

論文の内容の要旨

論文題目 カルボン酸のアルデヒドへの選択的水素
化反応に関する研究

氏名 横山 壽 治

本論文は分子状水素を用いるカルボン酸の直接水素化反応 (Eq. (1)) によるアルデヒド合成に関する研究成果をまとめたものである。アルデヒド類は、医薬、農薬、香料等を合成するにあたり、炭素骨格を形成するためのbuilding blockとして広く用いられる基幹中間体である。従来それらはハロゲン化法を中心とする有機合成的手法で製造されてきたが、収率、廃棄物処理の面で問題があった。カルボン酸の水素化反応によって選択的にアルデヒドを得るための触媒開発を目的として研究を開始し、芳香族カルボン酸を高活性かつ高選択的に水素化する触媒としてCr/ZrO₂触媒を新規に開発し、さらに不飽和脂肪族カルボン酸の水素化触媒として、高純度Cr₂O₃触媒の開発に成功した。本論文は、芳香族、脂肪族、不飽和脂肪族のカルボン酸を選択的にアルデヒドに転化する新規水素化触媒の開発と触媒解析、およびそれらの酸化物触媒を用いたカルボン酸やエステルの水素化反応の反応解析に関して詳述したものであり、8章から構成される。



第1章では、カルボン酸の直接水素化反応に関して、過去に提案されている水素化触媒、および反応解析に関する特許ならびに学術論文情報を整理し、カルボン酸の直接水素化プロセスは直接的で適用範囲が広く、環境保護の観点からも望ましい方法であること、および本反応を工業プロセス化する上での水素化触媒開発の重要性を述べた。

第2章では、芳香族カルボン酸の水素化反応に関して、金属酸化物触媒を中心とした触媒探索を行った結果と、各種芳香族カルボン酸に広汎に適用可能な、高性能Cr-ZrO₂触媒の開発についてまとめた。触媒の基本成分選定を目的とした安息香酸の水素化反応において、表面が中性に近くかつ比表面積の大きなZrO₂が、活性およびアルデヒド選択性とも優れていることを見出した。ZrO₂をCr³⁺、Pb²⁺等の金属イオンで修飾することにより、活性、および触媒寿命が大幅に改善され、実用に値する性能を有する触媒となった。Cr³⁺等の添加成分は、ZrO₂の相転移抑制と比表面積の増大に寄与するとともに、水素化反応中の炭素質析出を抑制する効果を示し、結果として触媒活性が長期に維持されることを明らかにした。Cr-ZrO₂が各種の芳香族カルボン酸、脂肪族カルボン酸、複素環式カルボン酸の水素化において高い水素化活性を示すこと、およびそれらの水素化反応によって対応するアルデヒドが選択的に得られることを確認し、Cr-ZrO₂触媒の適用範囲が広いことを明らかにした。

第3章では、芳香族カルボン酸の水素化反応に対し、ZrO₂およびCr-ZrO₂触媒が高選択性を示す理由を明らかにするため、反応条件下での生成物の反応性を調べて反応ネットワークを解明するとともに、速度論的な検討を加えた。カルボン酸の水素化により生成したアルデヒドは、反応条件下でアルコール体に逐次水素化されるが、アルコールとアルデヒドの間に平衡が存在し、反応条件下において平衡がアルデヒド側に有利であることが高選択性を示す一因と推論した。FT-IRを用いた表面吸着種の解析により、表面カルボキシレート種と触媒表面で活性化された水素との反応によりアルデヒドが生成する機構を提案した。反応速度式を決定し、反応の律速段階は水素の解離吸着であると結論した。

第4章では、ふたつの -水素を有する脂肪族カルボン酸の水素化反応に関して述べた。ZrO₂は脂肪族カルボン酸に対しケトン化触媒として作用するが、Cr₂O₃成分導入によりケトン化能が抑制されるとともに水素化活性が増大し、Cr:Zr=15:100 原子比において水素化活性は極大値を示した。次にCr₂O₃/担体系触媒を検討し、担体との組み合わせにおいて、-Al₂O₃、SiO₂やTiO₂担体ではアルデヒド選択率は著しく低いが、-Al₂O₃担体の使用により90%以上の高いアルデヒド選択率が得られることを明らかにした。10wt%Cr₂O₃/ -Al₂O₃触媒は、安息香酸やニコチン酸メチルなどに対し高い水素化活性を示し、アルデヒド製造触媒としてその適応範囲が広いことが確認された。

