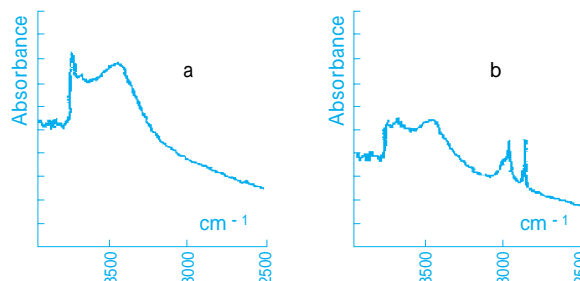
アルコールの脱水反応は典型的な酸触媒反応であるためメタノールの一部はジメチルエーテルに変化するこ

第8図 メタノールの添加効果



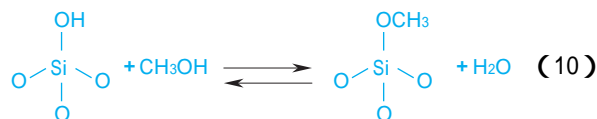
第9図 メタノール蒸気で処理した高シリカ MFI ゼオライトの FT-IR スペクトル

- (a) メタノールで処理する前のスペクトル
(b) メタノール蒸気で処理した後のスペクトル
メタノール処理の条件: 30 torr, 350 °C, 30 分
真空脱気: 350 °C, 1 時間



とが予想されたので、我々は注意深くジメチルエーテル生成の有無を調べたが、メタノール共存条件での気相ベックマン転位反応中にジメチルエーテルが生成している事実は認められなかった。このことも本反応がいわゆる酸を触媒とする反応ではなく、中性ないし微酸性の触媒による反応であることを支持している。

住友化学の Kitamura ら²¹⁾はメタノールの添加効果の原因を調べることを目的として、高シリカ MFI ゼオライトをメタノール蒸気で処理して赤外吸収を観察し興味ある結果を報告している。第9図に示すようにメタノールで処理していないゼオライトでは terminal silanol に帰属される 3,740 cm⁻¹ に明瞭な赤外吸収がみられる。しかし同じゼオライトを 350 °C、メタノール蒸気圧 30 torr の条件で 30 分間処理し、さらに同じ温度で 1 時間脱気した後測定した IR スペクトルでは、terminal silanol の吸収が消失し新たに Si に結合したメトキシ基の CH 対称伸縮、および逆対称伸縮振動に起因する 2 本の吸収 (2858 cm⁻¹, 2958 cm⁻¹) が出現している。これらは多孔質シリカガラスにメタノールを吸着させた際に観察される IR スペクトル²²⁾と類似の現象である。すなわちこの結果は (式10) 式に示すように terminal silanol がメタノールと反応して silanol 基がメトキシ化されていることを意味している。メタノールの添加により選択率が改善されたのは chlorotrimethylsilane で処理した場合と同様の効果と思われる。シラノールとメタノールの反応は平衡反応であり気相部にメタノール蒸気が存在する限り触媒表面の修飾は継続する。このため反応系にメタノールを共存させることによって選択率を高く維持することが出来る。



最近 Hölderich らの研究グループ²³⁾は MFI ゼオライトを塩基性あるいは酸性水溶液で処理することにより、terminal, geminal, vicinal および nest silanol の存在割合を変化させた触媒を調製し活性との関係を調べることによって、これらの silanol が気相ベックマン転位に関与し、中でも nest silanol が気相ベックマン転位反応に最も重要な役割を果たしていると報告している。

(2) アンモニアの添加効果

反応系にアンモニアを添加したところ、第10図に示す興味ある結果が得られた²⁴⁾。気相ベックマン転位反応では既に述べたように反応中に炭素質物質が析出するために適宜触媒を再生する必要がある。第10図のデータは固定床反応器を使用して反応と再生を30回繰り返したときの選択率の推移を示すもので、アンモニアを共存させた場合とさせなかった場合について比較している。驚いたことにアンモニアの共存は選択率を高いレベルに維持する効果がある。気相ベックマン転位反応が通常の意味での固体酸触媒反応であるならば、アンモニアの添加によって気相ベックマン転位反応は著しく阻害されるものと予想されるが、実験事実は転位反応がアンモニアによって阻害されないことを明瞭に示している。この事実も気相ベックマン転位反応が通常の意味での固体酸触媒反応ではないことを支持している。

