

## 審査の結果の要旨

論文提出者 横山 壽治

本論文は「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」と題し、新しいアルデヒド合成用水素化触媒の開発と水素化反応機構の解明を目的とし、9章よりなっている。

第1章は序論であり、カルボン酸の直接水素化法が従来のアルデヒド製造法の欠点を解決する望ましい方法であること、および実用プロセス化における水素化触媒の開発の重要性を記述している。

第2章は本論文の中核をなす部分であり、安息香酸のベンズアルデヒドへ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適用可能な高性能Cr-ZrO<sub>2</sub>触媒の開発経緯について述べている。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ZrO<sub>2</sub>が、低活性であるもののアルデヒド選択性に優れていることを見出している。ZrO<sub>2</sub>をCr<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup>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、実用レベルに値する性能を示すことを初めて見出している。Cr<sup>3+</sup>等の添加成分は、ZrO<sub>2</sub>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があることを述べている。さらに、Cr-ZrO<sub>2</sub>は各種の芳香族カルボン酸のみならず、脂肪族カルボン酸、複素環式カルボン酸の水素化にも適用可能な汎用性の高い触媒であると述べている。

第3章では、芳香族カルボン酸の水素化反応においてCr-ZrO<sub>2</sub>触媒が高選択性を示す理由を明らかにするため、副生成物の同定・定量並びに速度論的な検討に基づき、本水素化反応全体の反応機構を考察している。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まで逐次的に水素化されるが、このとき、アルコールとアルデヒドの間に平衡が存在すること、およびこの平衡が反応条件下においてアルデヒド生成に有利であることが高選択性を示す一因であると推論している。さらに、FT-IRを用いて反応中の触媒表面の吸着種を解析することにより、カルボキシレート吸着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ている。

第4章では、脂肪族カルボン酸の水素化触媒として、Cr-ZrO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および担持型Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に関して検討を加え、触媒組成、触媒調製条件と、触媒活性およびアルデヒド選択性の関係を論じている。

第5章は本論文のもう一つの中核をなす章であり、高純度Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒が不飽和アルデヒドを高選択的に合成可能であること、並びに、表面特性やカルボン酸吸着種と触媒性能の相関について論じている。高純度Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は10 - ウンデ

シレン酸に対して高いアルデヒド選択性を示す。しかし、アルカリ金属などの不純物は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 上に強塩基点を発現させケトン化反応が併発すること、触媒上の酸点は $\text{C}=\text{C}$ 結合の異性化反応を促進すると述べている。さらに、不飽和脂肪酸の水素化反応における触媒表面の酸塩基特性の重要性を指摘している。

第6章では、 $\text{ZrO}_2$ および $\text{Cr-ZrO}_2$ 触媒を用いた二塩基酸ジエステルの水素化反応について、反応基質の適用範囲を研究した結果をまとめている。

第7章では、FT-IRおよびCP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMRによ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論じている。FT-IRを用いる吸着種の測定により、*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、*o*-置換体原料ではジカルボキシレート種のみがそれぞれ触媒表面上に存在することを述べている。*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は本水素化反応によりジアルデヒドに変換され、反応中間体として*p*-位にアルデヒド基を有するモノカルボキシレート種が存在することを見出している。これより、芳香族ジカルボン酸ジエステルの水素化反応は、モノカルボキシレート吸着種が中間体であり、逐次的な水素化でジアルデヒドが生成する反応機構を提案している。さらに、CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMRを用いた安息香酸とテレフタル酸ジメチル吸着種に関する解析を行い、吸着種の電子状態を考察している。

第8章では、カルボン酸の水素化反応の可逆性を調べることを目的とし、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について述べている。水素化反応と同様の条件下でアルデヒドと水を反応させるとカルボン酸と水素が生成することを確認している。すなわち、本水素化反応が可逆反応であると述べている。

第9章はまとめの章であり、カルボン酸の直接水素化プロセスの工業的な意義、および工業化実績について述べている。

また、Appendixには修飾 $\text{ZrO}_2$ 触媒の工業触媒化検討ならびにプロセス化検討の内容を付記している。

以上、要するに本論文は、芳香族、脂肪族および不飽和脂肪族カルボン酸を選択的にアルデヒドに転換する新しい水素化触媒の開発に成功し、本知見をもとにアルデヒド新製造法としてカルボン酸の直接水素化プロセスを世界で初めて確立し、さらに、触媒解析によりカルボン酸やジエステルの水素化反応の反応機構を明らかにしており、触媒における新規分野を開拓したもので触媒化学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。