

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

横 山 壽 治

前書き

固体触媒を使用する有機中間体製造プロセスを開発することは、均一系触媒を利用するプロセスと比較した場合、生成物と触媒との分離が容易であるために、より合理的な製造法となり得る。さらに近年は、製造時に消費されるエネルギーや、廃棄物を削減し、地球環境への負荷を軽減する、いわゆるグリーンケミストリーの観点から、その重要性が増している。

アルデヒド類は芳香族、脂肪族ともに、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、広く用いられる重要な中間体である。しかし、このようなアルデヒド類を製造するための従来法の多くは、含ハロゲン化合物やアルカリ等の副原料を化学量論量以上必要とする古典的な有機合成反応であり、低収率、廃棄物処理、適用可能な基質に制約がある等の問題がある。そこで、適用範囲の広い合理的な製造法の開発が長い間望まれてきた。

本研究では、従来困難とされていた分子状水素を用いるカルボン酸の直接水素化反応によるアルデヒド製造に着目し、触媒探索を含む基礎検討を実施した。その結果、芳香族カルボン酸の水素化触媒としての Cr/ZrO₂ 触媒を開発することに成功し、気相水素化による芳香族アルデヒド製造技術を世界で初めて完成させた。三菱化学(株)は本技術により、各種芳香族アルデヒドの本格生産を 1988 年より開始するに至った。さらに、脂肪族カルボン酸を水素化する触媒として、高純度 Cr₂O₃ 触媒が有効であることを見出した。1996 年より、同社において不飽和アルデヒドの 10-ウンデセニルアルデヒド (10-UDEH) を始めとする脂肪族アルデヒドの工業生産を開始した。

本技術が完成した鍵は、カルボン酸の水素化触媒として修飾 ZrO₂ および高純度 Cr₂O₃ を発見したことにある。本論文では、水素化触媒の探索研究から、実用触媒の開発過程、さらに、本触媒作用を明らかにする目的で実施した、反応解析、触媒解析および反応機構に関する研究、ならびに、本技術を二塩基酸ジエステルの水素化反応に応用した研究内容を述べる。なお、工業プロセス化の過程については、Appendix に要約した。

<目次>

- 第 1 章 はじめに
- アルデヒドの製造法
- カルボン酸の水素化
- カルボン酸水素化反応に関する研究
- 開発触媒の工業化実績（三菱化学法の概略）
- 第 2 章 固体酸化物触媒による芳香族カルボン酸の水素化によるアルデヒド合成反応
- 第 3 章 固体酸化物触媒による芳香族カルボン酸の水素化反応機構
- 第 4 章 固体酸化物触媒による脂肪族カルボン酸の水素化反応
- 第 5 章 高純度 Cr_2O_3 触媒による不飽和脂肪族カルボン酸の水素化反応
- 第 6 章 修飾 ZrO_2 触媒による二塩基酸ジエステルの水素化反応
- 第 7 章 ZrO_2 触媒による二塩基酸ジエステルの水素化反応機構
- 第 8 章 固体酸化物触媒によるアルデヒドと水からカルボン酸と水素の生成反応
- 第 9 章 まとめ
- Appendix 修飾 ZrO_2 工業触媒開発とカルボン酸水素化によるアルデヒド製造の工業化プロセス開発

第1章 はじめに

本章では、1)芳香族アルデヒドおよび脂肪族アルデヒドの従来製造法の紹介、2)上述のカルボン酸の直接水素化反応による新規なアルデヒドの製造法に関して、過去の研究例の紹介¹⁾⁻⁶⁾、ならびに3)本研究の目的と研究項目について詳述する。

1.1 従来アルデヒド製造法

1.1.1 芳香族アルデヒド製造法

従来芳香族アルデヒド製造法は、Fig.1.1に示すように、ハロゲン化法、酸化法、ホルミル化法、および水素による還元法に大別される。

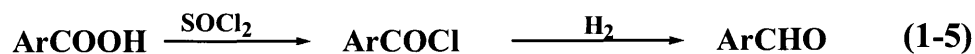
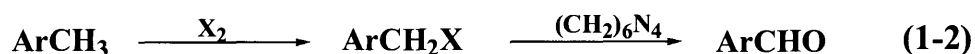
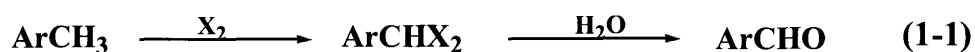


Fig. 1.1 芳香族アルデヒドの従来製造法

1.1.1.1(1) ハロゲン化法

方法(1-1)、(1-2)のハロゲン化法は広く用いられている方法である。芳香族の側鎖メチル基のラジカル的ハロゲン化反応は逐次反応であり、特定の生成物を選択的に得るには難しい面があるが、ハロゲン化合物や誘導体の需給バランスが取れていれば、コストは安く工業的に有用な方法であり、現在でも依然有力な方法である(Fig.1.2)。

ハロゲン化ベンジルのヘキサメチレンテトラミンによる Sommet 酸化は、良く知られた方法である。しかし、ニトロソアミンが副生するため、環境面の問題がある。

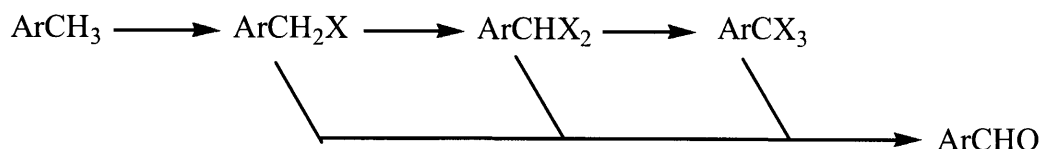


Fig. 1.2 ハロゲン化反応

そこで、代替法として過酸化水素⁷⁾、希硝酸⁸⁾、電解酸化⁹⁾などの他の酸化方法を用いる方法が研究されている。

ハロゲン化ベンザルを液相で酸もしくは塩基の存在下で加水分解することによっても、アルデヒドが生成する。最近では、本法を改良して活性炭に担持した金属塩素化物¹⁰⁾、アルミナ¹¹⁾を触媒に用い、気相で加水分解する方法が開発されている。

上述のようにハロゲン化法は汎用性があるが、化学量論量以上の助剤が必要なため、廃棄物処理の問題を避けられない。

1.1.1.(2) 酸化法

メチル基 (方法 1-3)、ヒドロキシメチル基 (方法 1-7)、 α -ヒドロキシカルボキシル基、および C=C 二重結合の酸化によりアルデヒドが合成される。

1.1.1.(2).1 メチル基の酸化

気相酸化、液相酸化および電解酸化の方法が開発されている。

① 気相酸化法

古くからモリブデン系触媒あるいはバナジウム系触媒による気相酸化法の研究例が報告されている。モリブデン触媒系は、反応のアルデヒド選択率が低いため、工業化可能なレベルでの反応成績は得られていない。一方、バナジウム系触媒では、

p-メトキシトルエンを *p*-アニスアルデヒドに変換する工業化技術が完成している。田辺製薬¹²⁾は V-P-Cu-O-K₂SO₄系触媒を用い、450℃で収率70%以上を得られることを報告している。日本触媒¹³⁾は、K、Cs、Cu等の塩基および遷移金属で修飾されたバナジウム触媒を用いることにより、*p*-アニスアルデヒドを選択率86%で得ている。*p-tert*-ブチルベンズアルデヒド、*m*-フェノキシベンズアルデヒドも同様の選択率で製造できる。しかし、*p*-クレゾールの酸化による *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドの合成¹⁴⁾では、選択率60%前後にとどまるため、反応基質の適用範囲に制約があるとされている。

p-キシレンの酸化によるテレフタルアルデヒドの製造も検討されており、Mo-Bi-W-O/SiC系触媒¹⁵⁾では収率54%とのことであるが、十分な成績とは言いがたい。

②液相酸化法

ベンズアルデヒドは、トルエンのコバルト触媒による安息香酸を目的とする液相酸化における副生物から工業的には供給されている。本法においては、中間体であるアルデヒドの被酸化活性が高いために、単純なコバルト触媒系ではアルデヒドの選択率を上げることは困難である。清水、今村¹⁶⁾らは高濃度の酢酸コバルト-臭素系触媒を用いることにより、置換トルエンから収率良くアルデヒドを得ている。北島、諸岡¹⁷⁾らは、高濃度コバルト-セリウム、クロムあるいはマンガン触媒系を用いて収率良くアルデヒドが生成することを報告している。

p-クレゾールの酸化は特異的である。住友化学¹⁸⁾は、メタノール溶媒中、塩化コバルト触媒および水酸化ナトリウム存在下という単純な系で *p*-クレゾールの酸化を行い、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒドを収率75%で得られることを発見している。この系に関しては、L'Air-Liquid¹⁹⁾、関西テック²⁰⁾等において、触媒の改良や詳細な反応解析が行われている。

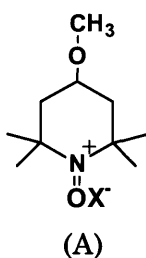
③電解酸化法

BASF²¹⁾は *p-tert*-ブチルトルエンを硫酸中で電解酸化を行うことにより、収率86.7%、電流効率66.7%で *p-tert*-ブチルベンズアルデヒドが得られることを報告している。

1.1.1.(2).2 ヒドロキメチル基の液相酸化

ベンジル型アルコールは、カルボン酸の還元、ホルムアルデヒドによるヒドロキシメチル化、あるいはハロゲン化-加水分解により比較的容易に誘導することが可能である。このような場合にはアルコール体の部分酸化が行われる。一般的には、ベンジルアルコール類を当量の酸化剤を用いた酸化により、対応するアルデヒドに変換する。

ベンジル型アルコールの酸化に有効な触媒として、ビスマス、鉛、テルル等で修飾した白金、パラジウム触媒が提案され、飛躍的な反応成績と選択性の向上が図られている²²⁾⁻²⁵⁾。その他、活性炭に担持したセリウム(IV)触媒²⁶⁾、水溶性塩の存在下、酸素加圧下での酸化²⁷⁾、TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl, free radical)のような安定フリーラジカルから生成するオキソアミニウム塩(A)および銅塩²⁸⁾を用いる、アルデヒド合成反応が知られている。



1.1.1.(3) ホルミル化

芳香環への直接的なホルミル基の導入(方法 1-4)によるアルデヒド合成は原子効率の観点から望ましい方法であるものの、汎用性に問題がある。

大量の塩化アルミニウムと塩化水素存在下、一酸化炭素による芳香環のホルミル化は、Gattermann-Koch 反応として有名である。この反応では、芳香環のパラ位に選択的にホルミル基が導入される。しかし、工業的には実施されていない。三菱瓦斯化学は、フッ化水素-三フッ化ホウ素系中でカルボニル化反応を行う方法を開発し、*m*-キシレンから 2,4-ジメチルベンズアルデヒドを合成する反応を代表として数種のアルデヒドを生産している^{5),29)}。

その他、毒性の高い一酸化炭素の代わりに、ギ酸メチルをホルミル化剤に用いる方法³⁰⁾が提案されているが、実用化には至っていない。

臭素もしくはヨウ素で置換された芳香環を、パラジウム-ホスフィン錯体とアミンの存在下、水性ガスを作用させてホルミル基に変換する脱ハロゲン化カルボニル化反応³¹⁾が知られており、バニリンを標的化合物とする研究が行われている³²⁾。

その他、Duff 反応³³⁾、ホルムアルデヒドによるオルト選択的ホルミル化反応³⁴⁾⁻³⁹⁾、Reimer-Tiemann 反応^{40,41)}、Gattermann 反応⁴²⁾、Vilsmeier 反応（方法 1-6、などが報告されている。

1.1.1.(4) 水素による還元法

酸塩化物を、被毒したパラジウム触媒を用い、分子状水素により水素化してアルデヒドに変換する Rosenmund 還元法(方法 1-5)⁴⁶⁾が広く用いられている。Bayer⁴³⁾は触媒性能を向上させるため、反応をスルホンの存在下で実施している。Heck ら³¹⁾は、均一系パラジウム錯体を用い、水性ガスによりホルミル基を導入する方法を報告しており、この場合、一酸化炭素の存在は副反応である脱カルボニル反応の抑制に効果を示す。

その他、ニトリルの水素化法⁴⁴⁾、電解還元法⁴⁵⁾などが知られている。

1.1.2 従来の脂肪族アルデヒド製造技術

脂肪族アルデヒドの代表的な従来製造法を Fig.1.3 に示す。

脂肪族アルデヒドの製造法としては、オレフィンの Wacker 酸化（方法 2-2）、オキシ反応（方法 2-1）が有名である。また、目的とするアルデヒドにより、それぞれ異なったプロセスが選ばれていた。しかし、分子内に C=C 不飽和結合を有するアルデヒドを製造する方法は難しいとされてきた。

たとえば、香料に使用される 10-ウンデセニルアルデヒド(10-UDEH)を製造する際の、従来法の問題点を以下に述べる。

オレフィンのオキシ反応は直接的であり望ましい方法であるが、原料としてのジオレフィンの合成が難しい、また、容易に両末端 C=C 二重結合の一方だけを選択的にヒドロホルミル化させることは技術的に難しい。

Rosenmund 還元法⁴⁶⁾（方法 2-3）、およびギ酸還元法⁴⁷⁾（方法 2-5）は、反応条件が比較的温和なため小規模生産向きと考えられる。しかし、当量以上の反応助剤を必要とするため廃棄物の発生に問題がある。

カルボン酸を金属ナトリウム還元により一旦アルコールに変換した後、部分酸化する方法(方法 2-5、Fig.1.4)は、これまで唯一工業的に用いられていた方法である。



Fig. 1.3 脂肪族アルデヒドの従来製造法

しかし、収率が低くしかも大量の副生物を廃棄する必要があるために、高コストにならざるを得ない。

アルコールを得る方法として、エステルの高圧水素化法(方法 2-6)があるが、このとき同時に分子内の二重結合も水素化されるため、適用は困難である。

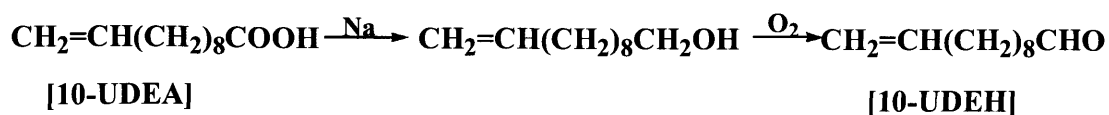


Fig. 1.4 10-UDEH の従来製造法

以上のように、従来製造法は汎用性に乏しく、経済的、環境的観点から課題が多いため、より合理的な製造法を確立することが要請されていた。

1.2 カルボン酸のアルデヒドへの選択的水素化反応

1.2.1 既往の研究

カルボン酸は天然原料として容易に得られ、また各種原料から合成可能である。したがって、カルボン酸より直接アルデヒドが製造できれば、合理的な製造法となる。

カルボン酸より直接アルデヒドを得る方法としては、水素化アルミニウムを還元剤に用いる方法、あるいは酸化チタン触媒の存在下ギ酸を用いる方法⁴⁷⁾が提案されている。しかし、これらの方法はカルボン酸に対し当量以上の還元剤を必要とするため、経済的に有利な方法ではないと考えられる。

Rosenmund 還元法は、酸塩化物を経由するため2段階の反応になるので、経済的に不利であるとともに、多量の含塩素廃棄物が副生するので、環境保護の点でも問題がのこる。

一方、報告例は少ないが、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等の金属酸化物は有機化合物を水素化する触媒活性を有する⁴⁸⁾⁴⁹⁾⁵⁰⁾。

これらの金属酸化物触媒を利用する分子状水素によるカルボン酸の直接水素化反応 (Eq.(1.1)) は、アルデヒドの新しい製造法として長い間注目されていた。



カルボン酸やエステルは、銅-クロマイト触媒を用いる高圧水素化反応により、アルコールへと水素化される。しかし、中間体生成物であるアルデヒドはカルボン酸より水素化されやすいため、この方法ではアルデヒドを選択的に得ることは不可能である。

1970年代に、安息香酸あるいは安息香酸メチルを水素化してベンズアルデヒドに変換する触媒として、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ や銅-クロム酸化物を用いた気相水素化反応が報告された^{51),52)}。その後、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁵³⁾、 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^{54),55)}、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ⁵⁶⁾や ZrO_2 ⁵³⁾などが報告されたものの、これらの触媒ではアルデヒドの選択性が低く、高温が必要となる、および触媒の安定性が低いために、工業的に満足する性能には達しなかった。

このように、筆者らが研究を開始した時点では、カルボン酸の水素化反応に関する

る触媒および反応機構等の研究例は極めて少ない状況にあったが、より低温で高活性、高選択性を示すとともに、安定性に優れる触媒の設計が直接水素化プロセス開発の鍵と考えられた。

1.3 カルボン酸の水素化反応に関する文献情報

先に述べたように、1970年代まではカルボン酸の水素化触媒に関する報告例は極めて少ない。カルボン酸水素化触媒として、銅-クロム酸化物⁵²⁾、 γ - Al_2O_3 ⁵¹⁾、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\alpha$ - Al_2O_3 ⁵³⁾、 ZrO_2 ⁵³⁾等の酸化物触媒が提案されていたが、活性や選択性が低く、さらに、高い反応温度を必要とすることから、実用に値しないとされていた。

しかし、1980年代に入ると、研究が活発化し、水素化触媒に関する多数の公開特許や、水素化反応機構に関する研究報告が提供されるようになった。本節では、カルボン酸水素化反応に関する特許を含めた研究例を紹介する。

1.3.1 芳香族カルボン酸の水素化

芳香族カルボン酸の水素化反応に関する特許、文献を Table 1.1 にまとめた。銅-クロム酸化物⁵²⁾、 γ - Al_2O_3 ⁵¹⁾はアルデヒド選択率は極めて低い。 $\text{Y}_2\text{O}_3/\alpha$ - Al_2O_3 ⁵³⁾、 MnO/γ - Al_2O_3 ^{54),55)}、Fe-Cr 酸化物⁵⁶⁾、Cu と Cr で修飾された希土類酸化物⁵⁷⁾、さらに、 CeO_2 ⁵⁸⁾は、400℃以上の高温で高いアルデヒド選択率を示す。しかし、400℃以上の反応温度は工業的な反応条件としては高すぎる。

Y_2O_3 を銅で修飾する試みがなされているが、反応温度の低下は図られていない⁵⁹⁾。Sakata と Ponec は、 CeO_2 の活性が Mn、Cr、Fe または Pb の修飾で向上することを報告している⁵⁸⁾。

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ は炭化水素の酸化触媒として使用されている。この触媒が示すアルデヒド選択率は80%程度であるものの、カルボン酸に対し水素化能を有することは興味深い⁶⁰⁾。

$\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁶¹⁾、 ZnO ⁶²⁾、及び TiO_2 - Cr_2O_3 ⁶³⁾は 400℃以下の低温で、高活性および高選択性を示す。しかし、これらの触媒の反応条件下での安定性は不明である。

Koustaal と Ponec は、第4族元素の酸化物におけ安息香酸の水素化反応を研究し、結晶格子表面の M-O 結合強度と酸素空孔が水素化反応において重要な役割を果たすことを報告している⁶⁴⁾。さらに彼らは、 ZrO_2 を Pt や Cu で修飾したが、こ

これらの金属は水素化能が高すぎるため、アルデヒド選択率はむしろ大きく低下することを報告している⁶⁴⁾。

Table 1.1
Hydrogenation of aromatic carboxylic acids

Substrates	Catalysts	Temperature (°C)	Conversion (%)	Selectivity to Aldehyde(%)	Ref.
Methyl benzoate	γ -Al ₂ O ₃	500	42	32	[51]
Benzoic acid	Cu-Cr-Mn-O	300	12	43	[52]
	Y ₂ O ₃ / α -Al ₂ O ₃	440	91	96	[53]
	Y ₂ O ₃ -CuO/ α -Al ₂ O ₃	428	88	94	[59]
	MnO/Al ₂ O ₃	433	91	95	[55]
		419	100	94	[54]
	SnO ₂ /Al ₂ O ₃	350	94	92	[61]
	ZnO	330	98	95	[62]
	TiO ₂ -Cr ₂ O ₃	350	79	95	[63]
	Cr/ZrO ₂	350	98	96	
	CeO ₂	375	100	90	[58]
p-tert-Butylbenzoic acid	Rare earth oxide + Cu-Cr	400	100	80	[57]
	Fe-Cr-O/Al ₂ O ₃	390	85	70	[56]
m-Phenoxybenzoic acid	V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	350	41	80	[60]
p-Hydroxybenzoic acid	Ru-Sn/Al ₂ O ₃	300	85	59	[67]

Sakata らは、各種酸化物上での安息香酸の水素化反応を研究し、生成物の組成比の解析や反応機構により、酸化物触媒を4つのグループに分類している⁶⁵⁾。

- ・ Group 1 : 塩基性酸化物である MgO、PbO 並びに La₂O₃、Pr₆O₁₆、Yb₂O₃ のような希土類酸化物。及び Cr₂O₃。これらの触媒は、反応活性種としてのベンゾエート吸着種を形成しやすく、ベンゾエート吸着種の分解でフェノールやベンゼンを生成する。
- ・ Group 2 : α -Mn₃O₄、MnO₂、ZnMn₂O₄。これらはレドックス性のため表面上に酸素欠陥を有し、低温で高転化率と高いアルデヒド選択性を示す。しかし高温でトルエンの生成が増加する。スピネル

構造を有する ZnMn_2O_4 は 380 °C において、転化率 90% でベンズアルデヒド選択率 97% を示す。

・ Group 3 : Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 と Co_3O_4 。高いレドックス性を有し、低温で高いベンズアルデヒド選択性を示す。高温では安息香酸の非選択的脱酸素反応が支配的になる。

・ Group 4 : ZnO 、 ZrO_2 と CeO_2 。強い M-O 結合を有し、難還元性を示す。高温において高いベンズアルデヒド選択性を示す。

彼らは結論として、Group 4 の酸化物が安息香酸の水素化反応の触媒として有望であるとしている。

Hölderich らは、小さな BET 比表面積をもち、かつ相対的に強い塩基点と弱い酸点を有する ZnO が高い選択率を示すことを報告している。彼らは、強い酸点が存在するとベンズアルデヒドの逐次水素化によるトルエンの生成および Coke 生成が促進することを指摘している⁶⁶⁾。

以上例示したすべての酸化物触媒は、一般的に 350 °C 以上の高い反応温度を必要とするため、熱的に不安定な原料には適用はできない。

担体に担持した Ru-Sn 触媒は、300 °C という比較的低温においてカルボン酸からアルデヒドへの水素化能を示す。アルデヒド選択性は十分とは言えないが、熱的に不安定なカルボン酸の水素化触媒として候補触媒の一つであると考えられる⁶⁷⁾。