第10図 反応系へのアンモニアの添加効果

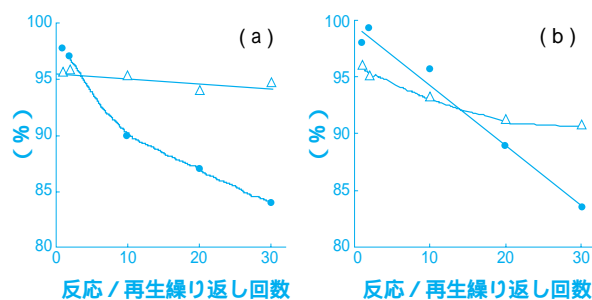
() シクロヘキサノンオキシムの反応率

() カプロラクタムへの選択率

反応温度 = 350、WHSV(シクロヘキサノンオキシム) = 8h⁻¹

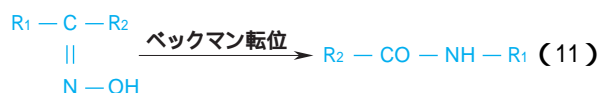
(a) アンモニア/シクロヘキサノンオキシム = 0.35mol/mol

(b) アンモニア無添加



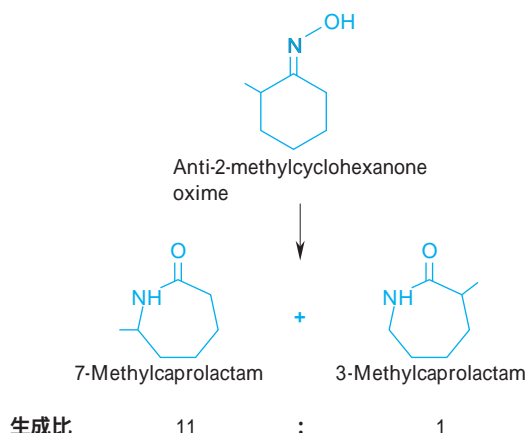
(3) 反応のメカニズム

液相条件でのベックマン転位は Lewis 酸を含め酸性試薬が触媒として働くことが知られており、(式11)に示すようにケトキシムから酸アミドが生成するときに転位する部位は OH 基と trans の関係にある R₁ 基であることも広く認められている²⁵⁾。



高シリカ MFI ゼオライトを触媒とする気相ベックマン転位反応は (NH₃-TPD で測定できないような) 極めて弱い酸が触媒として働いており、反応温度も液相反応の 100 付近に比べて 350 付近と高温であるために、果して気相ベックマン転位も trans 転位であるか興味あるところである。梶栗と著者ら²⁶⁾は anti-2-methylcyclohexanone oxime をトルエン溶媒とともに高シリカ MFI ゼオライト触媒に 350 で接触させ、生成物を分析することにより気相条件の反応においても trans 転位であるとして矛盾なく説明できることを確かめている。実験結果を第11図に示す。

第11図 Anti-2-methylcyclohexanone oximeの気相ベックマン転位



反応が完全に trans 転位であれば生成するメチルカプロラクタムは 7-methylcaprolactam だけであるはずであるが、実験結果は 7-methylcaprolactam と 3-methylcaprolactam の混合物でその割合は 11 : 1 であった。反応生成物中の未反応のメチルシクロヘキサノンオキシムを分析した結果、anti-2-methylcyclohexanone oxime と syn-2-methylcyclohexanone oxime の混合物であり、その比はほぼ 10 : 1 であった。反応中にオキシムの一部が anti から syn に異性化しており 3-methylcaprolactam は syn-2-methylcyclohexanone oxime から生成したものと解釈できる。従って気相ベックマン転位反応も硫酸などを触媒とする液相でのベックマン転位と同様に trans 転位であると結論することが出来る。