第5章では、不飽和アルデヒドを高選択的に製造可能な高純度Cr₂O₃触媒の開発について詳述した。不飽和脂肪酸原料として10-UDEA(10-ウンデシレン酸)を用いて、選択水素化触媒の探索を行い、高純度Cr₂O₃が高いアルデヒド選択性を示すことを見出した。Cr₂O₃中のアルカリ金属やアルカリ土類金属酸化物不純物は、Cr₂O₃上の強塩基点を発現させケトン化反応を促進した。触媒上の酸点は、C=C結合の異性化反応を促進していると推定した。反応後の触媒表面の分析において表面カルボキシレート種の存在を確認したことより芳香族カルボン酸の水素化反応と同様に、表面カルボキシレート種を経てアルデヒドに転化されていると推論した。高純度Cr₂O₃は、10-UDEA以外にもステアリン酸、オレイン酸等の各種の脂肪族、さらには芳香族カルボン酸の水素化反応に対して高選択性を示すことを確認

した。

第6章では、 ZrO_2 および $Cr-ZrO_2$ 触媒を用いた二塩基酸エステルの水素化反応について、原料の適用範囲を研究した結果をまとめた。 ZrO_2 触媒を用いたフタル酸ジメチル類の水素化反応において、反応性の序列は p - m -置換体の順であり、それぞれモノおよびジアルデヒドが生成した。しかし、 o -置換体ではアルデヒドの生成は認められなかった。モノアルデヒドである p -PDM（テレフタルアルデヒド酸メチル）の水素化においてジアルデヒドが生成したことより、モノアルデヒドはジアルデヒドへの反応中間体であると推定した。一方、脂環式ジエステルである1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジメチルの水素化反応における反応性を調べたところ、テレフタル酸ジメチルとほぼ同等であった。このことより、ベンゼン環と触媒表面との相互作用は殆ど無いか、あるいはあったとしても水素化反応に影響しないと推論した。しかし、グルタル酸ジメチルやアジピン酸ジメチルの様な脂肪族二塩基酸エステルを水素化しても、対応するアルデヒドには変換されなかった。これらの二塩基酸エステルは2つの $-CO_2Me$ 基を有するため、分子間脱炭酸反応が進行しているものと推定した。テレフタルアルデヒド酸メチルの水素化において、 ZrO_2 触媒を Cr 、 In あるいは Zn で修飾することにより、水素化活性が向上することを見出した。特に Zn 修飾の場合に、 $Zn/Zr=5/100$ モル組成において高いジアルデヒド選択率を得た。

第7章では、FT-IRおよびCP/MAS ^{13}C -NMRを用いる触媒上の吸着種の解析結果と、それに基づく芳香族ジカルボン酸ジエステルの水素化反応の推定反応機構について述べた。FT-IRスペクトルの解析より、 p -置換体原料ではモノカルボキシレート種が、 m -置換体では、モノおよびジカルボキシレート種が、そして o -置換体原料ではジカルボキシレート種のみが触媒表面上に存在することがわかった。また、 p -置換体のモノアルデヒドであるテレフタルアルデヒド酸メチルを用いた検討では、水素化反応においてジアルデヒドが得られること、FT-IRを用いた解析において、 p -位にアルデヒド基を有するモノカルボキシレート種として触媒表面上に存在することを確認した。以上の結果から、芳香族ジカルボン酸ジエステルの水素化反応において、モノカルボキシレート種が表面中間体であり、ジカルボン酸ジエステルは一段で水素化されるのではなく、段階的に水素化される反応機構を提案した。さらに、CP/MAS ^{13}C -NMRを用い、安息香酸およびテレフタル酸ジメチル吸着種の測定を行い、吸着種の電子状態について考察した。

第8章では、カルボン酸の水素化反応機構を明らかにする目的で、逆反応であるアルデヒドと水からカルボン酸と水素を生成する反応を検討した結果を述べた。 ZrO_2 、 Cr_2O_3 および $Cr-ZrO_2$ を用い、芳香族アルデヒドおよび脂肪族アルデヒドと水蒸気との反応を行い、アルデヒドと水の反応でカルボン酸と水素が生成すること、すなわち、カルボン酸と水素との反応は可逆反応であることを明らかにした。さら反応機構について、アルデヒドの吸着により生成した表面カルボキシレート種と触媒表面により活性化された水が反応していると推定した。脂肪族アルデヒドについても、芳香族アルデヒドと同様に水と反応して、対応するカルボン酸と水素ガスを与えることを確認した。

Appendixでは、修飾ZrO₂触媒の開発研究で得られた知見をもとに、触媒成形を中心とする触媒の実用化検討およびベンチスケールプラントを使用したプロセス化検討について詳述した。

以上、本論文は芳香族、脂肪族、不飽和脂肪族のカルボン酸を選択的にアルデヒドに転化する新規水素化触媒の開発と触媒解析、およびそれらの金属酸化物触媒を用いたカルボン酸やエステルの水素化反応の反応解析に関して述べたものである。アルデヒドの製造法に関して、金属酸化物触媒を用いたカルボン酸の直接水素化法という、環境負荷が低くより合理的な製造法を提案するとともに、高活性、高選択性を示す新規な金属酸化物触媒を開発し、求められる触媒の機能や特性を明らかにした。さらには、金属酸化物触媒およびそれを用いた有機合成反応とそのプロセスに関しても、新規な学術的知見を提出した。