最近、Nagayama らは、パラジウム触媒および無水ピバリン酸の存在下で、カルボン酸の液相水素化を行いワンポットでアルデヒドを合成する方法を開発した。彼らはジアルデヒドを含む各種のアルデヒドの合成に成功している。副生物との分離工程の負担が大きいという問題があるが、本液相水素化はアルデヒドの新製造法として期待される⁶⁸⁾。

1.3.3 脂肪族カルボン酸の水素化触媒

2 個の α 水素を有する脂肪族カルボン酸を ZrO_2 や ThO_2 触媒上で水素化反応を行うと、Eq.(1.2) に示すカルボン酸 2 分子による脱炭酸縮合反応の進行によりケトン体が生成するため、アルデヒド選択性は低くなることが知られている^{69),70)}。



ZrO₂や ThO₂⁷²⁾の場合、アルデヒド選択性を向上させるためにはこのケトン化反応を抑制することが必要である。

Table 1.2 に示すように、Fe₂O₃^{73),74)}、V₂O₅/TiO₂⁶⁰⁾、希土類で修飾した ZrO₂⁷⁵⁾、および第 5 章で述べる筆者らの開発した Cr₂O₃⁸⁶⁾が、脂肪族カルボン酸の水素化触媒として知られている。これらの触媒のなかで、Fe₂O₃、Cr₂O₃、および V₂O₅/TiO₂ が高い脂肪族アルデヒド選択性を示す。Y₂O₃/α-Al₂O₃⁵³⁾と修飾希土類酸化物⁵⁷⁾は、芳香族カルボン酸の水素化反応では高いアルデヒド選択性を示すものの、脂肪族カルボン酸の水素化においては低いアルデヒドの選択性は低い。

Table 1.2
Hydrogenation of aliphatic carboxylic acids

Substrates	Catalysts	Temperature (°C)	Conversion (%)	Selectivity to Aldehyde(%)	Ref.
Acetic acid	Fe ₂ O ₃	320		80<	[74]
	Ru-Sn/Al ₂ O ₃	300	85	59	[67]
Trifluoroacetic acid		320	82	75	[67]
Methyl isobutylate	Y ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃	380	39	66	[53]
3-Methylheptanoic acid	Rare earth oxide	475	100	10	[57]
	+ Fe,Cr-oxide				
Hexanoic acid	Cr ₂ O ₃ /SiC	430	100	91	[76]
3,5-Dimethyloctanoic acid	ZrO ₂ +Lanthanides	310	43	61	[75]
Nonanoic acid	V ₂ O ₅ /TiO ₂	350	41	80	[60]
Dodecanoic acid	Cr ₂ O ₃	330	98	97	

V₂O₅/TiO₂⁶⁰⁾はノナン酸の水素化反応において、転化率 20%の条件で 92%の高いアルデヒド選択率を示す。しかし、転化率の上昇に伴いアルデヒド選択率は低下し、ケトン体の副生が増加する。

Ru-Sn/Al₂O₃⁶⁷⁾触媒は酢酸やトリフルオロ酢酸の水素化反応に対し高い選択性を示すことが報告されている。

Pestman らは、各種酸化物上における酢酸の水素化反応を研究した。その結果、Fig. 1.5 に示すように、アルデヒド選択率と酸化物の M-O 結合強度との間に、極大値があることを提案している⁷⁴⁾。

Fe、Ge、Sn または V の酸化物のような、中程度の M-O 結合を有する酸化物は、

容易に酸化状態が変化するために、高いアルデヒド選択性を有する。Fe₂O₃ 触媒上では、80%以上のアルデヒド選択率が得られている。一方、TiO₂ や ZrO₂ のような強い M-O 結合強度を有する第 4 族金属酸化物は、芳香族カルボン酸の水素化では高いアルデヒド選択率を示すものの、脂肪族アルデヒドの選択性は低い。

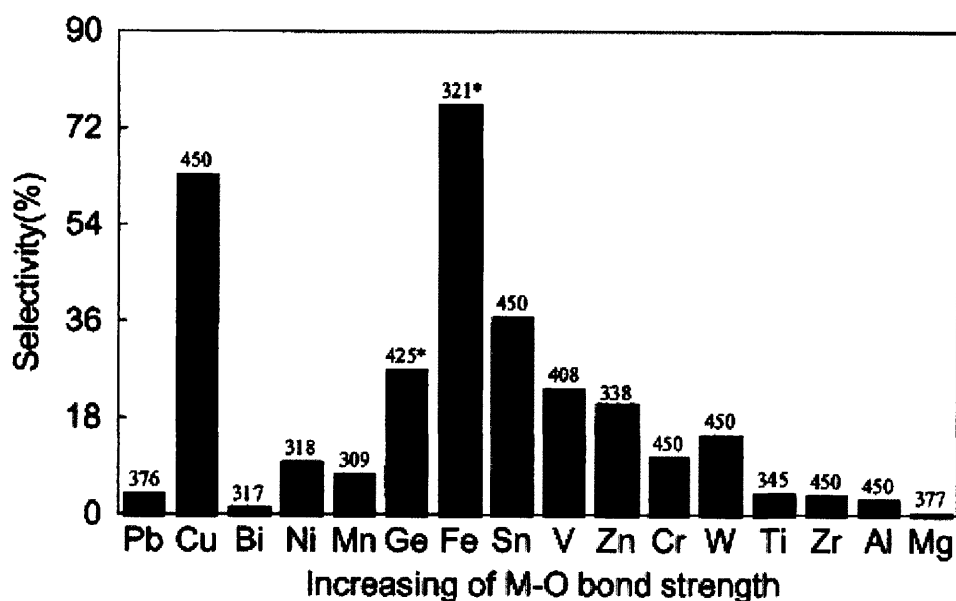


Fig.1.5 Plots of the maximum selectivity as a function of increasing (not on scale) M-O bond strength for the hydrogenation acetic acid. Above each bar is given the temperature (°C) at maximum selectivity. When the selectivity was obtained at decreasing temperature, this is marked with an asterisk.

同時に彼らは、水素化活性が高い Pt を添加することにより、アルデヒド選択性が向上すること、および部分還元された Fe₂O₃ は酢酸の水素化反応に対し、高いアルデヒド選択性を示すことを報告している^{73),74)}。これら触媒の活性の向上は、金属 Pt または金属 Fe 上で活性化された分子状水素が酸化物相の水素化活性サイトに移動することによるものであると説明している。

酸化物の表面は酸分子の脱水素に対しては低活性であり、ケトン化反応が抑制される。さらに、酸素同位体を用いた実験により、酸素欠陥の存在はアルデヒド生成に有利であることを提案している⁷⁴⁾。

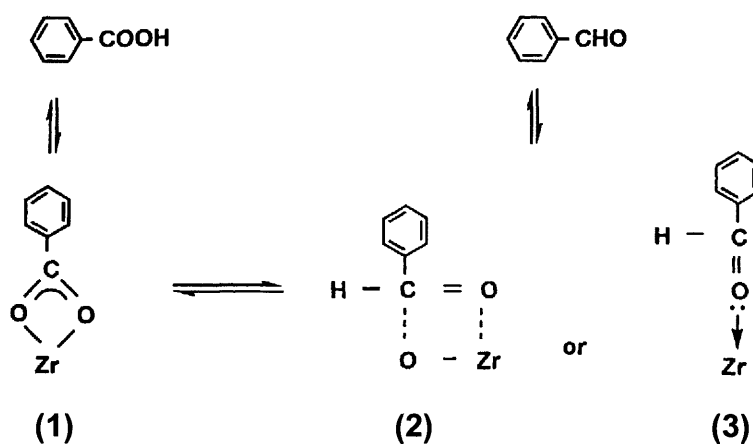
1.4 カルボン酸水素化の反応機構に関する研究

1.4.1 カルボン酸の水素化反応

金属および酸化物上でのカルボン酸の吸着種の研究は多数報告されている。しかし、水素化反応におけるアルデヒド生成機構については研究例が少ない。

King と Strojny は、IR を用いる $Y_2O_3/\alpha-Al_2O_3$ 上での安息香酸吸着種の研究を行った。その結果、安息香酸は触媒表面上でベンゾエート吸着種を形成し、このベンゾエート吸着種が反応の中間体であることを推定している⁷⁷⁾。

後述するが、筆者らもカルボン酸やアルデヒドに関して ZrO_2 および Cr/ZrO_2 上での吸着種を IR で追跡し、反応機構を推定した^{78),79)}。



Scheme 1.1

Kondo 等は、筆者らの開発した $Cr-ZrO_2$ 触媒を用いて、安息香酸の水素化反応を IR で追跡した。安息香酸は Zr 上にベンゾエート型に吸着し、水素処理によりベンゾエート吸着種は消滅するが、Cr 添加によりベンゾエート吸着種の消失速度が促進されることから、Cr により水素が活性化されることを推定した(Scheme 1.1)。また、

ベンゾエート吸着種のベンゼン環のシグナルがシャープであることから、触媒表面とベンゼン環との直接的な相互作用は無いと推定した。さらに、低温でのベンズアルデヒドの吸着を行い、ベンズアルデヒド中間体種を観察している (Scheme 1 の(2) または(3))。ベンズアルデヒド吸着種は 100 °C 以上の温度で、安息香酸と同様なベンゾエート吸着種へ転換されることを確認しており、ベンゾエート吸着種は水素化反応において重要な吸着種として考えられている。

さらに、芳香族二塩基酸ジエステルの水素化反応に関しても、IR および ^{13}C -NMR を用いた研究を実施し、反応中間体や反応機構に関して推定した。詳しくは第 7 章で述べる。

その後、Pestman らは部分還元された Fe_2O_3 上での酢酸の水素化反応について、TPR や Mössbauer を用いた研究を行った。その結果、水素化反応は redox 機構 (Mars and van Krevelen mechanism) で進行することを提案した^{74),80)}。

彼らの提唱する反応機構によれば、酢酸分子は酸化鉄の酸素欠陥上に吸着して、表面吸着種を形成する一方、分子状水素は金属鉄により活性化され、スピルオーバーにより酸化物表面に移動する (Fig.1.6)。スピルオーバー水素は水素化反応に使用されるとともに、酸化鉄表面上での酸素欠陥の生成にも関与する。

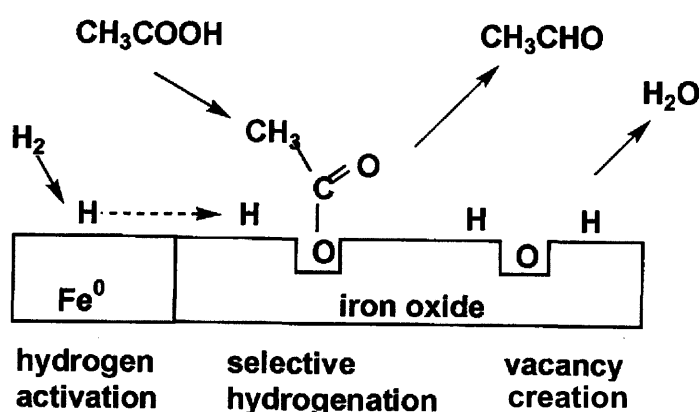


Fig.1.6 Proposed reaction mechanism for the hydrogenation of acetic acid over the partially reduced iron oxide.

1.4.2 ケトン化反応機構

脂肪族カルボン酸のケトン化反応に関しては、(i)アルカリ土類金属上での酸酸塩の分解⁸¹⁾、(ii)無水酢酸中間体を經由する反応⁸²⁾、(iii) α -水素原子引き抜きによる β -ケト酸を經由する反応⁸³⁾、そして、(iv)ケテン中間体を經由する反応⁸⁴⁾など、種々な生成機構が提案されている。

最近、Pestmanらは酸化物上での酢酸のケトン化反応を研究した⁸⁵⁾。すなわち、 Cr_2O_3 、 TiO_2 や ZrO_2 のような、高い格子エネルギーを有する酸化物は、ケトン化活性は低い。一方、 Bi_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、あるいは MnO_2 のような、低格子エネルギーの酸化物は、ケトン化を促進すると提案している。 ^{13}C で標識された酢酸と重水素化した TiO_2 表面を用いた研究により、高い格子エネルギーを有する酸化物上に吸着している酢酸分子は、 α 水素原子と表面との強い相互作用のため、表面に対して並行に吸着していると推測した。この吸着種は隣の吸着種と反応してアセトン生成する(Fig.1.7)。

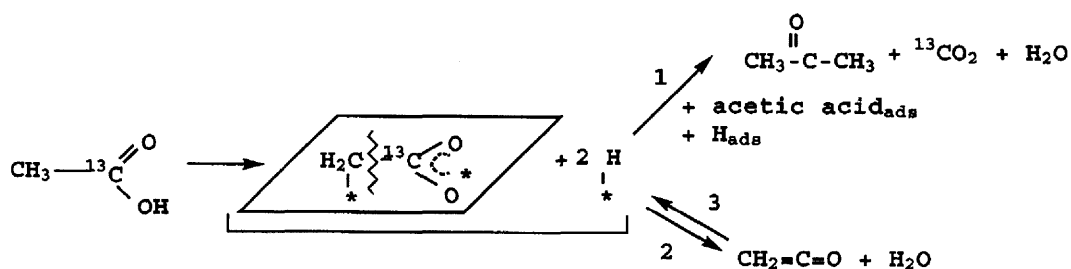


Fig.1.7 Proposed mechanism for ketone formation reaction of acetic acid.

後述するが、10-ウンデシレン酸 (10-UDEA) の水素化反応では、 ZrO_2 単独ではケトン体が主生成物であるが、筆者らの開発した Cr/ZrO_2 や Cr_2O_3 触媒ではケトン化が大幅に抑制され、アルデヒドが主生成物として得られる。

以上述べてきたように、カルボン酸の水素化反応触媒に関しては今日まで、多くの触媒が提案されている。しかし、選択性、安定性の面で課題が多く、筆者らの開発した Cr-ZrO_2 または Cr_2O_3 触媒以外に、工業化に成功したという報告はない。さらに、カルボン酸の直接水素化の反応機構について、吸着 IR を用いた研究例はあ

るものの、触媒表面特性、あるいは物性と活性との相関関係、並びに速度論的な反応解析は殆ど行われていなかった。従って、カルボン酸水素化反応の本質を明らかにするためには、触媒および反応解析は重要な課題といえる。

1.4 開発触媒の工業化実績(カルボン酸の直接水素化によるアルデヒド製造プロセス(三菱化学法)の概略)

分子状水素によるカルボン酸の直接水素化反応 (Eq.(1.3)) は、アルデヒドの新しい製造法として長い間注目されてきた。



本項では三菱化学の開発したカルボン酸の直接水素化によるアルデヒド製造プロセスの概略を紹介する。

若干の吸熱で、遊離カルボン酸のほか、エステルなどの誘導体も使用可能である。反応は固定床触媒を用いた気相において、常圧ないし若干の加圧、300～400℃の条件で実施される。筆者が中心となり開発した、Cr/ZrO₂ および、高純度 Cr₂O₃ 触媒が使用される。

本反応の特徴を下記に示す。

- ① カルボン酸の一段水素化
- ② 高収率
- ③ 副生物少なく、製品純度が高い
- ④ プロセスが単純且つコンパクト
- ⑤ 廃水などの負荷が小
- ⑥ 需要に合致した多品目生産が可能

筆者らはアルデヒド新製造法としてカルボン酸の直接水素化反応に注目し、1983年、基礎研究に着手した。

安息香酸の水素化反応を基本に選び、各種酸化物の触媒能を探索する基礎研究を行った。芳香族カルボン酸の水素化用触媒として、Cr/ZrO₂ 触媒が高性能を示すことを見出し、実用プロセスを完成させた。1988年より、2000t/y 規模の商業プラン

トの稼動を開始し、*m*-フェノキシベンズアルデヒドや *p*-*tert*-ブチルベンズアルデヒドを始めとする数品目のアルデヒドを生産している^{6),86)}。

芳香族カルボン酸水素化触媒は、脂肪族カルボン酸の水素化も可能である。しかし、2つの α 水素を保有する脂肪族カルボン酸、あるいは C=C 不飽和結合を有する脂肪族カルボン酸では、2分子のカルボン酸脱炭酸縮合によるケトン化や、C=C 結合の移行反応が競争的に進行するため、満足する反応成績が得られないケースがあった。

そのため、新たに脂肪族カルボン酸を水素化する触媒の触媒設計を行なった結果、高純度 Cr₂O₃ 触媒の開発に成功した。高純度 Cr₂O₃ 触媒は、副反応であるケトン化や C=C の移動反応が大幅に抑制され、三菱化学では 1996 年より 10-ウンデセニルアルデヒド(10-UDEH)やラウリルアルデヒド(LAH)の商業生産を行っている。

1.5 本論文の内容

芳香族アルデヒドの合理的な工業的製造法を提供するため、芳香族カルボン酸の水素化反応に着目し、新規な高性能水素化触媒の開発を第一の目標に設定して研究を開始した。続いて、脂肪族カルボン酸を水素化する触媒の開発を第二の目標とした。さらに、二塩基酸ジエステルの水素化反応への展開を試みた。一方、水素化反応機構を解明するために、吸着種の測定、速度論的検討、表面酸塩基特性と活性との関係等の解析を行った。

以下、具体的な検討内容を列挙する。

(1) 芳香族カルボン酸の水素化

- ① 高性能水素化触媒の開発
- ② 各種芳香族カルボン酸水素化反応への応用
- ③ 工業化検討
- ④ 触媒物性と活性との関係、反応速度の解析、および FT-IR を用いる表面吸着種の測定による水素化反応機構の推定

(2) 脂肪族カルボン酸の水素化

- ① C=C 結合を有する不飽和カルボン酸の水素化触媒の開発および実用化。
- ② 各種脂肪族カルボン酸の水素化反応の応用。
- ③ 触媒表面特性と水素化反応成績との関係

- ④ 脂肪族カルボン酸水素化触媒の高性能化
- (3) 二塩基酸エステルの水素化反応
 - ① 二塩基酸エステル水素化反応触媒の探索
 - ② 各種二塩基酸エステルの水素化反応
 - ③ FT-IR および ^{13}C -NMR を用いた表面吸着種の解析による二塩基酸エステル水素化反応機構の推定
- (4) 水素化反応の逆反応に関する研究
 - ① アルデヒドと水から、カルボン酸と水素を生成する反応の検討

【文献】

- 1) R. Brettle, in: J. F. Stoddard (Ed.), *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol.1, Pergamon Press, Oxford, 1979, pp.943-1015.
- 2) D. J. Miller, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., Vol 1. Jon Wiley, New York, 1991, pp.926-937.
- 3) 今村寿一, 有機合成化学協会誌, 37 (1979) 667.
- 4) 西口郁三, 平嶋恒亮, 有機合成化学協会誌, 46 (1988) 270.
- 5) 藤山 進, 日化協月報, 36 (1983) 11.
- 6) 真木隆夫, 横山壽治, 有機合成化学協会誌, 49 (1991) 195.
- 7) 須山修治, 石垣秀世, 日特開昭 49-13345 (1974) .
- 8) 吉中茂生, 土岐 司, 日特開昭 57-18644 (1982).
- 9) 上田教二, 小林東洋彦, 日特開昭 62-5977(1987).
- 10) 近藤 剛, 岡崎弘志, 勝原 豊, 松岡公明, 日特公昭 62-30972 (1987) .
- 11) 清水正道, 佐野俊夫, 松井貞良, 日特公昭 57-2699 (1982).
- 12) 世古洋康, 徳田芳和, 松岡 学, 日本化学会誌, 558 (1979).
- 13) N. Saito, I. Nakamura, M. Ueshima, K. Takatsu and I. Nagi, WOP 86/06,715 (1986).
- 14) 中村伊佐夫, 斎藤 昇, 高津和弘, 日特開平 1-100141 (1989).
- 15) K.E. Simmons and J.E. Williams, USP 4017547 (1977).
- 16) 清水一男, 鬼沢一広, 吉本哲夫, 今村寿一, 石油学会誌, 25 (1982) 7.
- 17) N. Kitajima, Y. Morooka, T. Yoshikuni, M. Akada and M. Taniguchi, Bull. Chem.Soc.Jpn., 61, 967 (1988) 1035.
- 18) 西沢完治, 浜田和彦, 顕谷忠俊, 日特開昭 55-81832 (1980).
- 19) フ. カンボ, 日特開平 1-203347 (1989).
- 20) 宮崎輝久, 鵜沢央二, 古川昭憲, 金田尚志, 日特開昭 61-24535 (1985).
- 21) D. Degner, H. Ross and H. Hannebaun, EP 72914 (1982).
- 22) ク. バウアー, ラ. メレケン, ヘ. フィーゲ, カ. ベデマイヤー, 日特昭公昭 60-29371 (1985).
- 23) ジ. ル. ルデ, 日特公昭 55-45053 (1980).
- 24) 松田照夫, 白藤民雄, 村田哲雄, 段々英則, 日特開昭 53-73532 (1978).

- 25) 大井 龍, 竹中慎司, 日特開昭 63-93745 (1988).
- 26) Y. Hatanaka, T. Imamoto, and M. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.*, **24** (1983) 2399.
- 27) Y. Christidis and J. C. Vallejos, FRP 2498180 (1982).
- 28) 遠藤 剛, 触媒, **30** (1988) 255.
- 29) 小松 眞, ペテロテック, **11** (1988) 773.
- 30) ミ. クロシエモル, ク. ロシャン, 日特開昭 64-29336 (1989).
- 31) A. Schoenberg and R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 7761.
- 32) P. Fomperine, P. Leconte, F. Metz and R. Perron, EP 331593, 331336 (1989).
- 33) E. Kysela and E. Klauke, USP 4588844 (1986).
- 34) G. Canati, G. Casiraghi, G. Puglia, G. Satori and G. Terenghi, DEP 2736523 (1978).
- 35) T. Matsuda and T. Murata, USP 4231967 (1980).
- 36) カ. フォルマネク, 日特開昭 58-72536 (1983).
- 37) マ. パーニグ, 日特開昭 59-73537 (1984).
- 38) H. Casnati, G. Casiraghi, A. Pocchini, G. Satori, and R. Ungaro, *Pure & Appl. Chem.*, **55** (1983) 1677.
- 39) J. Le Ludec, FRP 2430928 (1980).
- 40) 野村英作, 谷口久次, 日本化学会誌, **1989**, 977.
- 41) H. Hirai and M. Komiyama, WOP 82/03073 (1982)
- 42) R.A. Neunteufel and H. Lübbers, DEP 2732227 (1979)
- 43) R. Braden and E. Klauke, DEP 3129273 (1983).
- 44) H. Yamaguchi and H. Nakanishi, EP 87298 (1983).
- 45) 山近 洋, 日特公昭 62-12312 (1987).
- 46) K. W. Rosenmund, *Ber.*, **51** (1918) 585.
- 47) R. Davies and H. H. Hodgson, *J. Chem. Soc.*, **84** (1943).
- 48) H. Hattiri, Y. Tanaka and T. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 4652.
- 49) H. Hattori, Y. Tanaka and T. Tanabe, *Chem. Lett.*, **1976**, 37.
- 50) E. P. Parry, *J. Catal.*, **2** (1963) 371.