おわりに

アンモキシメーションと気相ベックマン転位を組み合わせたプロセスはシクロヘキサノン、アンモニアおよび

過酸化水素から効率よくコスト的に優位にカプロラクタムを製造できる。唯一の副生物は水であり、従ってグリーンサステイナブルケミカルプロセスでもある。

高シリカMFIゼオライトは気相ベックマン転位反応の触媒として優れたものであり、アンモニアTPDで測定されるような酸性を持たない。反応系にメタノールを添加することによって選択率が改善され、この際にジメチルエーテルが生成していない。またアンモニアを共存させることで選択率が改善されるなどの現象から考えて、触媒の活性点は通常の意味での固体酸ではなくごく弱い酸でnest silanolが活性の本質に深くかかわっていると思われる。

住友化学ではこのようなユニークな高シリカMFIゼオライトの知見をベースとした触媒を開発して、気相ベックマン転位プロセスを間もなく工業化しようとしている。

引用文献

- 1) 山下 邦彦：高圧ガス, 32(5) 412(1995)
- 2) 世古口 健：触媒, 33(5) 335(1991)
- 3) O. L. Lebedev and S. N. Kazarnovskii, *Zhur. Obschchei Khim.* 30(5) 1631(1960)
- 4) P. Roffia, M. Padovan, E. Moretti, and G. De Alberti, Eur. Patent 208 311 (1987) to Montedipe S.p.A.
- 5) European Chemical News, 23(6-12 February 1995)
- 6) P. Roffia, G. Leofanti, A. Cesana, M. Mantegazza, M. Padovan, G. Petrini, S. Tonti and P. Gervasutti, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 55, 43(1990)
- 7) 例えば：
 - a) A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, M. Mantegazza and P. Roffia, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75, 719(1993)
 - b) J. Le Bars, J. Dakka, and R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A*, 136, 69(1996)
- 8) A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Ricchiardi, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti and M. Mantegazza, *Catal. Today*, 32, 97(1996)
- 9) M. A. Mantegazza, G. Leofanti, G. Petrini, M. Padovan, A. Zecchina and S. Bordiga, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82, 541(1994)
- 10) EniChem：特開平5-201711(1993)
- 11) DuPont：USP2,234,566(1941)
- 12) W. Dawydoff, *Chem. Technol. Leipzig*, 7, 647(1955)
- 13) BASF：特開昭55-141466(1980)
- 14) 住友化学：特開2000-229939(2000)
- 15) N. Kob and R. S. Drago, *Catal. Lett.*, 49, 229(1997)
- 16) T. Curtin, J. B. McMonagle and B. K. Hodnett, *Appl. Catal. A*, 93, 75(1992)
- 17) A. Aucejo, M. C. Burguet, A. Corma and V. Fornes, *Appl. Catal.*, 22, 187(1986)
- 18) 三菱重工業：特開昭62-169769(1987)
- 19) H. Sato, N. Ishii, K. Hirose, N. Nakamura, Proceedings 7th International Zeolite Congress, Kyoto Japan, 755(1986)
- 20) 佐藤 洋, 廣瀬 賢一, 北村 勝, 中村 安雄：触媒, 31, 136(1989)
- 21) M. Kitamura and H. Ichihashi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 90, 67(1994)
- 22) L. H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, London, p.174(1966)
- 23) G. P. Heitmann, G. Dahlhoff, W.F. Hölderich, *J.Catal.*, 186, 12(1999)
- 24) 住友化学：USP 5,354,859(1994)
- 25) 後藤 良造, 大久保 正夫, 「有機反応機構の進歩第1集」, 横書店, p.188(1958)
- 26) H. Kajikuri, M. Kitamura and H. Ichihashi, *Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry KISPOC-VII*, Kokura Japan, 507(1997)



市橋 宏
Hiroshi ICHIHASHI

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所



杉田啓介
Keisuke SUGITA

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所



深尾 正美
Masami FUKAO

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所



鈴木 達也
Tatsuya SUZUKI

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所