

# 論文審査の結果の要旨

氏名 草刈俊明

担持レニウム触媒は、レニフォーミング、アルケンメタセシスなどの還元雰囲気工業プロセスで実用化されているが、酸化雰囲気ではレニウムが容易に昇華性の  $\text{Re}_2\text{O}_7$  に変換されてしまうため、これまで還元雰囲気下での使用に限られていた。これに対し、本論文提出者はアンモニウムを共存させることで、酸素存在での酸化雰囲気反応条件下でも安定した選択酸化触媒活性を維持すること、および選択酸化触媒作用は反応式に表れないアンモニアの共存が必須であることを見出した。本論文の主題であるベンゼンと分子状酸素からの直接フェノール合成は極めて難度の高い触媒反応であり、現行のクメンプロセスがいくつかの問題を抱えていることもあり、これまで多くの研究がなされてきたが未だ優れた不均一系触媒が発見されていない。本論文は、直接フェノール合成に活性を示すゼオライト担持レニウム触媒の開発とその選択酸化触媒特性およびキャラクタリゼーションに関する研究をまとめたものである。本論文は4章からなる。

第1章では、本研究の目的と意義、フェノール合成の現状、およびレニウム触媒について述べている。

第2章では、触媒調製法、触媒反応操作、およびX線吸収微細構造 (XAFS) スペクトル測定について述べている。

第3章では、ゼオライトに担持したレニウムがベンゼンと分子状酸素からフェノールを直接合成する選択酸化触媒反応に活性を示すこと、およびその触媒作用の特徴、さらにはXAFS, TEM, XRF, およびXRDによる触媒のキャラクタリゼーションについて述べている。各種ゼオライトにレニウムを担持すると、ゼオライトのみでは触媒作用を示さないベンゼンの選択酸化が進行する。ゼオライトの中でHZSM-5が最も優れた担体である。HZSM-5の酸性の強さと細孔構造の両方が関係しているとしている。

従来の含浸法によって調製されたレニウム触媒は、活性、選択性とも低いが、化学的気相成長 (CVD) 法によって調製したレニウム触媒は、含浸触媒より約30倍も高いフェノール合成活性を有する。その理由として、XAFS解析から、CVD触媒ではレニウムが単核種  $[\text{ReO}_4]$  として細孔内に存在しているのに対し、含浸レニウム触媒ではRe-Re結合が観察されクラスターとしてレニウムが会合して存在していると結論した。CVD触媒でも、HZSM-5以外の選択性の低いMordeniteゼオライトなどを担体とした場合は、Re-Re結合を持つクラスターが形成されてしまう。

HZSM-5に担持したレニウム触媒の選択酸化触媒用は、気相にアンモニアが共存して初めて発現することを見出した。アンモニアが共存しないと全く触媒作用を示さない。ベンゼンと分子状酸素からのフェノール直接合成の反応式にはアンモニアは含まれないが、レニウムの選択酸化触媒作用を生み出すための必須成分である。類似の塩基性分子であるピリジン、イソプロピルアミンなどではこの種の促進効果が全く無いか、極めて低いので、

単にゼオライトの酸性を修飾するだけでは無い。フェノール合成速度はアンモニア圧に依存し、アンモニア圧と共に増大し、最大値をとり、それ以上のアンモニア圧では反応速度は低下する。一方、酸素圧に対しても圧依存性が存在するが、ある酸素圧以上では飽和値に近づく。酸素圧の増大にもよらず選択性はそれほど低下せず、通常の触媒に見られる酸素圧と共に  $\text{CO}_2$  への完全酸化が増えることは無く、完全酸化活性が抑制されている特長を持つ。

本申請者により見出された HZSM-5 担持レニウム触媒は、これまで報告されているどの触媒よりも高いフェノール合成選択性を示す。

第4章では、本研究で得られた結果を総括している。

以上、本論文で著者は、HZSM-5 ゼオライト細孔内に CVD 法により分散担持したレニウム単核種がベンゼンと分子状酸素からのフェノール直接合成に活性を示すことを見出し、アンモニアによる触媒作用の誘起現象を見出し、活性構造を提案した。これらの成果は物理化学、特に触媒化学に貢献するところ大である。また、本論文の研究は、本著者が主体となって考え実験を行い解析したもので、本著者の寄与は極めて大きいと判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。