- 51) A. Feinstein and E. K. Fields, USP 3935265 (1976).
- 52) 和田昭夫, 中島親彦, 広中 孝, 日特開昭 50-111034 (1975).
- 53) E. J. Strojny, USP 4328373 (1982).
- 54) A. P. Glbein and R. Hansen, USP 4,585,899 (1986) .
- 55) P. C. Van Geem and L. H. W. Janssen, EP 290,096 (1988).
- 56) L. Wambach, M. Irgang and M. Fisher, EP 304,853 (1988).
- 57) F. Wattimena and H.J. Heijimea, EP 101,111 (1983).
- 58) Y. Sakata and V. Ponec, Appl. Catal. A, **166** (1998) 173.
- 59) N. L. Holy, A. P. Gelbein and R. Hansen, USP 4,585,900 (1986).
- 60) D. C. Hargis, USP 4,950,799 (1990).
- 61) H. Borchert, T. Gerdau and J. Weiguny, DEP 4,431,987 (1994).
- 62) W. F. Hölderich and J. Tjoe, DEP 19,718,742 (1997).
- 63) H. Fiege and W. Joentgen, DEP 3,927,786, (1991).
- 64) C. A. Koutstaal and V. Ponec, Stud. Surf. Sci. Catal., **92** (1994) 105.
- 65) Y. Sakata, C. A. Tol-Koustaal and V. Ponec, J. Catal., **169** (1997) 13.
- 66) W. F. Hölderich and J. Tjoe, Appl. Catal., **184** (1999) 257.
- 67) R.-M. Ferrero, EP 539,274 (1992) .
- 68) K. Nagayama, I. Shimizu and A. Yamamoto, Chem. Lett., **1998**, 1143.
- 69) R. Swaminathan and J. C. Kuriacose, J. Catal., **16** (1970) 357.
- 70) K. S. Khim and M. A. Barteau, J. Catal., **125** (1990) 353.
- 71) 岡本剛彦, 大橋民博, 古賀 勲, 日特開昭 49-48,614 (1974).
- 72) A. L. Miller, N. C. Cook and F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc.,**72**
(1950) 2732.
- 73) E. J. Grootendorst, R. Pestman, R. M. Koster and V. Ponec, J. Catal.,
148 (1994) 261.
- 74) R. Pestman, R. M. Koster, J. A. Z. Pieterse and V. Ponec, J. Catal.,
168 (1997) 255.
- 75) W. Sheurr, R. Fisher, J. Wulff-Döring and M. Hesse, EP 716,070 (1995).
- 76) R. Fisher, S. Liang, E. Schwab, H. Sterzel and J. Wulff-Doering, DEP
197,9381 (1997).

- 77) S. T. King and E. J. Strojny, *J. Catal.*, **76** (1982) 274.
- 78) J. Kondo, N. Ding, K. Maruya, K. Domen, T. Yokoyama, N. Fujita and T. Maki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66** (1993) 3085.
- 79) N. Ding, J. Kondo, K. Maruya, K. Domen, T. Yokoyama, N. Fujita and T. Maki, *Catal. Lett.*, **17** (1993) 309.
- 80) R. Pestman, R. M. Koster, E. Boellaad, a. M. van der Kraan and V. Ponec, *J. Catal.*, **174** (1998) 142.
- 81) E. R. Squibb, *J. Am. Chem. Soc.*, **17** (1895) 187.
- 82) E. Bamberger, *Ber.* **43** (1910) 3,517.
- 83) O. Neunhoeffer and P. Paschke, *Ber.*, **72** (1939) 919.
- 84) F. Gonza'lez, G. Munuera and J. A. Prieto, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1978**, 1517.
- 85) R. Pestman, R. M. Koster, A. V. Duijine, J. A. Z. Pieters and V. Ponec, *J. Catal.*, **168** (1997) 265.
- 86) 横山壽治, *日化協月報*, **4** (1997) 14
- 87) R. A. Sheldon and H. van Bekkum, "Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis", WILEY-VCH, Weinheim, (2001) pp.370.

第2章 固体酸化物触媒による芳香族カルボン酸の水素によるアルデヒド合成反応

2.1 緒言

筆者らは、芳香族アルデヒドの新製造法としてカルボン酸を分子状水素で水素化する方法は直接的な方法で望ましい方法と考えた。しかし、従来提案されていた γ - Al_2O_3 ¹⁾、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\alpha$ - Al_2O_3 ²⁾や、銅-クロム酸化物³⁾等の触媒では反応収率が低く、かつ反応条件下での安定性に欠けるために、工業化は困難と判断されていた。

一方、 MgO 、 ZrO_2 や ZnO 等の酸化物がジエンや CO に対して水素化能を示すことが、しばしば報告されていたので⁴⁾⁻⁷⁾、酸化物触媒をターゲットにして触媒成分の基礎探索から研究を開始した。

本研究において、酸化物を中心とした触媒成分の探索を行い、 ZrO_2 が高いアルデヒド選択率を示すこと、および耐酸性を有することが判明し、これを触媒の基本成分に選定した⁸⁾。しかし、 ZrO_2 単独の性能は不十分であったため、第二成分修飾による改良検討を行い、活性、安定性とも実用化に十分な性能まで向上させることができた⁹⁾。本触媒を用い各種カルボン酸の水素化に適用を試み多品目の芳香族アルデヒドが製造可能であることを確認した後^{10),11)}、工業化プロセスとして完成させた。

さらに、触媒物性、表面特性と活性の関係を明らかにするとともに、反応速度解析、および吸着IRを用いた反応解析により反応機構を推定した。

本章では芳香族カルボン酸水素化触媒の開発経緯について述べる。

2.2 実験

2.2.1 触媒調製

本研究に用いた ZrO_2 は、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、または、 ZrOCl_2 をアンモニア水により加水分解して得られる $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ を 100°C で乾燥し、空気流通下、 600°C 焼成することにより合成した⁸⁾。修飾 ZrO_2 は、 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ に金属硝酸塩水溶液を含浸後、 600°C で焼成することにより調製した。金属硝酸塩とジルコニウムの原子比は0.05とした。同様に ZnO は水酸化物を 600°C あるいは 900°C で焼成することにより得た。 $20\text{wt}\%/\text{Y}_2\text{O}_3/\alpha$ - Al_2O_3 は、 α - Al_2O_3 (Rhone ProgilCS-9)に $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を含浸した後、 450°C で焼成して調製した。 TiO_2 は市販の TiO_2 (帝国化工

AW-20,anatase) を 800 °C で焼成処理後に使用した。すべての焼成時間は 3 時間とした。 γ - Al_2O_3 (Rhône Progil SCS-250) は市販品をそのまま用いた。

2.2.2 水素化反応

カルボン酸の水素化反応は内径 19mmφ の Pyrex 硝子反応器を有する常圧流通反応装置で実施した。触媒は 0.8~1.7 mm に成形したものを 10 ml 用いた。カルボン酸蒸気と水素ガスの混合ガスを触媒層中に導入して水素化反応を行い、反応ガスはトラップ中に冷却捕集した。カルボン酸は固体であるため、加熱注射器を用いて熔融状態でフィードした。また、低転化率条件では反応器出口でカルボン酸が固化するので、出口を保温して反応生成物をアセトン蒸気で補修する方法を採用した。カルボン酸濃度は 2 vol.% に調整した。反応生成物は GLC で分析し、未反応カルボン酸量は中和滴定により決定した。

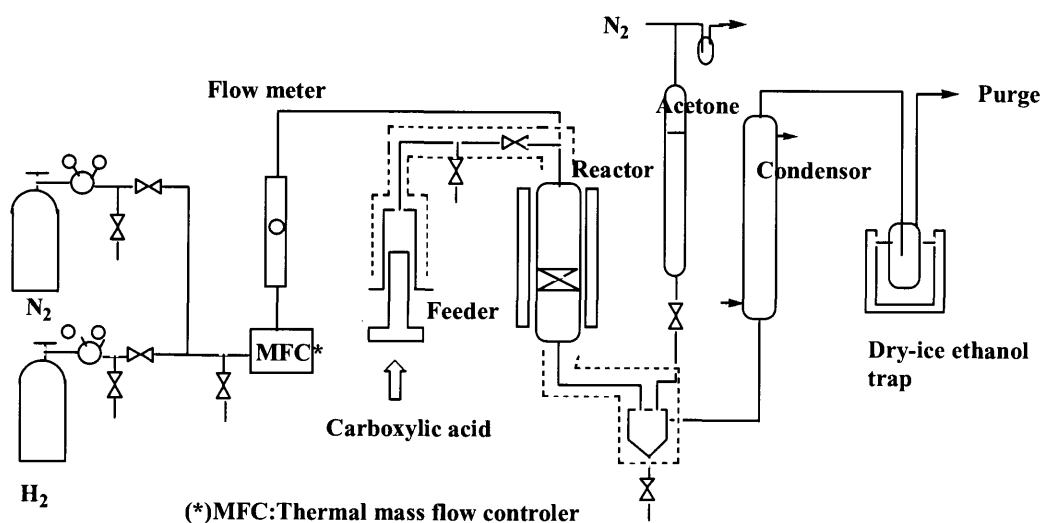


Fig.2.1 Fixed-bed reaction system for the hydrogenation of carboxylic acid

2.2.3 ZrO_2 の酸-塩基特性の測定

ZrO_2 の酸-塩基強度は、Hammett 指示薬を用いて測定した¹²⁾。 ZrO_2 の酸および塩基量は、アンモニアと二酸化炭素を用いた昇温脱離法(TPD)により測定した。600 °C で前処理後、アンモニアガスあるいは二酸化炭素を 100 °C で吸着後、10 °C

min⁻¹の条件で昇温させ、脱離したアンモニアあるいは二酸化炭素量を GLC で測定した。

2.3 結果と考察

2.3.1 水素化触媒の基本成分探索

安息香酸のベンズアルデヒドへの水素化反応を基本反応とした。触媒の基本成分を選定するため、各種酸化物触媒のスクリーニングを実施した。結果を Table 2.1 に示す。その結果、探索した酸化物の中で、ZrO₂は低活性であるが高いベンズアルデヒド選択率を示すことが判明した。代表的な ZrO₂の XRD パターンを Fig.2.2 に示した。

Y₂O₃/α-Al₂O₃²⁾は相対的に高い選択性を示すものの、転化に高温を要するため脱炭酸反応等の副反応を伴った。塩基性の MgO はアルデヒド選択率は低く、反応中に安息香酸塩を形成するために粉化した。

ZrO₂の高活性化を目的に各種の ZrO₂市販品の活性を調べた (Table 2.2)。その結果、ZrO₂の種類により活性は大幅に変化することがわかった。すなわち、ZrO₂の表面特性が水素化能を支配していることが示唆された。ZrO₂の酸塩基特性とアルデヒド生成速度で表現した活性との相関を調べた。結果を Table 2.2 に示す。Hammett 定数 Ho が+ 6.8 から+ 7.2 の強酸点を有さない ZrO₂ (ZrO₂-A,B) は高い活性を示した。一方、酸性の ZrO₂ (ZrO₂-C,D) は活性が低く、脱炭酸反応が進行するため低いアルデヒド選択率を示した。

ZrO₂表面上の酸量および塩基量を、アンモニアおよび二酸化炭素を用いた TPD 法で測定した。NH₃-および CO₂-TPD パターンを Fig.2. 3 に示す (なお、ZrO₂の種類は Table 2.2 に示すものとは異なる)。強酸性を有さない ZrO₂ (ZrO₂-A,B) では、NH₃および CO₂脱離ピークの最大値を示す温度はそれぞれ、160℃と 150℃であった。NH₃および CO₂の脱離量の比はほぼ 1 であった。これらの脱離ピークは弱酸点および弱塩基点によるものと推定される。ZrO₂-A と ZrO₂-B では NH₃脱離温度は同じであるが、後者の NH₃脱離量は少ない。しかし、Ho ≥ -5.6(ZrO₂-D)を有する ZrO₂では、強酸点に起因する 200℃付近の新しい脱離ピークが観察され、NH₃脱離量は増大した。ZrO₂の CO₂脱離量は、表面酸性が増すにつれ減少する傾向を示した。また、ZrO₂-D では、CO₂脱離は観察されなかった。

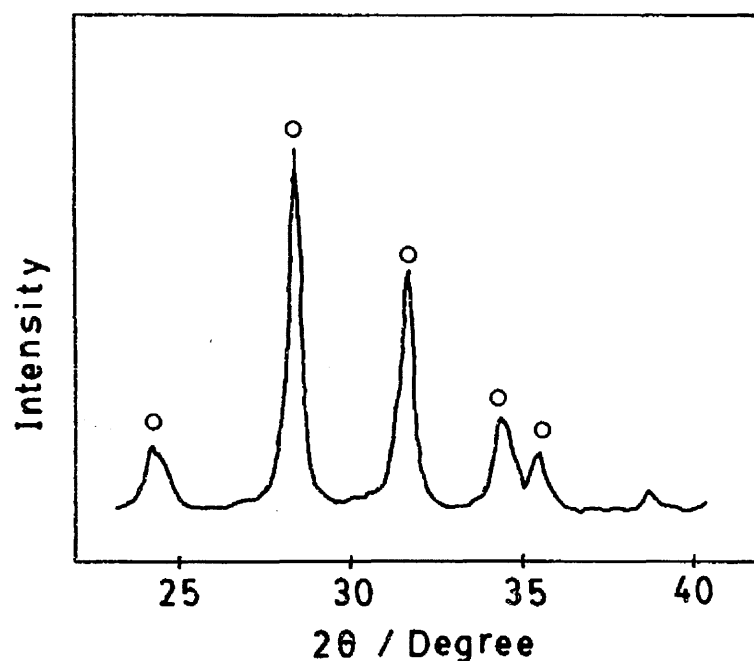


Fig.2.2 XRD pattern of ZrO_2 calcined at 600 °C. (○) monoclinic.

Table 2.1

Hydrogenation of benzoic acid over various metal oxide catalysts

Reaction conditions: H_2 GHSV = $625\ h^{-1}$, benzoic acid/ H_2 = 2/98 vol.-%, under atmospheric pressure

Catalyst	Temperature (°C)	Conversion of benzoic acid (%)	Selectivity to benzaldehyde (%)
20% $Y_2O_3/\alpha-Al_2O_3$	440	100	87
$\gamma-Al_2O_3$	440	20	53
MgO	440	62	4
TiO_2	440	15	10
ZrO_2	400	53	97
ZnO	400	55	54

芳香族カルボン酸は、酸性触媒により脱炭酸反応が進行すると報告されている¹³⁾。
 ZrO_2 上の強酸点は酸の吸着カルボキシル基の分極を引き起こし、脱炭酸反応の進行を促進すると考えられる。一方、強塩基点では水素化反応条件下で酸と反応して安

定な塩を形成するため、反応自体が進行しなくなる。TPDの結果は、ZrO₂の活性、選択性は触媒表面上の弱い酸塩基点量に依存していることを支持した。

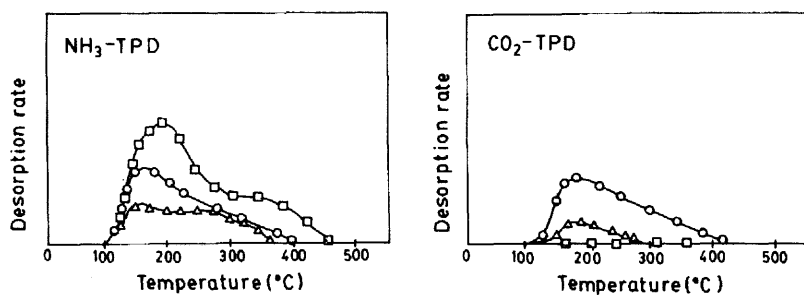
Table 2.2

Correlation between acid-base properties of several ZrO₂ and their catalytic activities

Reaction conditions: H₂ GHSV = 625 h⁻¹, benzoic acid/H₂ = 2/98 vol.-%, 350°C, under atmospheric pressure; calcination temperature: ZrO₂ = 600°C, MgO = 900°C

Catalyst	Strength		Surface area (m ² /g)	Formation rate of benzaldehyde (mol/kg-cat. h)
	Acid [<i>H</i> ₀]	Base [<i>H</i> ₋]		
ZrO ₂ -A	+6.8<	<+ 7.2	31	0.19
ZrO ₂ -B	+6.8<	<+ 7.2	38	0.28
ZrO ₂ -C	+3.3<	<+ 7.2	29	0.09
ZrO ₂ -D	-5.6<	<+ 7.2	86	0
MgO		≧+15.0	-	0.02

Yamaguchiらは弱い酸塩基強度を有するZrO₂はイソプロピルアルコール-*d*₈と表面OH基との間でH-D交換反応の活性を示すことを報告している。この反応には、酸性を示すAl₂O₃やSiO₂-Al₂O₃では、活性を示さない¹⁴⁾。また、強酸性を示さないZrO₂は、1, 3-ブタジエンの分子状水素、あるいは、水素ドナーであるシクロヘキサジエンによる水素化反応に対して活性を示すことが知られている¹⁵⁾。これらの水素化反応において、ZrO₂表面は酸-塩基のbifunctional catalystとして作用していると考えられている。例えば、ZrO₂は表面上の酸・塩基ペアースイト上で、水素分子をヘテロリテックに解離吸着して、プロトン(H⁺)とヒドリドイオン(H⁻)を生成し、オレフィンやCOの水素化活性を示すことから、bifunctional catalysisとして作用する^{17),18)}。本反応においても、強い酸性を有さないZrO₂は優れた触媒能を有することから、ZrO₂表面上の弱酸点と弱塩基点のペアーがこの反応に対し重要であると推測される。



Symbol	Catalyst	Amount of desorbed ^a		Activity ^b
		NH ₃	CO ₂	
○	ZrO ₂ -A	0.15	0.130	0.172
△	ZrO ₂ -B	0.09	0.022	0.050
□	ZrO ₂ -D	0.31	0	0.002

^ammol/g

^bFormation rate of benzaldehyde at 350°C, mol/kg-cat.h.

Fig.2.3 NH₃-TPD and CO₂-TPD patterns of metal oxides.

2.3.2 ZrO₂の修飾

ZrO₂の活性はまだ工業化には不十分であったため、更なる高活性化が次の課題となった。そこで金属イオン添加による修飾を試みた。結果をTable 1.3に示す。Pb²⁺、In³⁺、Cr³⁺、あるいはMn²⁺による修飾により、活性が大幅に向上するとともに、その安定性も改善された⁵⁾。ところがCa²⁺添加は効果を示さなかった。

次に水素化能の高いCu、Re、およびPdの添加効果を調べた。Cu²⁺の添加では、アルデヒドの逐次水素化生成物であるトルエンが主に生成し、ベンズアルデヒドの生成は認められなかった。Pdによって修飾した触媒は低温にて高活性を示すが、ベンゼンが主生成物であった。Re⁷⁺によって修飾した触媒は、低温で高活性を示すが、ベンズアルデヒド選択率は42%と低い値にとどまり、主な副生物はベンズアルデヒドの逐次水素化物であるベンジルアルコールおよびトルエンであった。以上の結果より、水素化能の高いCu²⁺、Re⁷⁺、あるいはPd²⁺による修飾は、ベンズアルデヒドの逐次水素化や水素化分解を引き起こすので、アルデヒド選択率が低下することから好ましくないことがわかった。

水素化活性の向上したPb²⁺、In³⁺、Cr³⁺等の金属イオンの添加効果は下記のように説明される。

まず最初に、添加した金属イオンは触媒の比表面積を増加させる効果を持つ可能

性がある。ZrO₂は加熱して行くと非晶質、準安定正方晶、単斜晶、正方晶へと変化し、非晶質 ZrO₂は、430℃付近で準安定正方晶への相転移が起こり比表面積の低下を引き起こす²¹⁾。この比表面積の低下が金属イオンによる修飾により抑制された可能性がある。例えば sol-gel 法で調製したナノ構造を有する AlOOH は、1100 °C 付近で α-Al₂O₃ に相転移して非表面積の大幅低下を引き起こすが、La、Ce、Nd や Gd 等の稀土類金属イオンの修飾により相転移が抑制され、表面積は 6 から約 50 m² g⁻¹ の高い値を示すことが報告されている²³⁾。また、sol-gel 法で調製したナノ構造を有する TiO₂ も同様に、anatase から rutile に相転移し、比表面積の大幅低下を引き起こす。Ti⁴⁺に近いイオン半径を有する Cu²⁺を添加すると、Ti⁴⁺に Cu²⁺が置換することにより酸素格子欠陥濃度が増加し、過熱過程での相転移が促進され、結果として比表面積が小さくなるが、イオン半径の大きな La³⁺による修飾では、La³⁺は TiO₂ 粒子間に入り込む結果、酸素格子欠陥濃度を減少させ、相転移を抑制させる効果を示すことが報告されている^{19),20)}。ZrO₂においても高温における結晶の安定化を目的に CaO や Y₂O₃ を固溶させることが行なわれ、安定化 ZrO₂として知られている²¹⁾。Okubo らは、ナノスケール ZrO₂を interparticle 法を用いて、453 °C といった低温で立方晶の安定化 ZrO₂の調製に成功している²²⁾。このような例は多く、本系の ZrO₂ 触媒においてもナノスケール粒子の相転移制御が、触媒物性に対し重要な役割を果たしているものと思われる。

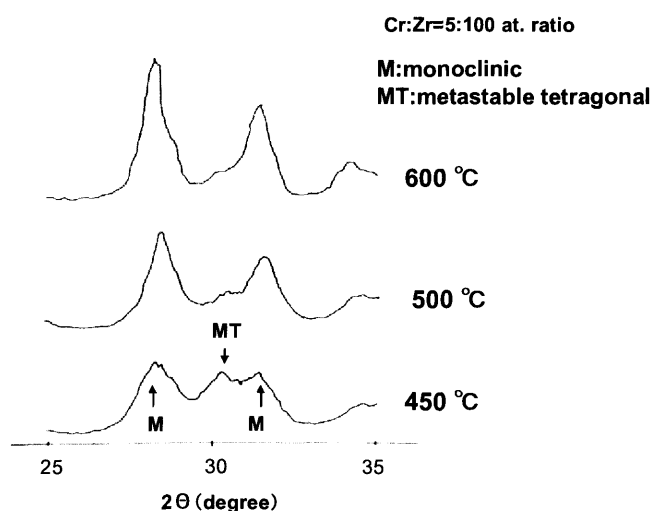


Fig.2.4 XRD Patterns of ZrO₂

Cr-ZrO₂ では、450 °C 焼成では準安定正方晶 (MT:metastable tetragonal) と単斜晶(M:monoclinic)が混在するが、焼成温度が高くなるにつれ、準安定正方晶は単斜晶に変化する(Fig.2.4)。また、Cr³⁺添加で相転移温度が高温側にシフトすることが DTA 分析により確認された。一方、Cr:Zr 比が 2:100~10:100 原子比組成範囲の Cr-ZrO₂ の XRD 分析を行なった結果、ZrO₂ の格子定数は Cr 添加量により連続的に変化しないことから、Cr 酸化物は ZrO₂ 中に固溶していないことが確認された。

以上のことから、Cr³⁺等の金属イオンは ZrO₂ 粒子間に存在し、焼成工程での相転移を抑制して比表面積低下を抑制する効果を示し、そのもの自身は ZrO₂ 上に高分散しているものと考えられる。

Fig.2.5 に、ZrO₂ 触媒の比表面積と水素化活性との関係の一例を示す。金属イオンの修飾により比表面積が増大し、ベンズアルデヒド生成速度と比表面積は正の相関関係にあることが確認された。

例えば、ZrO₂ の比表面積は、Cr³⁺の修飾では、31 m² g⁻¹から 88 m² g⁻¹にまで、Mn²⁺添加では 66 m² g⁻¹まで向上することが確認された。また、ZrO₂ の 350 °C に

Table 2.3

Hydrogenation of benzoic acid with modification of the ZrO₂ catalyst

Reaction conditions: H₂ GHSV=625 h⁻¹, benzoic acid/H₂=2/98 vol.-%, under atmospheric pressure. Additive/Zr atomic ratio.;a) 5/100, b) 1/100, c) 0.2/100.

Additives	Temperature (°C)	Conversion of benzoic acid (%)	Selectivity to benzaldehyde (%)
None	350	51	97
Pb^{a)}	310	89	96
In^{a)}	330	100	91
Cr^{a)}	350	98	96
Mn^{a)}	350	70	97
Ca^{a)}	350	50	98
Cu^{a)}	350	100	0
Re^{b)}	300	48	42
Pd^{c)}	300	93	0

におけるベンズアルデヒド生成速度 ($\text{mol kg-cat.}^{-1}\text{h}^{-1}$) は、0.28 であるが、 Cr^{3+} 添加では 0.61 に、および Mn^{2+} 添加では 0.42 まで向上することが認められた。

修飾 ZrO_2 の酸塩基特性を TPD で測定した結果、 Cr^{3+} で修飾した ZrO_2 の NH_3 および CO_2 -TPD パターンは ZrO_2 と同様なプロファイルを示した。単位表面積あたりの NH_3 および CO_2 脱離量に関しても大きな差は認められなかった。以上の結果より、触媒活性の向上は、 ZrO_2 の比表面積向上によるものと結論した。

また、修飾によって、水素化反応中の触媒性能の安定性が向上することを見出した。 ZrO_2 単独では反応により Coke が析出し失活する。しかし、修飾 ZrO_2 では Coke 析出が大幅に抑制され、触媒寿命が大幅に改善された (Fig.2.6)。 ZrO_2 の Coke 生成サイトは、金属イオンにより被毒されているものと推定される。さらに、安息香酸の水素化において、反応後の触媒の比表面積を測定したところ、修飾 ZrO_2 は高い比表面積を保持していることが確認された。例えば、 Cr-ZrO_2 の比表面積は使用前の触媒で $88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であるが、 360°C 、105 時間反応後の触媒は $73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の高い比表面積を保持していた。

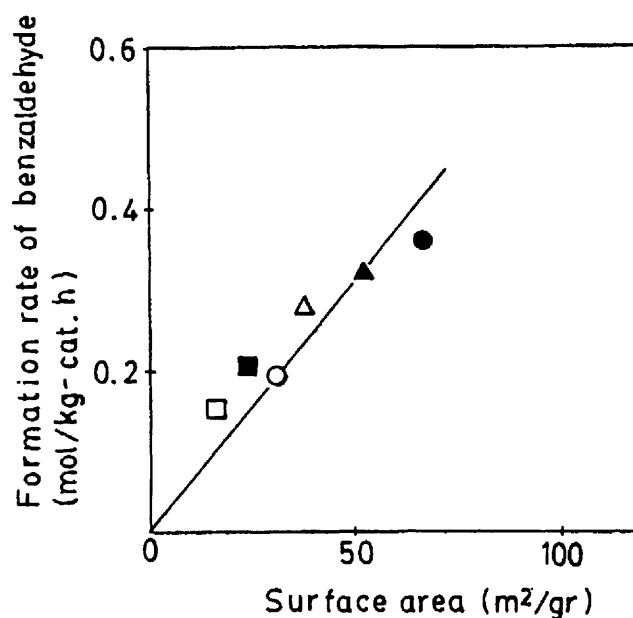


Fig.2.5 Relationship between catalytic activity and specific surface area.

○△□ : ZrO_2 , ●▲■ : Modified ZrO_2 .
Reaction conditions: H_2 -GHSV = 625 h^{-1} , 350°C ,
benzoic acid/ H_2 = 2/98%, under atmospheric pressure.

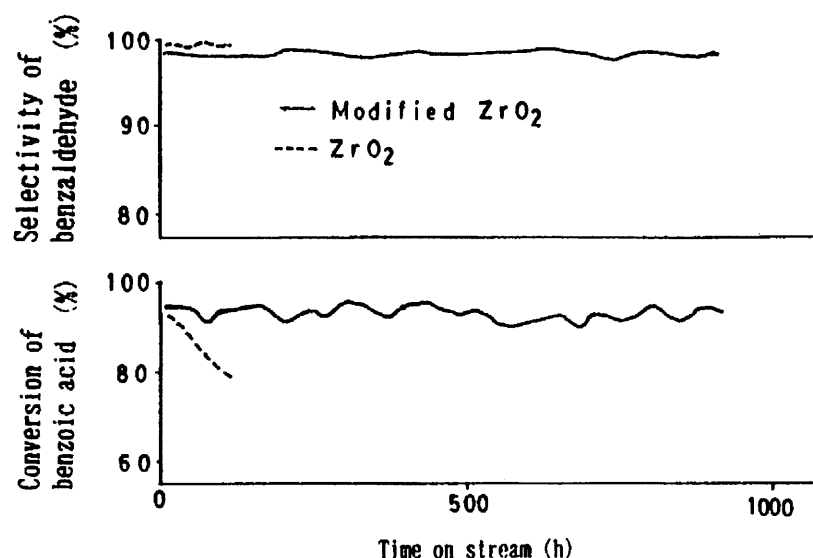


Fig.2.6 Deterioration of catalytic activities.

本触媒はアルデヒド多品目製造プラントに搭載されており、芳香族カルボン酸原料により触媒寿命が異なるため一概に触媒寿命何年と言えないが、再生なしに半年間運転した実績があり、安定性の高い触媒であることが実証された。

2.3.3 各種カルボン酸の水素化反応

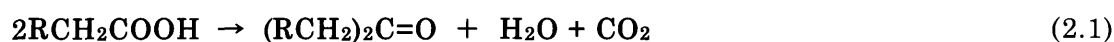
前節で述べた高活性な Cr-ZrO₂ を用いて、各種カルボン酸の水素化反応成績を調べた。結果を Table 2.4 に示す。アルキルあるいはフェノキシ置換の安息香酸類では、選択率 95%以上で対応するアルデヒドに変換された。ジメチルテレフタレートの水素化により、テレフタルアルデヒドおよび 4-カルボメトキシベンズアルデヒドが生成することが確認された。

同様に、脂肪族アルデヒドも選択性良く得られることが分かった。しかし、カルボキシル基に 2 つの α 水素を有する脂肪族カルボン酸の水素化では、2 分子のカルボン酸どおしによる脱炭酸縮合反応が進行しやすくケトン体が副生するために、選択性は低い(Eq.(2.1))。しかし、ZrO₂ のケトン化能は金属イオンの修飾により、大幅に低下させることができた。

Table.2. 4

Hydrogenation of various carboxylic acids with Cr-ZrO₂ catalyst

Carboxylic acids or esters	Conversion of acid (%)	Selectivity to aldehyde (%)
Benzoic acid	98	96
<i>o</i> -Methylbenzoic acid	98	97
<i>m</i> -Phenoxybenzoic acid	97	96
Dimethyl terephthalate	64	73
<i>m</i> -Chlorobenzoic acid	82	77
Trimethylacetic acid	97	99
Methyl <i>n</i> -hexanoate	50	70
Cyclohexanecarboxylic acid	95	98
Methyl nicotinate	86	83
4-Methyl-5-carbomethoxythiazole	74	80
3-Furoic acid	62	52



窒素原子や硫黄原子を含む複素環式カルボン酸も水素化され、対応するアルデヒドが生成することを確認した。

以上の結果より、Cr-ZrO₂ は安息香酸以外にも各種カルボン酸の水素化反応に適用可能なことが確認された¹⁶⁾。

2. 4 結論

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増大に寄与するとともに、水素化反応中の炭素質析出量を抑制する効果を示すことを明らかにした。Cr-ZrO₂ は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対して水素化活性を示し、対応するアルデヒドが得られことを確認した。

【文献】

- 1) A. Feinstein and E. K. Fields, USP 3935265 (1976).
- 2) E. J. Strojny, USP 4,328,373 (1982).
- 3) 和田昭夫, 中島親彦, 広中 孝, 日特開昭 50-111034 (1975)
- 4) T. Maehashi, K. Maruya, K. Domen, K. Aika and T. Onishi, Chem. Lett., 1984, 747.
- 5) H. Hattori, Y. Tanaka, and K. Tanabe, Chem. Lett., 1975, 659.
- 6) T. Okuhara, T. Kondo and K. Tanaka, J. Phys. Chem., 81 (1977) 808.
- 7) K. Tanaka and G. Blyholder, J. Phys. Chem., 76 (1972) 1394.
- 8) 真木隆夫, 横山寿治, 日特公平 4-61860 (1992)
- 9) 真木隆夫, 横山寿治, 日特公平 5-1248 (1993)
- 10) 真木隆夫, 横山寿治, 日特公平 5-47532 (1993)
- 11) 真木隆夫, 横山寿治, 日特公平 5-48217 (1993)
- 12) 田部浩三, “固体酸塩基”, 講談社, (1970) p. 6.
- 13) G. A. Olah, K. L. Laali and A. K. Mehrota, J. Org. Chem., 48 (1983) 3360.
- 14) T. Yamaguchi, Y. Nakano T.Iizuka and K.Tanabe, Chem. Lett., 1976, 677.
- 15) Y. Nakano, T. Yamaguchi and K. Tanabe, J. Catal., 80 (1983) 307.
- 16) T. Maki and T. Yokoyama, USP 4,613,700 (1986).
- 17) K. Tanabe and T. Yamaguchi, Catal. Today, 20 (1994) 185.
- 18) 田部浩三, “固体酸塩基”, 講談社, (1970) p. 145.
- 19) J. Nair, P. Nair, F.Mizukami, Y. Oosawa and T. Okubo, Materials Res. Bulletin., 34 (1999) 1275.
- 20) K-N. P. Nair, J. Kumar and K. Keizer, J. Am. Ceram. Soc, 77, 5 (1994) 1396.
- 21) 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄, “金属酸化物と複合酸化物”, 講談社, (1978) p. 119.
- 22) T. Okubo and H. Nagamoto, J. Mater. Sci., 30 (1995) 749.
- 23) K.N.P. Kumar, J. Tranto, J. Kumar and J.E. Engell, J. Mater. Sci. Lett., 15 (1996) 266.

第3章 固体酸化物触媒による芳香族カルボン酸の水素化反応機構

3.1 緒言

前章では、各種芳香族カルボン酸の水素化反応において高いアルデヒド選択性を示す Cr-ZrO₂ の開発経緯を報告した。アルデヒドはカルボン酸より反応性が高く水素化を受けやすいとされているが、修飾 ZrO₂ 触媒が高いアルデヒド選択性を示す理由を明らかにするため、反応ネットワーク解析、速度論解析、および FT-IR を用いた表面吸着種の解析を行ない、反応機構に関して検討した。

3.2 実験

3.2.1 反応解析

安息香酸の水素化反応で得られるベンズアルデヒド、およびベンジルアルコールの水素化反応条件における反応性を調べた。水素化反応は、内径 19 mm φ の Pyrex ガラス反応管を有する常圧流通反応装置で実施した。触媒には 0.8~1.7 mm に成形した Cr-ZrO₂ を 10 ml 用いた。水素化生成物のベンズアルデヒドやベンジルアルコールと水素の混合ガスを触媒層中に導入して水素化反応を行い、反応ガスはトラップ中に冷却捕集した。反応基質濃度は 2 vol.-% に調整した。反応生成物は GLC で分析した。

3.2.2 吸着種の IR 測定

Cr-ZrO₂ 触媒表面上のカルボン酸吸着種は、拡散反射型 FT-IR を用いて測定した。吸着種を生成させるために、触媒を水素気流下 350 °C において 2 時間水素処理した後、水素化反応を 350 °C で 5 時間実施した。反応終了後窒素ガスに切り替え、350 °C で物理吸着種を除去した後、冷却した。得られた触媒を、シリコン粉末で希釈混合後、Nicolet FT-IR 740 分光計を用い、室温で FT-IR スペクトルを測定した。

窒素あるいは水素処理による、吸着種のスペクトル変化を観察するために、Zn-Se 窓とヒーターを備えた in-situ IR セル (Spectratech Model 0030 102) を使用した。触媒をセル中に固定後、水素あるいは窒素で処理した後、FT-IR を測定した。FT-IR スペクトルは島津製 FT-IR4300 分光計を用い、He ガス中室温で測定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 逐次水素化反応機構

カルボン酸水素化反応における、反応温度と生成物選択性の関係を Fig.3.1 に示す。

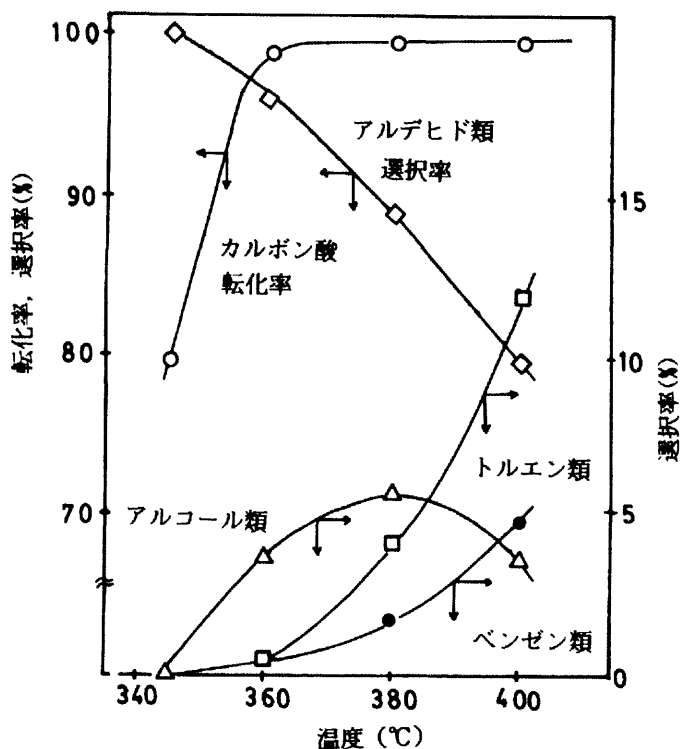


Fig.3.1 カルボン酸水素化における反応温度と生成物選択性との関係

反応温度の上昇に伴い、カルボン酸転化率が向上する一方、アルデヒド選択性は減少し、アルコール類やトルエン類の選択性が増加する傾向を確認された。反応ネットワークを明らかにするため、ベンズアルデヒドや他の生成物の水素化条件での反応性を調べた。結果を Table 3.1 に示す。ベンズアルデヒドは高沸点成分の副生を伴って、ベンジルアルコールに水素化された。しかしながら、ベンジルアルコールの生成速度は安息香酸の水素化によるベンズアルデヒド生成速度より遅いことが確認された。ベンジルアルコールは、水素化分解によるトルエンと脱水素反応によるベンズアルデヒドに転化する。水素化反応条件においては、トルエンへの水素

化分解よりベンズアルデヒドへの脱水素反応が支配的であった。ベンゼンはトルエンの水素化分解あるいは安息香酸の脱炭酸反応により生成することが確認された。以上をまとめて、逐次水素化反応の機構を Scheme 3.1 に示す。

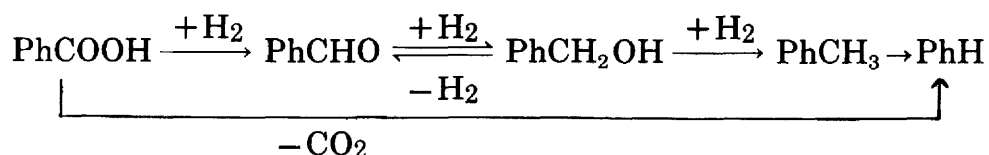
Table 3.1

Reactivity of benzaldehyde and benzyl alcohol over the modified ZrO_2 catalyst

Reaction conditions: H_2 GHSV = 625 h^{-1} , LHSV = 0.07 kg/l-cat. h , 330°C

Substrates	Formation rate (mol/kg-cat.h)			
	PhCHO	PhCH ₂ OH	PhCH ₃	High boilers
PhCHO	-	0.08	0.01	0.12
PhCH ₂ OH	0.28	-	0.09	0.19
PhCOOH	0.54	Trace	Trace	Trace

一般にアルデヒドはカルボン酸に比べ水素化されやすいとされている。本反応において、アルデヒドが選択的に得られた原因としては以下のことが考えられる。すなわち、反応条件下アルデヒドとアルコールの間に平衡状態が存在するが、平衡はアルデヒド側に傾いていること、および生成したアルデヒドは触媒表面との相互作用がカルボン酸より弱いため、触媒表面から容易に脱離する結果、高いアルデヒド選択率を示しているものと考えられる。



Scheme 3.1 Reaction pathway of the hydrogenation of benzoic acid.

3.3.2 速度論解析

次に反応速度論に関する研究を行った。まず、ZrO₂触媒を用いて反応温度 370 °C の一定の条件下、カルボン酸初期圧 P_{CA0} (mmHg)、初期水素圧 P_{H20} (mmHg)、接触時間 θ (sec)を変化させ、転化率 x との関係調べたところ、Eq.(3.1)の精度良い近似式を得た。

$$x = 66.96(P_{CA0})^{-1.057}(P_{H20})^{-0.341}(\theta)^{0.7214} \quad (\%) \quad (3.1)$$

次に、Eq. (3.1)を用い、全フィード量 1 kg-mol h⁻¹ の条件で、カルボン酸／水素比を変化させた場合の触媒量と転化率、または触媒量とカルボン酸転化量の関係を計算した。反応するカルボン酸量は、カルボン酸／水素比によらず、使用する触媒量で殆ど一定となった。すなわち、カルボン酸反応量はカルボン酸濃度に大きく影響しないことが確認された。

触媒層の微小体積部分 (ΔV) での反応速度とカルボン酸分圧との関係を Fig.3.2 に示す。カルボン酸分圧 P_{CAi}、カルボン酸量 CA_i は実測値を用いて求めた。

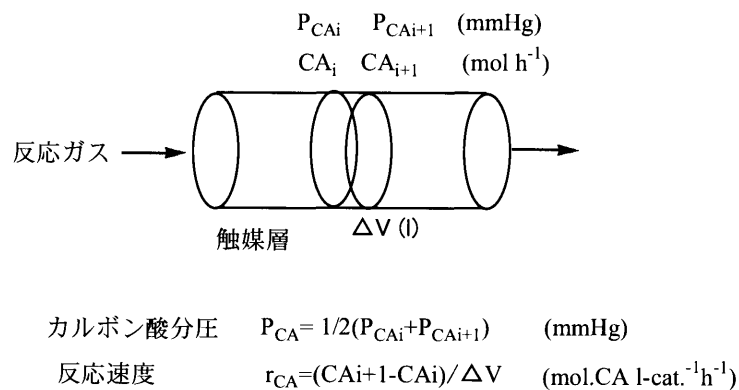


Fig.3.2 触媒の微小体積部分におけるカルボン酸分圧と反応速度

カルボン酸濃度が 5 % 以下の範囲において、反応速度 r_{CA} (mol-CAl-cat.⁻¹h⁻¹)とカルボン酸分圧との間に Eq.(3.2)の関係があり、カルボン酸分圧の反応速度への影

響は非常に小さく、0次に近い (Fig.3.3)。

$$r_{CA} \propto P_{CA}^{0.1} \quad (3.2)$$

次に、窒素ガス希釈により水素分圧を下げてその反応速度への影響を調べたところ、反応速度は水素分圧に大きく影響を受けることが確認された。

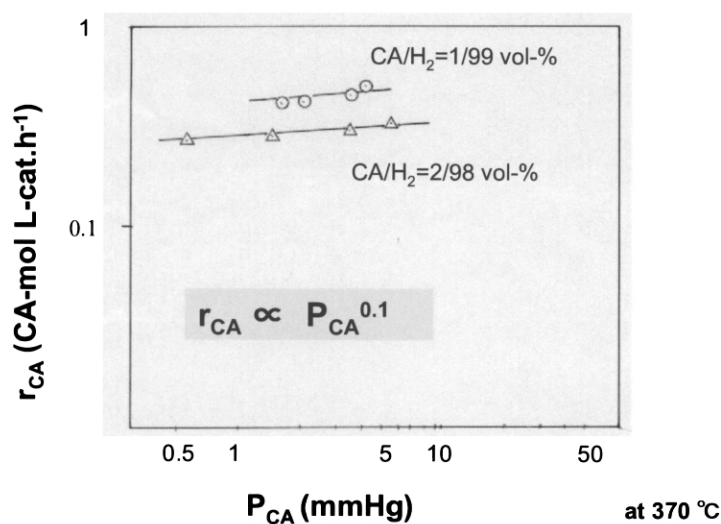


Fig.3.3 カルボン酸分圧と反応速度の関係

反応速度式の推定には、固体触媒反応の基本型速度式である Eq.(3.3)を用いた。

$$r = \frac{k \times (\text{ポテンシャル項})}{(\text{吸着項})} \quad (3.3)$$

ここで、以下の仮説を設け反応速度式を推定した。

- (1)安息香酸の反応次数は 0.1 程度と小さく、その吸着項は無視できる
- (2)水素大過剰の条件で反応しており、逆反応は無視できる

代表的な 4 つの反応機構に関して、速度式と実験結果との一致を検証した。各反

Table 3.2 推定反応速度式と適合性

反応の律速段階	水素の吸着形式	反応速度式	適合性
水素吸着律速	一点吸着	$r_{CA} = \frac{k_1 P_{H_2}}{(1 + K P_{H_2})}$	×
	二点吸着	$r_{CA} = \frac{k_1 P_{H_2}}{(1 + \sqrt{K P_{H_2}})^2}$	○
表面反応律速	一点吸着	$r_{CA} = \frac{k_1 P_{CA}^{0.1} P_{H_2}}{(1 + K P_{H_2})}$	×
	二点吸着	$r_{CA} = \frac{k_1 P_{CA}^{0.1} P_{H_2}}{(1 + \sqrt{K P_{H_2}})^2}$	○

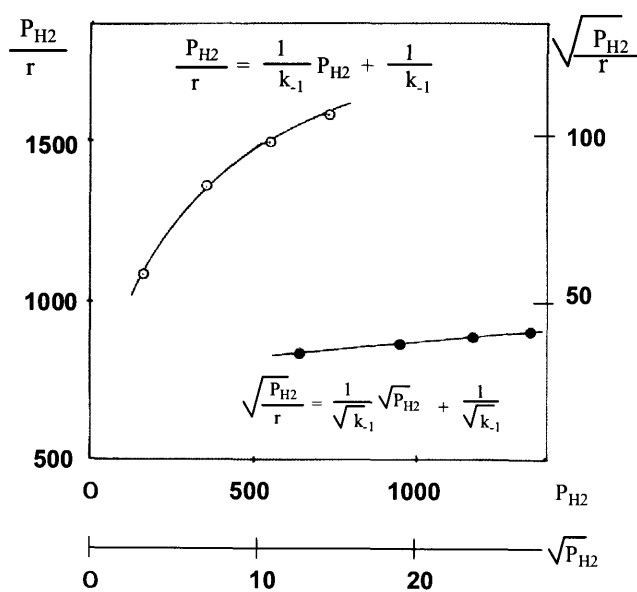


Fig.3.4 反応速度と水素分圧の関係

反応速度式において、 k_1 は反応速度定数、 K は吸着平衡定数を表す。水素の二点解離吸着をモデルとした速度式の適合性を Fig.3.4に示す。結果は Table 3.2に示す様に、水素の二点解離吸着を考えた速度式が適合していることが確認された。本反応においては、アルデヒド選択率が極めて高く、カルボン酸の消費速度とアルデヒド生成速度はほぼ一致する。従って、アルデヒド生成速度は、Eq.(3.4)で表現できる。

$$r = \frac{k_1 P_{H_2}^\alpha P_{CA}^\beta}{(1 + \sqrt{K P_{H_2}})^\gamma} \quad (3.4)$$

ここで、 r ：アルデヒド生成速度、 k_1 ：速度定数、 K ：吸着平衡定数、 P_{H_2} 、 P_{CA} はそれぞれ水素分圧およびカルボン酸分圧、 α 、 β 、 γ は反応次数を表す。つまり、Eq.(3.4)においてカルボン酸分圧 P_{CA} の次数 β が無視できるほど小さく、 α は 1 に近く、また γ は 2 に近いことから、水素分子は解離吸着していることが推定される¹⁾。また、速度定数 k_1 と吸着平衡定数 K は、それぞれ

$$k_1 = 2.2 \times 10^{13} \cdot \exp\{-48000/RT\} \quad (3.5)$$

$$K = 2.0 \times 10^{18} \cdot \exp\{-64000/RT\} \quad (3.6)$$

と見積もられ、活性化エネルギーは約 48 Kcal mol⁻¹ の高い値を示した。

後述するがカルボン酸はカルボキシレート型に吸着することが確認されているので、水素の二点解離吸着種と気相カルボン酸との表面反応が律速段階であることは考えにくい。したがって、水素分子の活性化に関して、解離吸着を経由する機構が考えられ、それが反応の律速段階であると示唆された。Onishi らは、分子状水素は ZrO₂ 上で解離吸着し活性化されることを報告している²⁾。この現象は本反応にも含まれているもの考えられる。

3.3.3 ZrO₂ 触媒表面上の安息香酸吸着種

FT-IR を用い、安息香酸吸着種の測定を行った。結果を Fig.3.5、3.6 および 3.7 に示す。安息香酸の水素化反応後の ZrO₂ 上の FT-IR スペクトルを測定したところ、bidentate benzoate 吸着種^{3),4),5)}による、1524 cm⁻¹(OCO a-str)、および 1424 cm⁻¹(OCO s-str.) の吸収が観測された。このことから、安息香酸は ZrO₂ 触媒上でベンゾエート吸着種を形成していると考えられる。この吸着種に対する水素あるいは窒素流通下での加熱処理の影響を Fig.3.6 と 3.7、および Table 3.3 に示す。表面ベンゾエート吸着種は窒素流通下、350 °C まで安定であるが、450 °C に昇温すると分解してベンゼンを生成した。

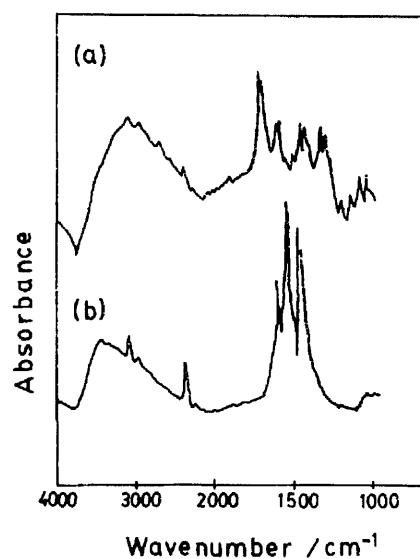


Fig. 3.5 FT-IR spectra of adsorbed species after benzoic acid hydrogenation at room temperature. (a) free benzoic acid crystal, (b) adsorbed benzoic acid after hydrogenation at 350 °C.

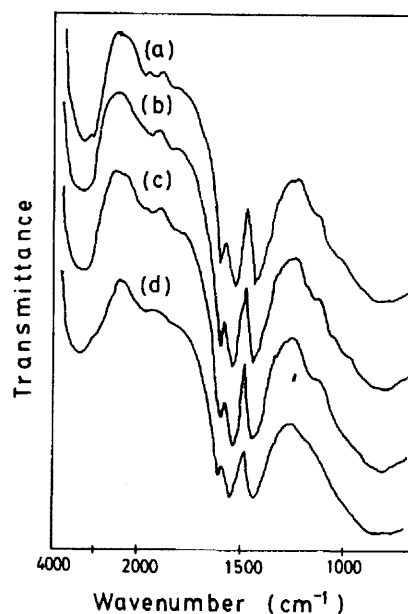


Fig.3.6 FT-IR spectra of adsorbed species on the ZrO₂. Behavior of carboxylate species by thermal treatment in N₂ stream. (a) adsorbed benzoic acid after hydrogenation at 350 °C, (b) N₂ gas treatment of (a) at 350 °C for 1 h, (c) N₂ gas treatment of (a) at 400 °C for 1 h, (d) N₂ gas treatment of (a) at 450 °C for 1 h.

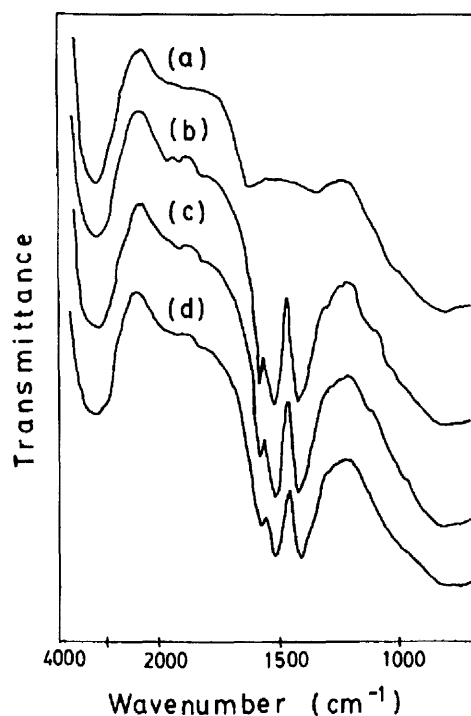


Fig.3.7 FT-IR spectra of adsorbed species on the ZrO_2 . Behavior of carboxylate species by thermal treatment in H_2 stream. (a) the ZrO_2 catalyst after reduction at $350\text{ }^\circ\text{C}$, (b) adsorbed benzoic acid after hydrogenation at $350\text{ }^\circ\text{C}$, (c) H_2 gas treatment of (a) at $350\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h, (d) H_2 gas treatment of (a) at $350\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h.

Table 3.3

Products desorbed from the surface benzoate species by treatment with H_2 or N_2

Conditions: GHSV = 1250 h^{-1}

Treatment condition	Desorbed products ($\mu\text{mol/ml-cat.}$)			
	PhCHO	PhCH ₂ OH	PhH	PhCOOH
N_2 , $350\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h	1.0	Trace	Trace	6.0
N_2 , $400\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h	1.6	Trace	Trace	4.4
N_2 , $450\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h	1.2	Trace	60.7	Trace
H_2 , $350\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h	19.9	1.1	1.3	2.3
H_2 , $350\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h	1.2	0.2	Trace	Trace

一方、水素流通下での処理では、350℃でベンゾエート吸着種が減少するに伴い、ベンズアルデヒドが生成した。この結果から、ベンゾエート吸着種は水素化反応の中間体であると推定した。Fig3.8に示すように、ベンゾエート吸着種と解離吸着水素との反応により、アルデヒドへの水素化が経由して進行しているものと推定される。

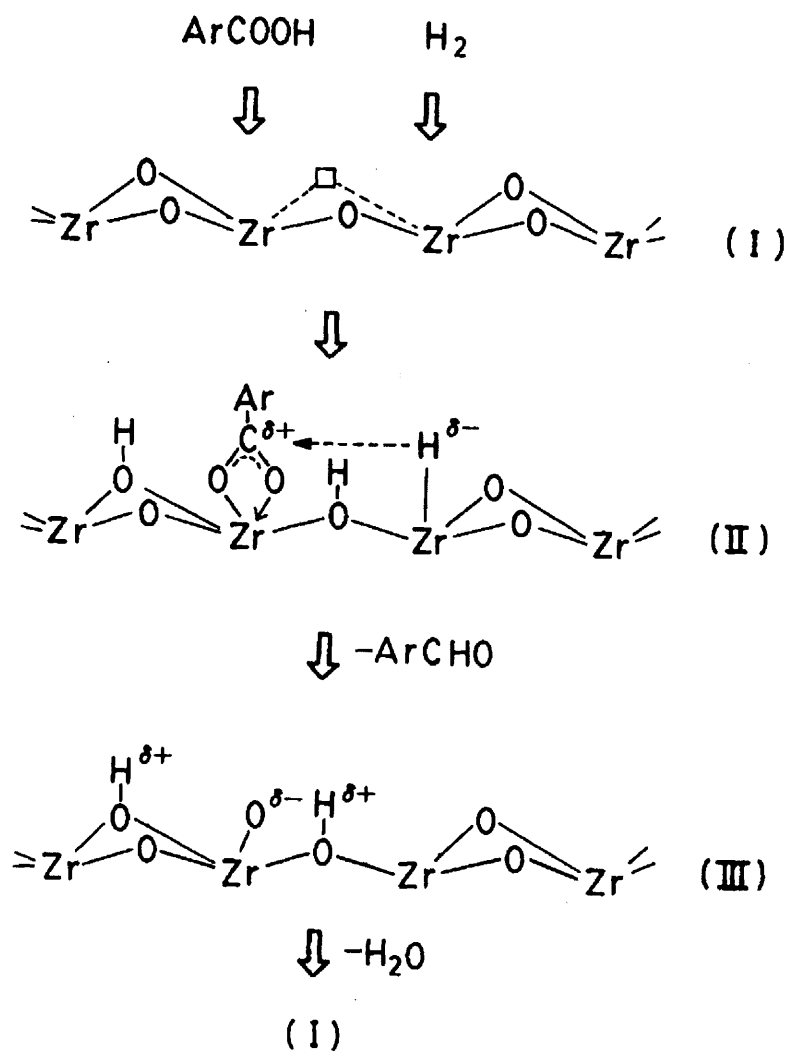


Fig.3.8 Proposed reaction mechanism for the hydrogenation of aromatic carboxylic acid on the ZrO_2 catalyst.

3.3.4 カルボキシレート吸着種の生成機構と挙動

共同研究者の Kondo、Domen らは、 ZrO_2 および $Cr-ZrO_2$ 上を用い、カルボン酸およびベンズアルデヒド吸着種の測定を行い、 Cr^{3+} の影響を調べた^{6),7)}。

$Cr-ZrO_2$ 上に安息香酸が吸着すると、 1523 と 1424cm^{-1} に強いバンドが観測されたことから、吸着種は 2 座吸着したベンゾエート吸着種であることを確認した。この吸着種は ZrO_2 上でも確認された。350 °C において、 $Cr-ZrO_2$ 触媒上に安息香酸を導入後、真空排気してベンゾエート種を確認してから、水素化反応条件で水素処理を行った。Fig.3.9 に示すように、OH 伸縮振動 ($3600\text{-}3800\text{cm}^{-1}$) を除き、すべてのバンドが水素処理時間の経過に伴い減少した。 ZrO_2 でも同様な現象が観測されるが、 ZrO_2 上の吸着種の減少速度は $Cr-ZrO_2$ のそれより遅いことが分かった (Fig.3.10)。しかしながら 350 °C において、 $Cr-ZrO_2$ および ZrO_2 触媒上のベンゾエート吸着種を水素処理することでは、ベンズアルデヒド吸着種は確認できなかった。

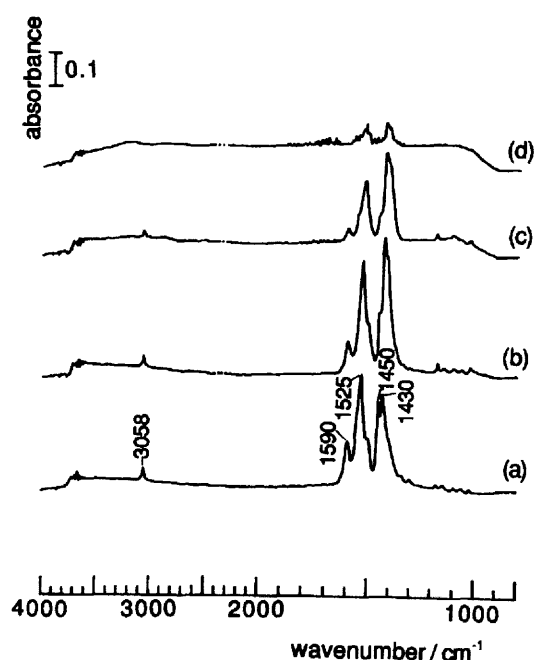


Fig.3.9 FT-IR spectra taken during the hydrogenation of benzoate on $Cr-ZrO_2$ at 350 °C : (a) adsorbed benzoate, (b) immediately, (c) 10 min, and (d) 30 min after introduction of H_2 (400 Torr).

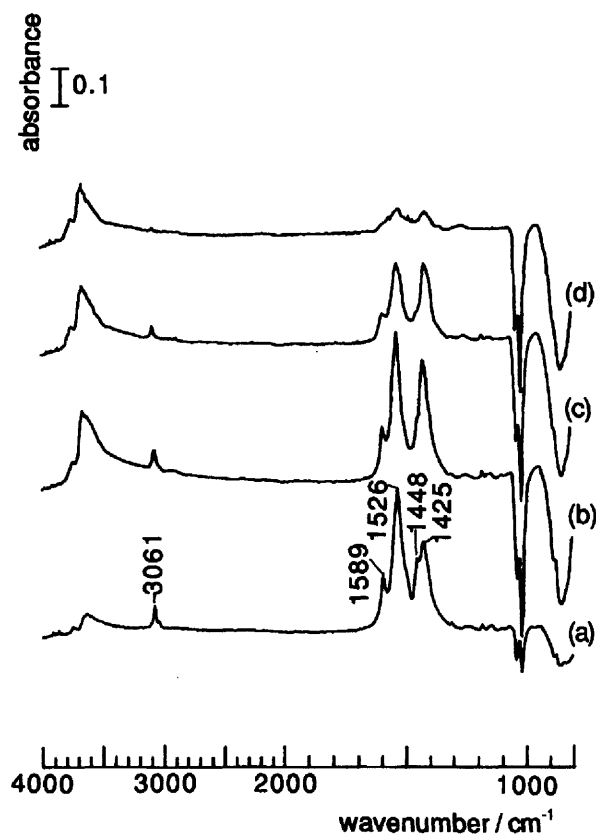


Fig. 3.10 FT-IR spectra taken during the hydrogenation of benzoate on ZrO_2 at 350 °C: (a) adsorbed benzoate, (b) immediately, (c) 10 min, and (d) 30 min after introduction of H_2 (400 Torr).

逆反応であるベンズ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が確認されているので、次にベンズアルデヒドを ZrO_2 および Cr-ZrO_2 上に導入し、FT-IR により表面吸着種の追跡をした。

-73 °C でベンズアルデヒドを導入し、真空排気後に加熱処理 (2 °C s⁻¹) を行った。 Cr-ZrO_2 上のベンズアルデヒド吸着種の FT-IR を Fig.3.11 に示す。0 °C から 100 °C の加熱では物理吸着ベンズアルデヒドが表面より脱離する。100 °C 以上の加熱では、1681、1649、そして 1219 cm⁻¹ と CH 伸縮振動領域 (ca.2850 cm⁻¹) の弱いバンドが減少するが、一方ベンゾエート吸着種に帰属される 1522 および 1421 cm⁻¹ の強い吸収が観察された。このバンドは 300 °C においても観察されることから、強く吸着していることが伺える。これらのスペクトルは排気条件で測定してい

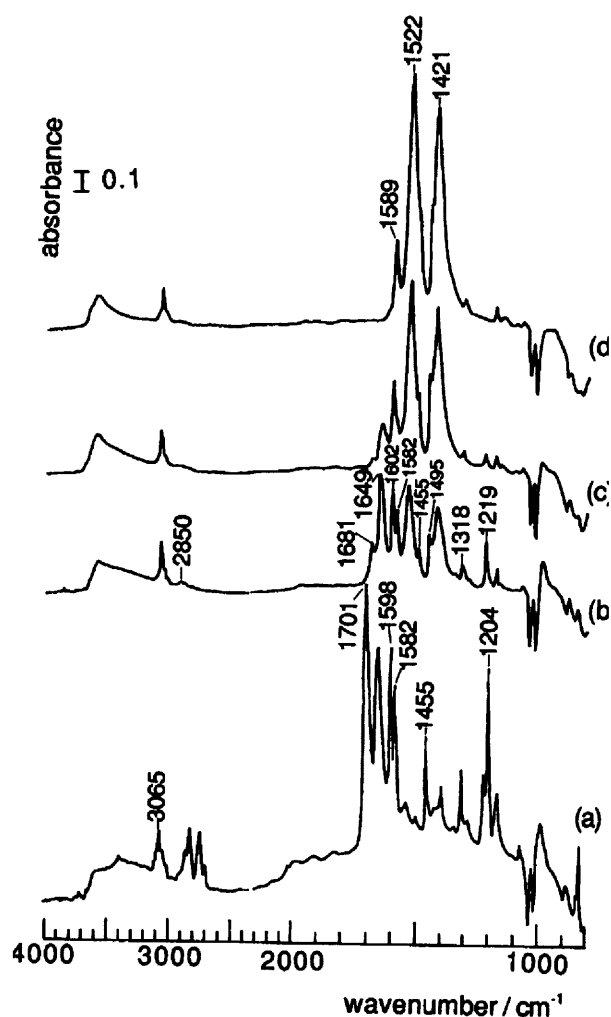


Fig. 3.11 FT-IR spectra of benzaldehyde adsorbed on Cr-ZrO₂ at various temperature: (a) 0 °C, (b) 100 °C, (c) 200 °C and (d) 300 °C.

るので、Fig.3.11 の(b)はベンゾエート吸着種生成の前駆体であるといえる。0 °Cにおいて、この前駆体種は物理吸着種と共存するが、物理吸着種は触媒表面から単純に脱離するだけで、ベンゾエート吸着種に転化しない。中間体種と考えられるバンドは、3065、2850、1681、1649、1602、1582、1445、1318、および 1219 cm⁻¹に吸収を示す。これらのバンドのなかで、3065、1602、1582、1495、1455、そして 1318 cm⁻¹はフェニル基の吸収バンドに帰属される。2850、1681、1649、そして 1219 cm⁻¹はアルデヒド基に帰属される。2850 cm⁻¹のバンドは CHO 基による CH 伸縮モードによるものである。つまり吸着アルデヒドがベンゾエート吸着種に転化

したことを示している。一方、フェニル基に帰属されるバンドはシャープなため、ベンゼン環と触媒表面上の直接的な相互作用はないものと考えられる。

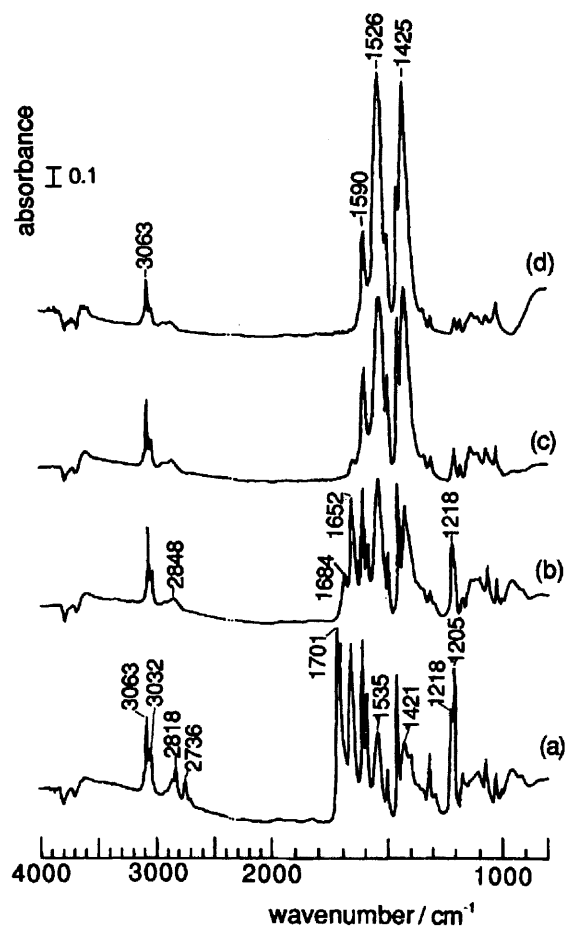


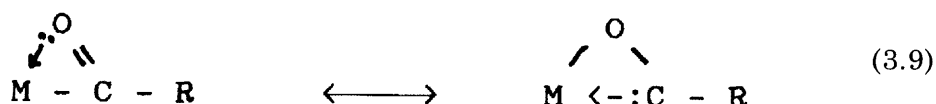
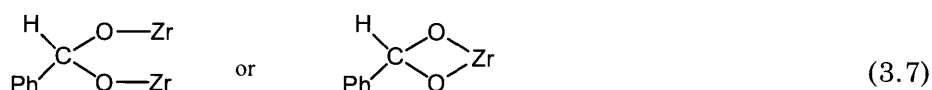
Fig. 3.12 FT-IR spectra of benzaldehyde adsorbed on ZrO_2 at various temperature: (a) 0 °C, (b) 100 °C, (c) 200 °C and (d) 300 °C.

一方、Fig.3.11 に示すように、前駆体吸着種を加熱処理することによって、3550 と 3600 cm^{-1} 間の吸収が増大することにより、OH 種の生成と、前駆体種の減少が観察された。OH 基が生成すること、および前駆体が減少することから、前駆体のホルミル基は同じ温度において解離吸着して、ベンゾエート吸着種と水酸基に変換

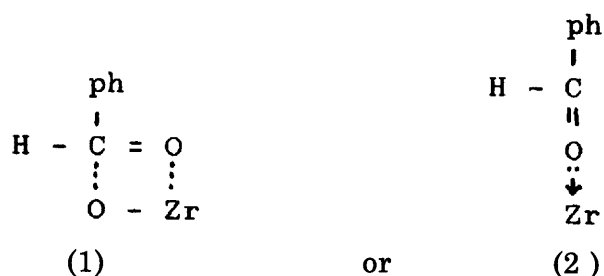
すると結論される。

さらに、 ZrO_2 上でも同様な実験を行った。結果を Fig.3.12 に示す。0 °C において、物理吸着種とアルデヒド前駆体種が観察された。 ZrO_2 では、100 °C において、ベンゾエート吸着種 (1535 と 1421 cm^{-1}) がすでに存在する。 $Cr-ZrO_2$ 上で観察されたものと同じ前駆体種が、Fig.3.12 の(a)と(b)で観察された。前駆体種(2848、1684、1652、1218 cm^{-1})のバンドに加え、ベンゾエート種は既に 22 °C で観察された。このことは、触媒の基本特性は ZrO_2 に依存していることを示している。

前駆体は Eq.(3.7) に示すビスオキサイド種と推定される。ビスオキサイド種は



1200 と 1000 cm^{-1} 付近に CH 変角による強いバンドが現れる。さらに、C-O 単結合の IR 吸収バンドは 950 cm^{-1} に現れる。前駆体吸着種の 1682 と 1649 cm^{-1} のバンドは C=O 伸縮振動と帰属される。遊離アルデヒドの場合、C=O バンドは 1700 cm^{-1} であるので、前駆体吸着種の C=O バンドは触媒表面との相互作用により、低波数側にシフトしたと考えられる。C=O 伸縮振動の僅かなシフトは、物理吸着種との差の 100 cm^{-1} 以下であるので、例えば、Eq.(3.8、3.9)に示すメタロサイクルのような共鳴構造の可能性は少ない。両者の場合、C=O 伸縮振動は、遊離アシル基から、150-300 cm^{-1} の範囲でシフトする。



以上のバンドから、前駆体は(1)、あるいは(2)であると推定した。前駆体は OH とベンゾエートに変換されるので、(2)の方が可能性は高い。1218 cm⁻¹は Ph-C のバンドと帰属される⁸⁻¹⁴⁾。1681 と 1649 cm⁻¹は異なった二つの触媒サイト上に吸着した中間体種と考えられる。

以上の結果より、前駆体のベンゾエート吸着種への変換は、Cr-ZrO₂と ZrO₂でほぼ同じであることが確認された。FT-IR 測定の結果は、Cr³⁺添加によりアルデヒド選択率は変化しないが、活性を増加させるという結果と良い相関関係があることを明らかにした。なお、脂肪族カルボン酸であるピパリン酸の水素化による 2,2-dimethylpropanal の合成反応も関しても同様な解析を行い、安息香酸の水素化と同種の解析結果を得ている⁷⁾。

3.5 結論

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析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、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。ZrO₂上、Cr-ZrO₂上ともにカルボキシレート吸着種が確認されるが、水素処理によるカルボキシレート吸着種の減少は、Cr-ZrO₂の方が著しいことから、Cr³⁺による水素活性化の促進が示唆された。

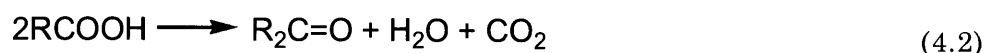
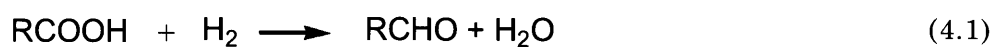
【文献】

- 1) J. J. Carberry, "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, New York, 1976, p.387.
- 2) T. Onishi, H. Abe, K. Maruya and K. Domen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, 617.
- 3) R. P. Groff, J. Catal., 79 (1983) 259.
- 4) A. E. T. Kuiper, J. Medema and J. J. G. M. von Bokhoven, J. Catal., 29 (1973) 40.
- 5) S. T. King and E. J. Strojny, J. Catal., 76 (1982) 274.
- 6) J. Kondo, N. Ding, K. Maruya, K. Domen, T. Yokoyama, N. Fujita and T. Maki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 66 (1993) 3085.
- 7) N. Ding, J. Kondo, K. Maruya, K. Domen, T. Yokoyama, N. Fujita and T. Maki., Catal. Lett.,17 (1993) 309.
- 8) A. E. T. Kuiper, J. Medema, and J.J.G.M. Van Bokhoven, J. Catal., 29 (1973) 40.
- 9) R. Zwarich, J. Smolarek and L. Goodmann, J. Mol. Spectros., 38 (1971) 336.
- 10) J. H. S. Green and D.J. Harrison, Spectrochim Acta, Part A, 32A (1976) 1265.
- 11) D. Ambrose, J.E. Connet, J.H.S.Green, J.L. Hales, A.J. Head and J.F. Martin, J. Chem. Thermodyn., 7 (1975) 1143.
- 12) M.R. Padhye and B.G. Vilaskaur, J. Sci. Ind., Res., Sect. B, 19B (1960) 45 .
- 13) C. Crrigou-Lagrange, N. Claverie, J.-M. Legas and M. -L. Joisen, J. Chim. Phys., 58 (1961) 559.
- 14) L. J Bellamy, "Infra-red Spectra of Complex Molecules," Chapman and Hall Ltd., London, Vol.2, 1975., pp.107-228.

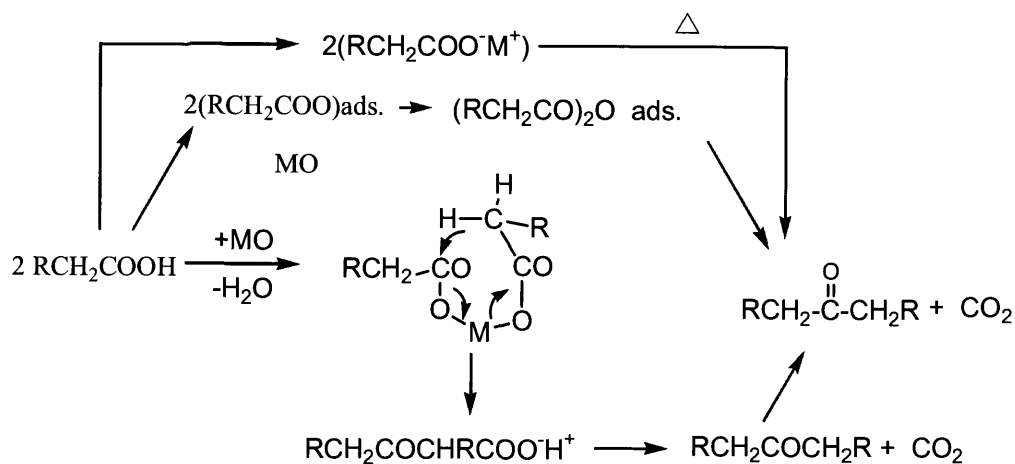
第4章 固体酸化物触媒による脂肪族カルボン酸の水素化反応

4.1 緒言

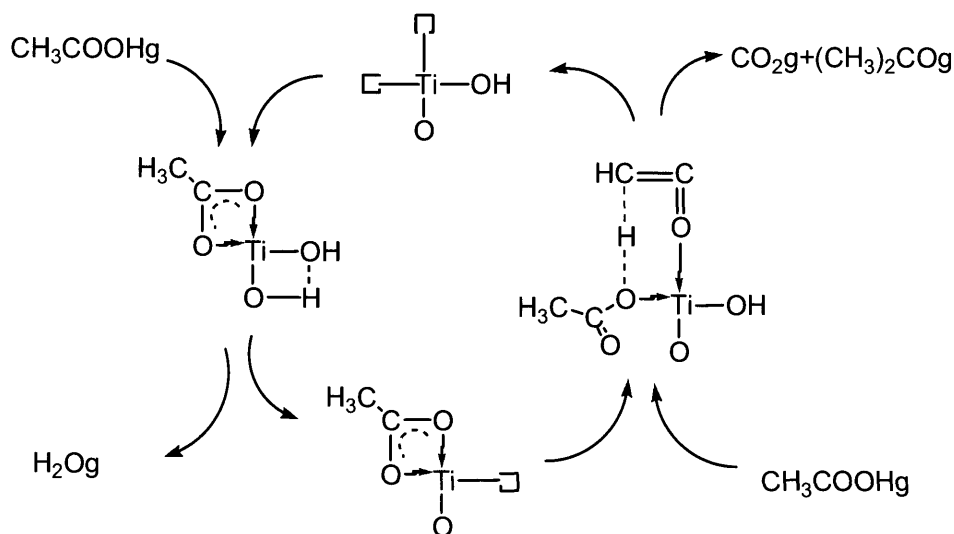
第2章で述べたように、 α 水素を2個有する脂肪族カルボン酸は、 ZrO_2 などの酸化物触媒上で水素化される(Eq.(4.1))。しかし、カルボン酸2分子による脱炭酸縮合反応(いわゆるケトン化反応(Eq.(4.2))¹⁾⁻³⁾が並行して進行するため、アルデヒド選択性は低い。



脂肪酸のケトン化反応機構として、(1)アルカリ金属塩の熱分解⁴⁾、(2)酸無水物中間体を経由する機構⁵⁾、(3) β -ケト酸中間体を経由する機構⁶⁾、および(4)ケテン中間体を経由する機構⁷⁾等が提案されている(Scheme 4.1, Scheme 4.2)。



Scheme 4.1



Scheme 4.2

Pestman らは、酢酸からのジエチルケトン化反応において、酢酸の α 水素と触媒表面が強く相互作用したケテン吸着種と隣接するカルボキシレート吸着種との反応によりジエチルケトンが生成する機構を提案している⁸⁾。彼らの機構から推論すれば、カルボン酸の α 水素と相互作用しうる触媒表面サイトを減少させればケトン化反応を抑制して選択的に水素化反応を進行させることができる。

第1章で述べたように、脂肪族カルボン酸の水素化用触媒としては、 Fe_2O_3 ^{9),10)}、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ¹¹⁾、ランタニド修飾 ZrO_2 ¹²⁾、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ¹³⁾、や $\text{Ru-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ¹⁴⁾などが提案されている。Pestman らは、各種酸化物触媒上での酢酸の水素化反応を行った結果を、以下のようにまとめている¹⁰⁾。Fe、Ga、Sn や V-酸化物の様な、中程度の M-O 結合を有する酸化物においてアルデヒド選択率は高いが、 ZrO_2 や TiO_2 の様な強い M-O 結合を有する酸化物では水素化活性が低い。彼らの結果では、 Fe_2O_3 が高い水素化活性を示しており、選択率 80%以上でアルデヒドが得られている。しかし、これらの触媒はいずれも工業化に図れるようなアルデヒド選択率及び触媒寿命を兼ね備えるものではなかった。

そこで、脂肪族カルボン酸の水素化触媒の基礎探索を行うことから開始し、最終

的に高純度 Cr_2O_3 が工業的使用に値する性能を有することを突き止めた。工業技術を完成した後、1996年より、ラウリルアルデヒド、10-UDEHの本格生産を開始した¹⁵⁾。

本章では、(1)飽和脂肪族カルボン酸の水素化用触媒として、Cr-ZrO₂系、およびCr₂O₃/担体系触媒に関して工業化の可能性を調べるとともに、反応条件の最適化を実施した結果を述べる。さらに、良好な水素化能を示した10wt%Cr₂O₃/α-Al₂O₃触媒については、その適用範囲を調べるため、安息香酸、ピバリン酸、シクロヘキサカルボン酸、およびニコチン酸メチルに対する水素化活性を調べた。また、触媒物性と水素化活性、および担体の反応性と触媒の水素化能について考察した。

なお、不飽和脂肪酸の水素化用触媒として、高純度Cr₂O₃触媒の開発経緯については、第5章で述べる。

4.2 実験

4.2.1 触媒調製

Cr-ZrO₂, Cr₂O₃ 触媒

Cr-ZrO₂の調製は以下のように行なった。ZrOCl₂をNH₄OHで加水分解してZrO(OH)₂を得た。これにCr(NO₃)₃・9H₂O水溶液を加え蒸発乾固した後、空気流通下で焼成してCr-ZrO₂を得た。Cr:Zr仕込み組成は、5:100、10:100、15:100、20:100原子比とした。Cr₂O₃は、Cr(NO₃)₃・9H₂O水溶液をNH₄OHで加水分解した後、焼成することにより合成した。触媒は空気流通下700℃で3時間焼成後、0.8~1.7mmに整粒して水素化反応に供した。

Cr₂O₃/担体触媒

担体として、γ-Al₂O₃(Rhone Poulenc, SPHERALITE 518 B)、α-Al₂O₃(Rhone Poulenc, SPHERALITE 512A)、SiO₂(日揮化学、N608)およびTiO₂(三菱化成)を用いた。Cr(NO₃)₃・9H₂O水溶液中に0.8~1.7mmの担体を加え、蒸発乾固後700℃で焼成してCr₂O₃/担体触媒を調製した。

4.2.2 触媒性能試験

カルボン酸の水素化反応は、2.1.2で述べた常圧固定床流通反応装置を用いた。触

媒量 7 ml、 H_2 -GHSV=1250 h⁻¹、反応基質 LHSV=0.13 kg l-cat.⁻¹h⁻¹ を水素化反応の標準条件とした。水素化生成物は GLC、未反応カルボン酸は NaOH 水溶液を用いた中和滴定により分析した。脂肪族カルボン酸原料として、カプリル酸、ラウリン酸、ステアリン酸、安息香酸、シクロヘキサンカルボン酸、およびニコチン酸メチルを用いた。

4.3 結果と考察

4.3.1 飽和脂肪族カルボン酸の水素化

4.3.1.1 Cr-ZrO₂ 触媒

Table 4.1、および Fig.4.1 に Cr₂O₃、ZrO₂、および Cr-ZrO₂ 触媒を用いたラウリン酸の水素化反応の結果を示す。ラウリン酸 (CH₃(CH₂)₁₀COOH) の水素化反応においては、目的のラウリルアルデヒド以外に炭素数 23 のケトン体、12-Tricosanone(C₂₃-ketone)が主な副生成物として確認された。未修飾 ZrO₂ を触媒として用いた場合、ラウリルアルデヒドは生成するものの、同時にケトン化反応が起こり、C₂₃-ketone が主生成物であった。Cr₂O₃ 触媒は、低活性であるがアルデヒド選択率は高い値を示した。ZrO₂ 触媒に Cr³⁺を添加することにより、活性は低下するものの C₂₃-ketone の生成が大幅に抑制され、結果としてアルデヒド選択率が著しく向上した。この Cr-ZrO₂ について、Cr と Zr の原子比の影響を調べたところ、

Table 4.1

Hydrogenation of lauric acid over Cr-ZrO₂ catalyst

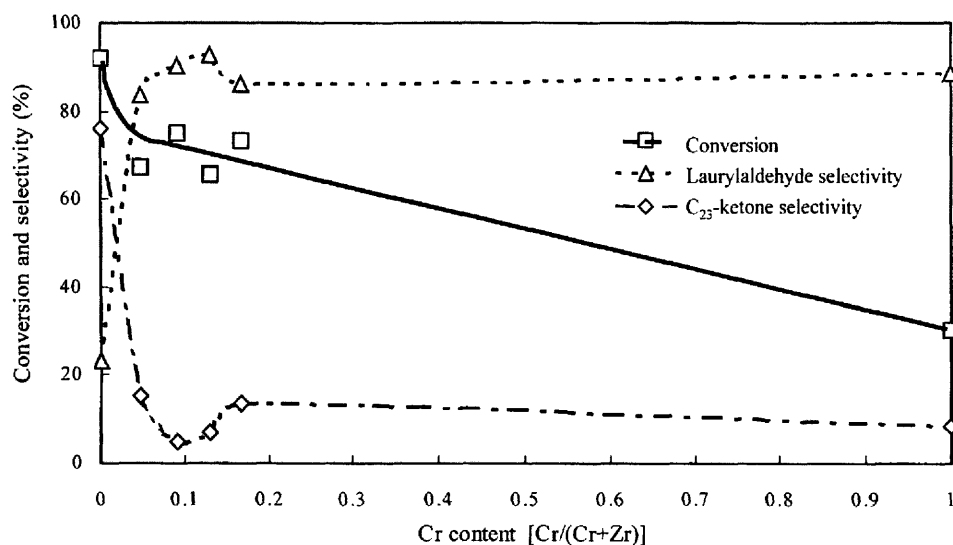
Catalyst ^{a)}	Cr:Zr atomic ratio	Conversion(%)	Selectivity (%)	
			laurylaldehyde	C ₂₃ -ketone
ZrO ₂	0:100	91.9	23.2	76.1
Cr-ZrO ₂	5:100	67.2	83.8	15.4
	10:100	74.9	90.4	5.0
	15:100	65.6	92.6	7.0
	20:100	73.4	86.1	13.5
Cr ₂ O ₃	100:0	30.3	88.7	8.3

Reaction conditions: H_2 GHSV=1250 h⁻¹, LHSV=0.12 kg/l-cat.h, 310 °C.

a) 0.8-1.7 mm.

Cr:Zr=15:100 原子比組成付近で、アルデヒド選択率は 92.6%の最大値を示した。Cr 量の高い Cr:Zr=20:100 原子比触媒では、アルデヒド選択率はむしろ低下する傾向が見られた。

Cr-ZrO₂ の組成 (Cr/[Cr+Zr]原子比) と比表面積(SA)との関係を Fig.4.1 に示す。ZrO₂ と Cr₂O₃ の SA は、それぞれ、31.0 および 21.7 m² g⁻¹ であった。ZrO₂ に Cr³⁺



Reaction conditions: H₂-GHSV=1250/h, LHSV=0.12 kg/l-catalyst h 310°C

Fig.4.1 Effect of Cr:Zr atomic ratio on the hydrogenation of lauric acid over Cr-ZrO₂ catalyst.

を添加すると、SA は著しく増加し、Cr 比 (Cr/[Cr+Zr]) が 0.13 組成 (Cr:Zr=15:100 原子比組成) 付近で SA が最大となり、99.0 m² g⁻¹ に達した。以上の結果より、0.13 組成 (Cr:Zr=15:100 原子比) では、SA が最大となり、かつその組成の触媒が高いアルデヒド選択率を与えるという、興味ある結果が得られた。

未修飾 ZrO₂ は、SA が低いにも係わらずケトン化活性が高いため高いラウリン酸転化率を示す。一方、Cr-ZrO₂ では、Cr³⁺添加により SA が ZrO₂ や Cr₂O₃ 単独の SA が 3 倍以上に大きくなっているにもかかわらず、未修飾 ZrO₂ のケトン化能が大幅に抑制された。このことから、Cr-ZrO₂ 触媒ではケトン化活性に比べて水素化活

性が相対的に増大していると考えられる。さらに、Cr 比 0.13(Cr:Zr=15:100 原子比組成)付近では、ケトン化活性が著しく低いことから、 Cr_2O_3 は ZrO_2 粒子表面の大半を覆っていることが考えられる。一方、Cr 含有量の高い組成 0.166(Cr:Zr=20:100 原子比組成) の触媒では、SA はむしろ低下する傾向を示した。Cr 量をさらに増やすと、水素化活性は Cr_2O_3 単独の場合に近くなって行く傾向がみられ添加した Cr が表面に多く存在するという仮定を支持した。

Cr 比 0.13 (Cr:Zr=15:100 原子比組成) の触媒の触媒焼成温度と水素化活性の関係を Fig.4.3 に示す。600 °C 焼成の触媒は、 C_{23} -ketone の選択率は 40% を示しアルデヒド選択率は低い。焼成温度が高くなるに従い活性は低下したが、アルデヒド選択率は向上し、700 °C 以上の温度で焼成した触媒で 90% 以上の値が得られた。アルデヒド収率考えると、焼成温度は 700 °C が好ましいと判断された。

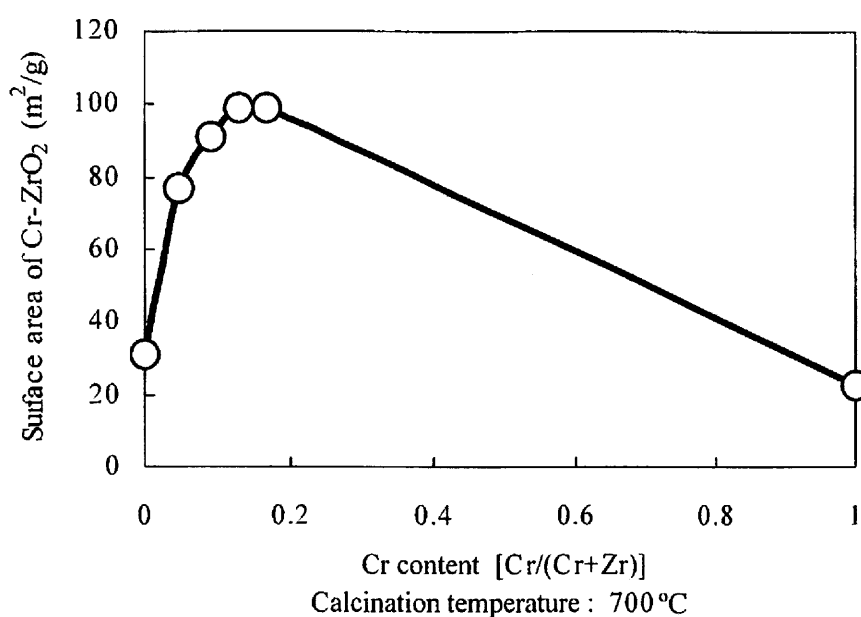


Fig.4.2 Surface area of Cr-ZrO₂ catalyst.

以上述べたように、 Cr^{3+} を添加した触媒において、ケトン化活性を抑制することが可能となった。ここでケトン化能が抑制された要因を考察する。

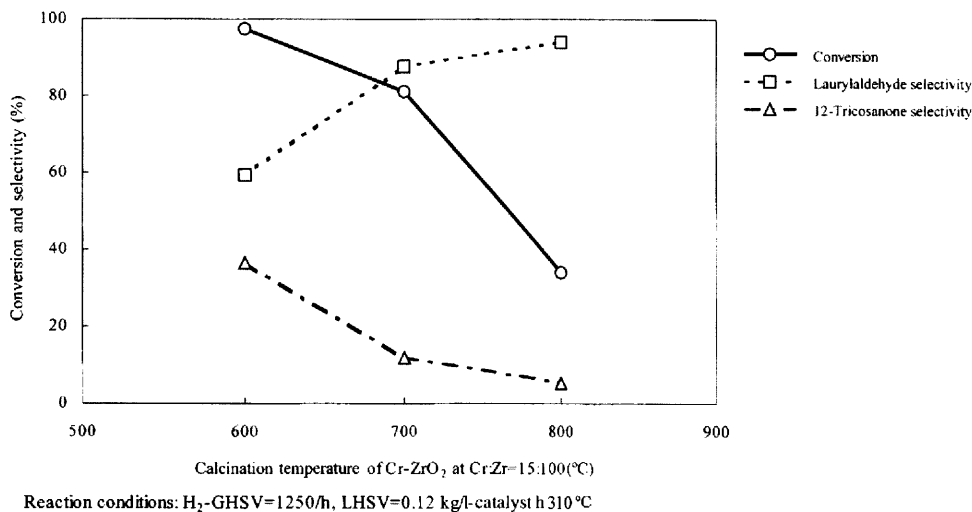


Fig.4.3 Effect of calcination temperature of Cr-ZrO₂ on hydrogenation of lauric acid.

Pestman らは、酢酸からのジエチルケトン化反応において、酢酸の α 水素と触媒表面が強く相互作用したケテン吸着種と隣接するカルボキシレート吸着種との反応によりジエチルケトンが生成する機構を提案している⁸⁾。Cr-ZrO₂ 上でのケトン化反応もケテンを経由する反応で進行していると考えられるが、ケテン中間体の生成を確認していないので詳細は不明である。彼らの機構により解釈すると、Cr-ZrO₂ 触媒では焼成温度が高くなると、ラウリン酸の α 水素と相互作用する触媒表面サイトが減少するものと考えられる。結果として副反応であるケトン化反応が抑制され、アルデヒド選択率が向上したものと解釈できる。

一方、カルボン酸の水素化反応はカルボキシレート吸着種がアルデヒド生成の中間体であると考えられる¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。したがって、脂肪酸のカルボキシレート吸着種のみを形成し、 α 水素との相互作用が少ない触媒表面の設計が出来れば、さらに選択的に反応を進行させることができるものと期待された。

4.3.1.2 Cr₂O₃/担体触媒

Cr₂O₃ の更なる高性能化を目的として、Cr₂O₃ を担体に担持する効果を調べた。

Table 4.2

Hydrogenation of stearic acid over supported Cr₂O₃ catalyst

Catalyst ^{a)}	Temperature (°C)	Conversion(%)	Selectivity (%)	
			stearylaldehyde	C ₃₅ -ketone
Cr ₂ O ₃	330	84.7	95.1	1.2
2wt%Cr ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃	330	47.4	82.9	8.8
5wt%Cr ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃	330	55.1	89.0	4.7
10wt%Cr ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃	330	59.2	89.2	6.8
20wt%Cr ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃	330	65.8	83.3	11.9
20wt%Cr ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	330	31.3	20.3	72.4
20wt%Cr ₂ O ₃ /TiO ₂	330	94.7	23	64.2
20wt%Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	330	47.2	29.6	56.7

Reaction conditions : H₂ GHSV=1250 h⁻¹, LHSV=0.13 kg l-cat.⁻¹h⁻¹

Table 4.3

Hydrogenation of caprylic acid over 10wt%Cr₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst

Catalyst ^{a)}	Pretreatment temperature of Al ₂ O ₃ (°C)	Conversion(%)	Selectivity (%)		SA (m ² /g)	
			caprylaldehyde	C ₁₅ -ketone	Al ₂ O ₃	catalyst
10%Cr ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	none	45.1	36.4	57.4	273	190
	900	34.2	43.9	55	131	117
	980	55.3	78.6	20.5	96	89
	1080	93.3	96.2	2	27.3	25.7
	1200	52.2	95.5	3.9	9.2	9
	1400	41.2	97.6	2	2.2	3.2

Reaction conditions : H₂ GHSV=1250h⁻¹, LHSV=0.12kg/l-cat.h, 370 °C.

a) 3mmφ, calcined at 700 °C.

各種担体に Cr₂O₃ を担持した触媒を調製し、ステアリン酸 (CH₃(CH₂)₁₆COOH) の水素化反応成績を調べた。結果を Table 4.2 に示す。まず α-Al₂O₃ 担体を用いて Cr₂O₃ 担持量の影響を調べた。2wt%担持触媒では、330 °Cにおいて、転化率 47.4%、ステアリルアルデヒドの選択率は 82.9%であり、炭素数 35 のケトン体(C₃₅-ketone) 選択率は 8.8%であった。Cr₂O₃ 担持量を増加すると、活性は徐々に向上し、アルデヒド選択率は、5~10wt%担持量の範囲で最大値を示した。一方、驚くべきことに、γ-Al₂O₃、TiO₂ あるいは SiO₂ に担持触媒では、ケトン体が主に生成し、アルデヒド選択率は 30%以下であった。以上の結果より、担持 Cr₂O₃ 触媒は担体の種類の影

響を強く受けることが分かった。Fisherらは、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 触媒を用いたカプリン酸の水素化で、選択率 90%以上でヘキシルアルデヒドを得ているが¹⁴⁾、今回の10wt% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 触媒を用いたステアリン酸の水素化では、アルデヒド選択率は著しく低い結果であった。

次に、低選択率であった10wt% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒について、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体の処理温度の影響を調べた。ここでは、水素化反応原料として、*n*-カプリル酸を使用した。結果をTable 4.3に示す。

900℃で処理された $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持された Cr_2O_3 触媒の活性は、処理しない場合に比べて活性は低下した。しかし、処理温度が980℃以上の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合、活性は向上し、1080℃焼成で最大値を与えた。加えて、カプリルアルデヒド選択率は1080℃以上で処理した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合95%以上の高い値を示すことがわかった。

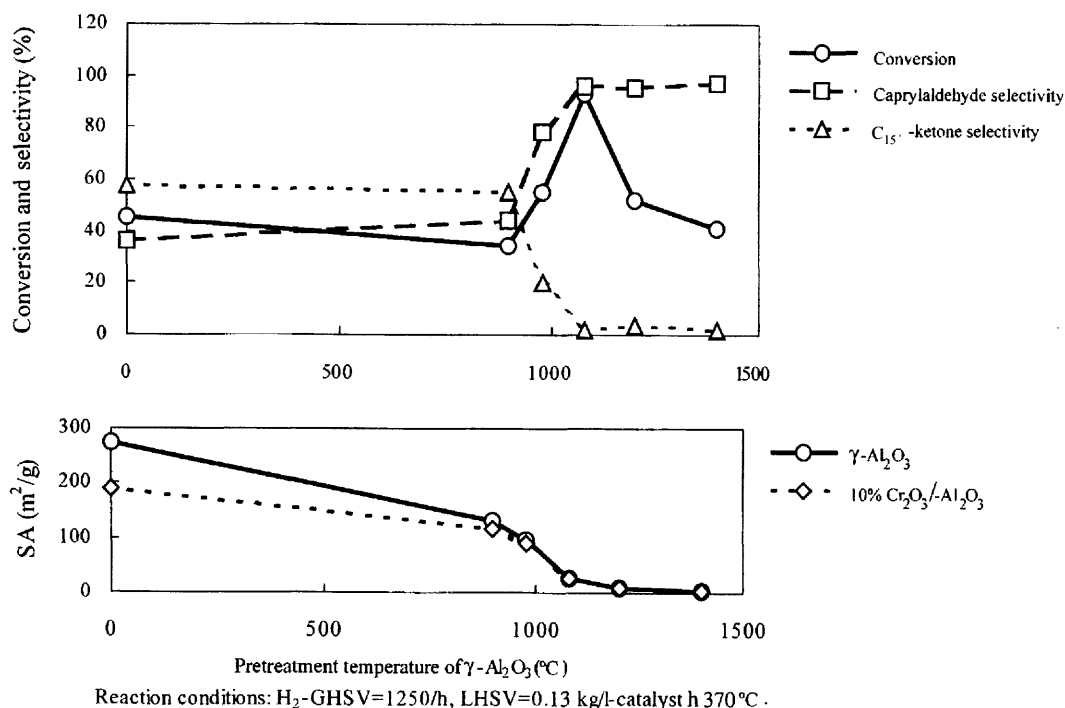


Fig. 4.4 Hydrogenation of caprylic acid over 10wt% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. Effect of pre-treatment temperature of support on the catalytic activity and SA.

γ -Al₂O₃ の比表面積は処理温度が高くなると低下する傾向を示し、1080 °C 焼成では 27.2 m² g⁻¹であった (Fig.4.4)。この γ -Al₂O₃ に Cr₂O₃ を 10wt% 担持した触媒の SA は 25.7 m² g⁻¹ で、担体 SA より若干低い値であった。さらに、粉末 X 線回折により、1080°C で前処理した γ -Al₂O₃ には、 α -、 δ -および θ -Al₂O₃ 相が混在していることが判った。

一方、市販の α -Al₂O₃ 担体に担持した 10wt%Cr₂O₃/ α -Al₂O₃ 触媒の SA は 9.7 m² g⁻¹ であり、触媒性能としては転化率 92.8%、アルデヒド選択率 97.8%で、1080 °C 処理 γ -Al₂O₃ 担体とほぼ同等の水素化活性を示した。以上の結果から、Al₂O₃ 担体の結晶形態が水素化活性に及ぼす影響は小さく、むしろ表面特性が重要であることが示唆された。

10wt%Cr₂O₃/Al₂O₃ 触媒と担体それ自身が示す活性の比較を Table 4.4 に示す。 γ -Al₂O₃ を単独で触媒として用いた場合、ケトン化活性は高く、炭素数 15 のケトン (C₁₅-ketone) 選択率は 88%であった。 γ -Al₂O₃ に 10wt%Cr₂O₃ を担持した触媒では、C₁₅-ketone 選択率は低下するものの、アルデヒド選択率はあまり向上せず、36%に止まっている。一方、 α -Al₂O₃ は γ -Al₂O₃ に比較するとケトン化活性は低いことがわかった。 α -Al₂O₃ 担体の場合、ケトン化能が低いこともさることながら、SA も低いことが Cr₂O₃ が担体をおおう上で好都合であったものと推測される。Cr₂O₃ が担体をおおうことで、 α -Al₂O₃ による副反応を抑制し、本来 Cr₂O₃ が有する触媒特性である高いアルデヒド選択性を引き出しているものと思われる。

Table 4.4

Hydrogenation of caprylic acid over Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ catalyst and Al ₂ O ₃ supports				
Catalyst	Temperature (°C)	Conversion(%)	Selectivity (%)	
			caprylaldehyde	C ₁₅ -ketone
10%Cr ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ ^{a)}	370	45.1	36.2	57.4
γ -Al ₂ O ₃ ^{a)}	370	59.3	2.8	88.3
	380	97.4	2.2	94.9
10%Cr ₂ O ₃ / α -Al ₂ O ₃ ^{b)}	380	96.4	95.7	1.9
α -Al ₂ O ₃ ^{b)}	380	13.9	24.7	75.3

Reaction conditions : H₂ GHSV=1250 h⁻¹, LHSV=0.11 kg l-cat.⁻¹h⁻¹.

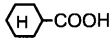
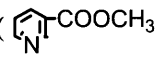
Table 4.5
Hydrogenation of various carboxylic acids over 10wt%Cr₂O₃/α-Al₂O₃ catalyst^{a)}

Carboxylic acids	Temperature (°C)	Conversion(%)	Selectivity (%) of aldehyde
Caprylic acid	380	96.4	95.7
Cyclohexane carboxylic acid	400	94.5	97.9
Pivalic acid	410	97.9	97.9
Benzoic acid	410	77.8	98.4
Methyl nicotinate	410	59.4	85.0

Reaction conditions : H₂ GHSV=1250 h⁻¹, LHSV=0.11 kg l-cat.⁻¹h⁻¹.

4.3.2 各種カルボン酸の水素化反応

10wt%Cr₂O₃/α-Al₂O₃触媒による、各種カルボン酸の水素化反応を実施した。結果を Table 4.5 に示す。

安息香酸、ピバリン酸 ((CH₃)₃COOH) 及びシクロヘキサンカルボン酸 () の水素化反応において、10wt%Cr₂O₃/α-Al₂O₃ 触媒は、95%以上のアルデヒド選択率を示した。また、ニコチン酸メチル () の水素化反応では若干選択率は低いものの、ニコチンアルデヒド選択率 85.0%を示した。以上の結果より、10wt%Cr₂O₃/α-Al₂O₃ 触媒はアルデヒド製造触媒として汎用性が高いことが確認された。

4.4 結論

Cr-ZrO₂ および Cr₂O₃/担体触媒を用い、飽和脂肪族カルボン酸のアルデヒドへの水素化反応を検討した。ZrO₂は脂肪酸の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、水素化活性が増大し、Cr:Zr=15:100 原子比において、水素化活性は最大値を示した。また、Cr:Zr=15:100 組成付近で比表面積は最大値を示した。

Cr₂O₃/担体系触媒において、γ-Al₂O₃、SiO₂ や TiO₂ 担持触媒ではアルデヒド選択率が著しく低いが、α-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た。γ-Al₂O₃ 担体系では、γ-Al₂O₃ 担体を Cr₂O₃ 担持前に 1080 °C 以上で処理することにより、90%以上のアルデヒド選択率が得られることがわかった。また、担体の比較検討により、ケトン化能の低い担体の使用が好ましいことがわかった。

10wt%Cr₂O₃/α-Al₂O₃触媒は、安息香酸やニコチン酸メチルなどに対しても、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。

【文献】

- 1) A. L. Miller, N. C. Cook and F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 2732.
- 2) K. S. Khim and M. A. Barteau, *J. Catal.*, **125** (1990) 353.
- 3) R. Swaminathan and J. C. Kuriacose, *J. Catal.*, **16** (1970) 357.
- 4) E.R. Squibb, *J. Am. Chem. Soc.*, **17** (1895) 187.
- 5) E. Bamberger, *Berichte*, **43** (1910) 3517.
- 6) O. Neunhoeffer and P. Paschke, *Berichte*, **72** (1939) 919.
- 7) F. González, G. Munuera and J. A. Prieto, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1978**, 1517.
- 8) R. Pestman, R. M. Koster, J. A. Z. Pieterse and V. Ponec, *J. Catal.*, **168**, (1997) 255.
- 9) E. J. Grootendorst, R. Pestman, R. M. Koster and V. Ponec, *J. Catal.*, **148** (1994) 261.
- 10) R. Pestman, R. M. Koster, J. A. Z. Pieterse and V. Ponec, *J. Catal.*, **168** (1997) 255.
- 11) D. C. Hargis, USP 4,950,799 (1990).
- 12) W. Sheurr, R. Fisher, J. Wulff-Döring and M. Hesse, EP 716,070 (1995).
- 13) R. Fisher, S. Liang, E. Schwab, H. Sterzel and J. Wulff-Doering, DEP 197,9381 (1997).
- 14) R.-M. Ferrero, EP 539,274 (1992).
- 15) 横山壽治, 日化協月報, **4** (1997) 14
- 16) J. Kondo, N. Ding, K. Maruya, K. Domen, T. Yokoyama, N. Fujita, T. Maki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66** (1993) 3085.
- 17) N. Ding, J. Kondo, K. Maruya, L. Domen, T. Yokoyama, N. Fujita T. Maki, *Catal. Lett.*, **17** (1993) 309.
- 18) S. T. King and E. J. Strojny, *J. Catal.*, **76** (1982) 274.

第5章 高純度 Cr_2O_3 触媒による不飽和脂肪族カルボン酸の水素化反応

5.1 緒言

高級香料の原料として需要のある不飽和アルデヒドの 10-ウンデセニルアルデヒド (10-UDEH) は、従来、10-ウンデシレン酸 (10-UDEA) を Na 還元でアルコールにした後、脱水素することにより製造されていた。この方法の欠点は、2段階の反応であること、等量以上の試薬を必要とするために廃棄物量が多いこと、および収率が低いことであり、この方法に代わる直接的な製造法の開発が望まれていた。

カルボン酸の直接水素化法は望ましい方法であるが、前章で述べた Cr-ZrO_2 や 10wt% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を本反応に適用すると、アルデヒドは生成するものの、 $\text{C}=\text{C}$ 結合の異性化反応が進行するため、目的のアルデヒドが得られない。不飽和カルボン酸 10-UDEA の水素化による 10-UDEH の製造を可能にするには、 $\text{C}=\text{C}$ 結合の水素化や内部 $\text{C}=\text{C}$ 結合への異性化反応を起こさせない必要があり、不飽和カルボン酸向けの高選択性水素化触媒の開発が不可欠であった。そこで、不飽和脂肪酸向けの水素化触媒が開発できれば、それを使用するプロセスは飽和脂肪酸の水素化にも適用可能な守備範囲の広いものになりうると考え、水素化触媒の基礎探索を行うことから開始した。最終的に高純度 Cr_2O_3 が工業的な使用に値する性能を有することを突き止めた。高純度 Cr_2O_3 触媒を用いる工業技術を確立し、1996 年よりラウリルアルデヒド、10-UDEH の本格生産を開始した¹⁾。

本章では不飽和脂肪酸の水素化用触媒として、 Cr_2O_3 の純度に関する最適化を行うとともに、酸塩基特性と選択性との関係を考察した。FT-IR を用いて Cr_2O_3 触媒上のカルボン酸の吸着形態も調べた。また、各種カルボン酸水素化反応における高純度 Cr_2O_3 触媒の適用範囲を調べた。さらに、高純度 Cr_2O_3 の工業触媒化検討、およびプロセス化検討の概略を述べた。

5.2 実験

5.2.1 触媒調製

Cr_2O_3 は、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を NH_4OH で加水分解後、焼成することによ

り調製した。触媒は空気流通下 700 °C で 3 時間焼成後、0.8 から 1.7 mm に整粒して水素化反応に供した。

5.2.2 触媒性能試験

カルボン酸の水素化反応は、2.2.2 で述べた常圧固定床流通反応装置を用いた⁵⁾。触媒量 7 ml、 H_2 -GHSV=1250 h⁻¹、反応基質 LHSV=0.13 kg l-cat.⁻¹h⁻¹を水素化反応の標準条件とした。水素化生成物は GLC、未反応カルボン酸は NaOH 水溶液を用いた中和滴定により分析した。反応原料には、10-ウンデシレン酸(10-UDEA)、デカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、9-オクタデセン酸、およびシクロヘキサンカルボン酸を用いた。

5.2.3 吸着種の測定

酸化物触媒上の表面吸着種の測定は、FT-IR 分光計 (Nicolet, System 800) で解析した。3.2.2 に記載されている方法に準じた。

5.2.4 酸塩基特性の解析

NH_3 -および CO_2 -TPD を用いて触媒の酸塩基特性を解析した。触媒を He 気流中 600 °C で熱処理後、5% H_2 /Ar ガスを用い 600 °C で還元処理した。100 °C で NH_3 または CO_2 ガスを吸着させた後、10 °C min⁻¹ の速度で昇温し、TPD プロファイルを測定した。脱離成分の検出には TCD を用いた。

5.3 結果と考察

5.3.1 触媒探索

末端不飽和結合を有する脂肪族カルボン酸の選択的水素化反応に適用可能な触媒を開発するため、10-UDEA の水素化反応をモデル反応に選び、触媒探索を実施した。Table 5.1 に各種酸化物触媒の反応成績を示す。

10-UDEA の水素化反応においては、ケトン化以外にも、C=C 結合の移行反応や水添反応が併発するため、生成物は複雑である。Cr-ZrO₂ 触媒を用いた水素化反応における副生成物の反応ルートを Scheme 5.1 にまとめた。

γ -Al₂O₃ は著しく低活性であった。未修飾の ZrO₂ 触媒を用いた場合はケトン体

が主生成物として得られた。Cr-ZrO₂ 触媒では、不飽和アルデヒド選択率は 80%程度であるが、二重結合の移行反応が進行するため、目的とする 10-UDEH の選択率

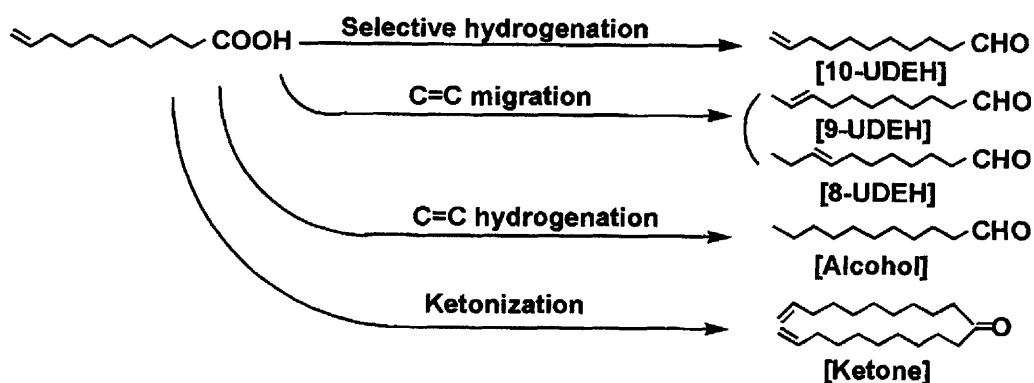
Table 5.1 Hydrogenation of 10-UDEA over various metal oxide catalysts.

(Reaction conditions: H₂ GHSV=1250 h⁻¹, 10-UDEA/H₂=2/98 vol-%, 1 atm.)

Catalyst	Temperature (°C)	Conversion of acid (%)	Selectivity (%)		10-UDEH /Total-UDEH
			Total-UDEH	Ketone	
Cr ₂ O ₃ ^a	370	74	98	1	0.96
Cr ₂ O ₃ ^b	370	32	43	55	0.87
Cr/ZrO ₂	330	87	83	16	0.38
ZrO ₂	330	97	10	79	-
γ-Al ₂ O ₃	330	8	3	96	-

a) high purity Cr₂O₃, b) Cr₂O₃ including 1.4% of alkaline and alkaline earth metals as impurities.

c) not analyzed.



Scheme 5.1 Hydrogenation of 10-UDEA

は低い値となった。酸化物触媒の中では、Cr₂O₃が活性は低いものの高い 10-UDEH 選択率を示すことがわかった。γ-Al₂O₃や ZrO₂ではケトン化反応が進行するため、アルデヒド選択率は極めて低い。

5.3.2 Cr₂O₃ 中の不純物の影響

次に Cr₂O₃の活性向上と 10-UDEH 選択性の更なる向上を目的とし、Cr₂O₃の触媒特性を支配する要因を調べた。Cr₂O₃が不純物として含むアルカリやアルカリ土

類の影響を調べた。Fig.5.1 に 10-UDEA 水素化における塩基性物質であるアルカリ金属とアルカリ土類金属の不純物含有量の影響を示す。Cr₂O₃ が含むアルカリやアルカリ土類の不純物量が増大するにしたがい、ケトン化反応によるケトン体生成の割合が増大し、不飽和アルデヒド選択率が大幅に低下することがわかった。また、それらの不純物量増大にともない活性も低下する傾向が見られた。以上の結果より、活性および選択性の面から、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の不純物量の極めて少ない、高純度 Cr₂O₃ が好ましいことがわかった。

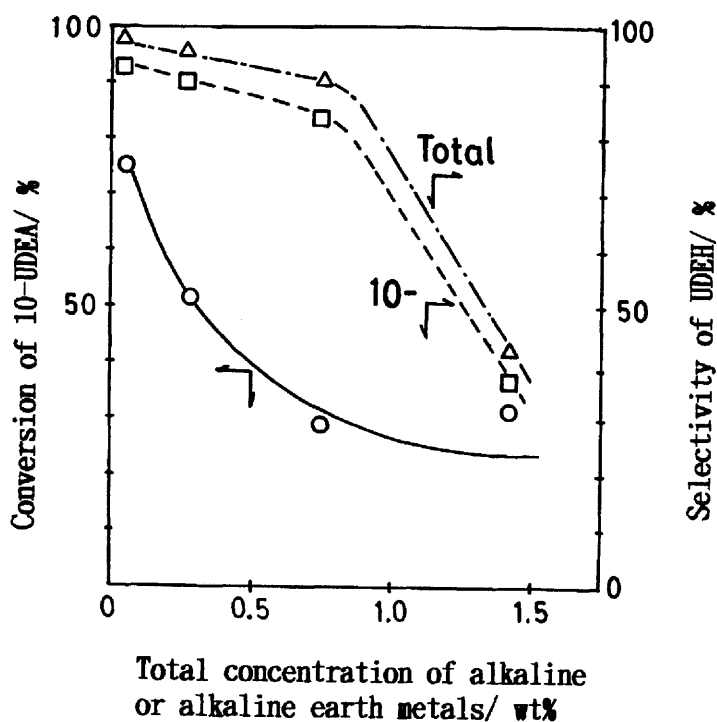


Fig.5.1 Dependence of catalytic activity and selectivity on impurities concentration of the Cr₂O₃. Reaction conditions: H₂ GHSV=1250 h⁻¹, LHSV=0.18 kg l-cat.⁻¹h⁻¹, 370 °C.

また、Cr₂O₃ 触媒を用いた 10-UDEA の水素化反応において、水素圧を常圧から 0.3 MPa に増加した場合、転化率の高い条件でも、高 10-UDEH 選択率を示すことがわかった。これは、水素圧力の増加による反応促進効果が、C=C 結合移行反応よりカルボン酸の水素化において大きいことを示している。

5.3.3 NH₃-および CO₂-TPD

次に、触媒の反応成績と表面酸塩基特性の関係を調べるため、NH₃-および CO₂-TPD を測定した。結果を Fig. 5.2 示す。他の酸化物触媒に比較し、高純度 Cr₂O₃ 触媒は強い酸点を有さないことがわかる。また少量の酸点は存在するものの、塩基点を殆ど有さないことが確認された。アルカリ含有 Cr₂O₃ 触媒の TPD プロファイルより、アルカリ成分が含まれると酸点が被毒される一方で、強塩基点が発現することがわかった。反応成績との対応から触媒表面上の塩基点がケトン化反応を促進していると考えられる。高純度 Cr₂O₃ 触媒で C=C 結合移行反応が進行しない理由については、今のところ十分な知見は得られていないが、高純度 Cr₂O₃ の表面と C=C 結合の相互作用は何らかの理由により抑制されていると考えられる。おそらく、Cr₂O₃ の Lewis 酸点の特性によるものであろう。

選択的に水素化反応を進行させるためには Cr₂O₃ 上の表面の酸点の均一性が重要と推察される。また、最近の研究により、Cr₂O₃ 結晶構造の均一性が、触媒活性を支配していることが明らかになりつつある⁸⁾。

一方高純度 Cr₂O₃ 上の表面特性はアルカリ等の不純物により影響を受けることがわかったが、これは一般的にアルカリ不純物等を含む市販の Cr₂O₃ が本反応に低活性である理由のひとつと考えられる。

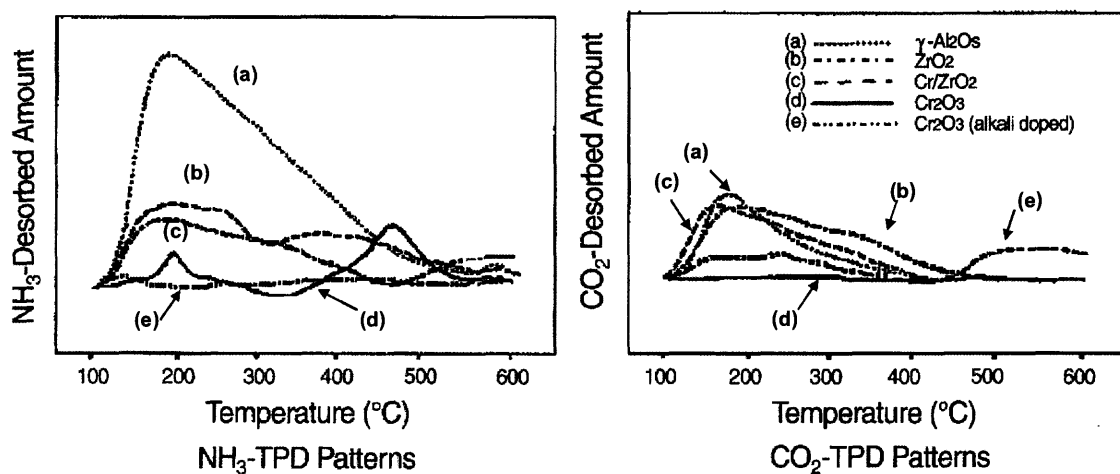


Fig. 5.2 NH₃-TPD and CO₂-TPD profiles of metal oxides.

5.3.4 表面吸着種測定

10-UDEA 水素化反応後の触媒上の吸着種を、FT-IR を用いて測定した。結果を Fig.5.3 と Table 5.2 に示す。すべての触媒において、カルボキシレート吸着種による 1524 cm^{-1} (OCO a-str) 、および 1424 cm^{-1} (OCO s-str.) の吸収が観測された²⁻⁶⁾。第3章で述べたように、芳香族カルボン酸の水素化反応において、カルボキシレート吸着種はアルデヒド生成反応の中間体と推定された。10-UDEA の水素化においても同様にカルボキシレート吸着種の存在が確認されたことから、不飽和カルボン酸の水素化反応においても、同様の機構で水素化反応が進行していると推論される (Scheme 5.2)。

Na カチオンと対をなすカルボキシレートイオンの IR 吸収は 1560 cm^{-1} 程度の高波数側に観察されることが知られている。また、本研究において酸点を有する γ - Al_2O_3 上のカルボキシレート吸着種は最も高い波数に吸収を与えた。興味深いことに、 Cr_2O_3 触媒上のカルボキシレート吸着種の伸縮振動は、他の触媒のそれと比較して最も低い波数に現われた。このことは、カルボキシレート吸着種と Cr_2O_3 触媒との相互作用は、他の触媒に比較して弱いことを意味する。この理由について詳細は不明であるが、 Cr_2O_3 表面の Lewis 酸点の特性の他、カルボキシレート吸着種-金属間のイオン性等が関連している可能性が高い。

アルカリ成分含有 Cr_2O_3 の CO_2 -TPD 測定により、塩基点がケトン化活性を有することを示している。アルカリ含有 Cr_2O_3 触媒上のカルボキシレート吸着種の OCO 伸縮振動は、 $\text{Na}^+(\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{COO}^-)$ と同様な吸収 (1560 cm^{-1}) を示すことから、10-UDEA はアルカリ近傍にカルボキシレート吸着種として吸着していると考えられる。アルカリ金属やアルカリ土類金属は Cr_2O_3 の酸点を被毒して、かつケトン化活性を有する塩基点を生成していると推定される。

一方、ケトン化能の高い Cr-ZrO_2 、 ZrO_2 やアルカリ不純物含有 Cr_2O_3 触媒上には、ケトンに帰属される吸収 (1715 cm^{-1} , C=O str) が観察された。測定前に反応後触媒を加熱処理しているにもかかわらずこれが観察された理由は、本反応で副生するケトン体が高沸点化合物であるためと考えられる。

5.3.5 各種カルボン酸の水素化反応

高純度 Cr_2O_3 は 10-UDEA の水素化反応において良好な性能を示したので、この

Table 5.2

The FT-IR Spectroscopy of Adsorbed 10-UDEA on Oxides after Hydrogenation

	Stretching Frequency(cm^{-1})		
	Ketone peak	Carboxylate ν_{as}	Carboxylate ν_{cs}
Cr_2O_3	-	1530	1420
Cr_2O_3 alkali	+++	1560	1440
Cr/ZrO_2	+	1540	1455
ZrO_2	++	1540	1455
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	1570	1460

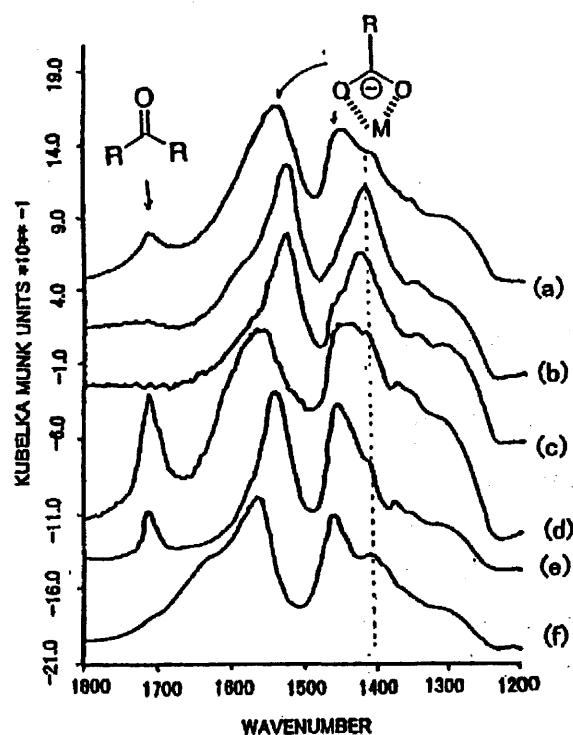
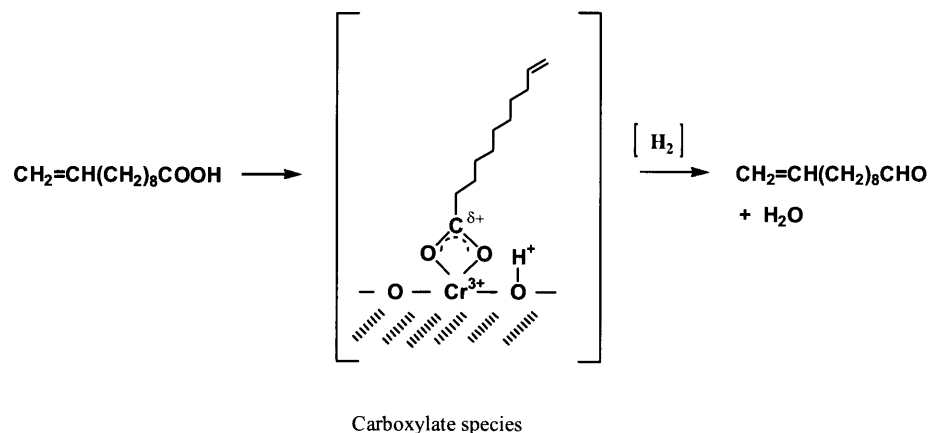


Fig.5.4 FT-IR spectra of the adsorbed species on metal oxide surfaces.

Reactant and oxides are as follows: (a) UDEA-Cr-ZrO₂,
 (b) UDEA-Cr₂O₃, (c) Lauric acid-Cr₂O₃, (d) UDEA-Cr₂O₃
 (alkali doped), (e) UDEA-ZrO₂, (f) UDEA- γ -Al₂O₃.



Scheme 5.2 Hydrogenation of UDEA over Cr_2O_3 catalyst.

Table 5.3

Hydrogenation of various carboxylic acids over Cr_2O_3 catalyst^{a)}.

Carboxylic acids	Temp. (°C)	Conversion (%)	Selectivity to aldehydes (%)
Decanoic acid	350	91	97
Dodecanoic acid	350	97	96
Octadecanoic acid	350	98	93
9-Octadecenoic acid	350	96	97
Cyclohexanecarboxylic acid	370	92	98

a) H_2 -GHSV=1250hr⁻¹, acid/ H_2 =2/98%.

触媒を各種カルボン酸の水素化反応に適用した。結果を Table5.3 に示す。飽和脂肪族カルボン酸の水素化反応に対しては、10-UDEA の場合より高い選択率を示した。9-オクタデセン酸の水素化では、高選択率で 9-オクタデセナルが得られた。以上の結果より高純度 Cr_2O_3 触媒は、 ZrO_2 や Cr-ZrO_2 触媒とは異なり、 $\text{C}=\text{C}$ 結合の異性化やケトン化反応による副生成物を与えない、アルデヒド選択性の極めて高い触媒であることが明らかになった。

5.3.6 工業触媒化検討

ラボで開発した基本触媒を基に、触媒原料の選定、工業触媒調製法、触媒成形法

に関する検討を実施した。 Cr_2O_3 の製造にあたっては、アルカリ金属やアルカリ土類金属、あるいは塩素イオンなどの不純物が活性に与える影響が大きいため、原料選定および不純物含有量には最新の注意を払った。クロム原料から Cr_2O_3 を得る工程では、焼成操作による再現が取れず、所望の性能が得られないことが生じたため、綿密なスケールアップ検討を実施した。 Cr_2O_3 の結晶化温度領域をコントロールすることにより⁸⁾、ラボ性能を上回る性能を有する Cr_2O_3 を得ることができた。

次に、Cr-ZrO₂ 触媒を参考に成形検討を実施した。成形助剤に関する詳細な検討を行い、最終焼成工程で燃焼除去可能な複数の有機バインダーの組み合わせを選定した。最終的に活性および機械的強度とも満足する工業触媒製造技術を完成させた。

5.3.6 プロセス化検討

芳香族アルデヒド製造プロセスを参考に、最適条件、触媒寿命、製品品質、スケールアップデータの収集に関する基礎検討を行った後、ベンチスケール装置を用いて確認試験を行った。

飽和脂肪酸の水素化反応に関しては、比較的容易に工業化が可能であったが、不飽和脂肪酸の水素化反応においては、反応器壁等で C=C 結合の移行反応が進行することが分かり、反応条件の選定、原料供給方法や温度制御に関して、詳細な検討を加えた。本技術は、1996年に脂肪族アルデヒド製造プロセスとして完成した。

5.4 結論

適用範囲の広いカルボン酸水素化触媒を開発するため、不飽和脂肪酸である 10-UDEA を原料に選び、選択水素化触媒の探索を行った。結果として、高純度 Cr_2O_3 が高いアルデヒド選択性を示すことを見出した。 Cr_2O_3 中のアルカリ金属やアルカリ土類金属酸化物不純物は、 Cr_2O_3 上に強塩基点を発現させてケトン化反応を促進した。一方、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。反応後の触媒表面にはカルボキシレート種が確認されたことから、芳香族カルボン酸の水素化反応と同様に、カルボキシレート吸着種が反応中間体として考えられた。高純度 Cr_2O_3 は、10-UDEA 以外の各種の脂肪族、芳香族カルボン酸の水素化反応に対しても高選択性を示すことがわかった。

ラボ触媒を基に工業触媒化検討およびプロセス化検討を行ない、高純度 Cr_2O_3 触媒を用いる新しいプロセスを完成させた。芳香族カルボン酸の水素化と同様に、脂肪族カルボン酸の水素化においても高収率で対応するアルデヒドが得られる。また、本プロセスは従来法と比較して、廃棄物が極めて少なく、高純度 Cr_2O_3 触媒の適応範囲が広いことから多品目のアルデヒド生産が可能である特徴を有する。

【文献】

- 1) 横山壽治, 日化協月報, **4**, (1997) 14.
- 2) J. Kondo, N. Ding, K. Maruya, K. Domen, T. Yokoyama, N. Fujita and T. Maki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66** (1993) 3085.
- 3) N. Ding, J. Kondo, K. Maruya, K. Domen, T. Yokoyama, N. Fujita and T. Maki, *Catal. Lett.*, **17** (1993) 309.
- 4) S. T. King and E. J. Strojny, *J. Catal.*, **76** (1982) 274.
- 5) R. P. Groff, *J. Catal.*, **79**, (1983) 259.
- 6) A. E. T. Kuipor, J. Medema and J. J. G. M. von Bokhoven, *J. Catal.*, **29** (1973) 40.
- 7) R. J. Leller, *The Sigma Library of FT-IR Spectra*, Vol.1 Ed.1 (1986) p 1477.
- 8) 清野健一, 横山寿治, 勝村尚子, 日特開 2000-24497 (2000).

第6章 修飾 ZrO₂ 触媒による二塩基酸ジエステル類の水素化反応

6.1 緒言

近年、ジアルデヒド類は情報電子材料用原料として製品価値が増しつつある。例えば、テレフタルアルデヒドは写真構成層のハロゲン化銀現像成分¹⁾や、記録材料としての機能性有機材料²⁾などの用途があり、従来より *p*-キシレンのハロゲン化法により製造されてきた³⁾。

カルボン酸の水素化触媒として、前章までに述べた Cr-ZrO₂ 触媒や高純度 Cr₂O₃ 触媒を含む種々の触媒系を提案したが、二塩基酸（ジカルボン酸）やそのエステルの水素化反応については殆ど調べられていない。本章では、ZrO₂ および Cr-ZrO₂ 触媒上を用い、芳香族、脂環族および脂肪族二塩基酸エステルの水素化反応を検討した。芳香族反応基質として、*o*-、*m*-、および *p*-フタル酸ジメチル (*o*-、*m*-、*p*-PDM) を選び、水素化反応における置換基位置の影響を調べた。脂環族反応基質としては、*p*-PDM の核水素化体にあたる 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルを選び、ベンゼン環とシクロヘキサン環の水素化反応における反応性の違いを検討した。さらに、脂肪族直鎖ジカルボン酸類の反応基質として、グルタル酸ジメチルおよびアジピン酸ジメチルを選び水素化反応を行なった。また、触媒探索として、ZrO₂ を基本成分に選び、Cr、Pb、In や Zn による修飾を行い、焼成温度の影響や組成に関する検討を行なった。

6.2 実験

6.2.1 触媒

ZrO₂ は ZrOCl₂ を NH₄OH で加水分解して ZrO(OH)₂ を得た後、焼成することにより調製した。ZrO₂ の修飾は、金属の硝酸塩を ZrOCl₂ に含浸する方法で行った。ZnO は、Zn(NO₃)₂ · 6H₂O を加水分解後、焼成することにより調製した。CeO₂ は市販の Ce(OH)₄ の焼成により調製した。これらの触媒は空気流通下、600 °C で3時間焼成後、水素化反応に供した。

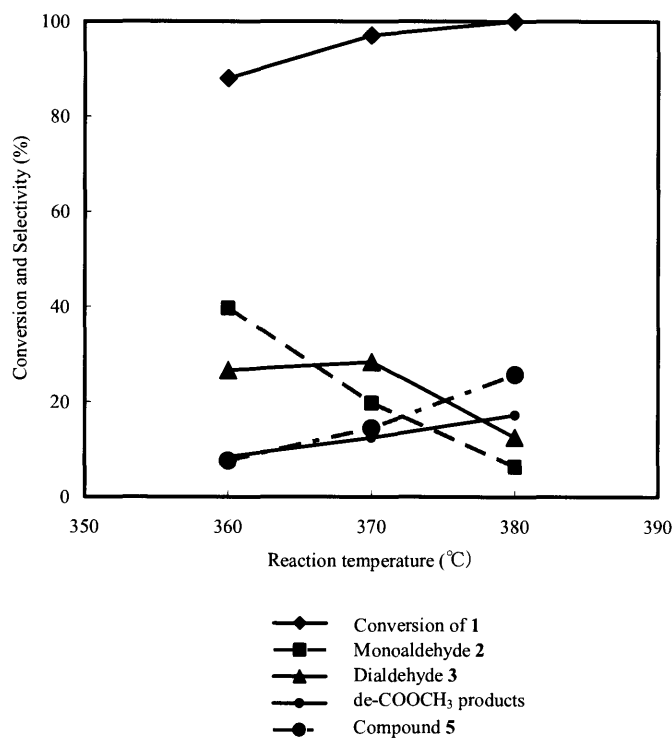
6.2.2 水素化反応

Table 6.1

Hydrogenation of aromatic carboxylic di- and monoesters over ZrO₂ and Cr-ZrO₂ catalysts. ^{a)}

Substrate	Catalyst	Temperature (°C)	Conversion (%)	Selectivity (%) ^{b)}			
				monoaldehyde	dialdehyde	de-COOCH ₃	phthalide
<chem>COC(=O)c1ccc(C(=O)OC)cc1</chem>	ZrO ₂	350	21.6	83.0	13.6	3.4	-
		370	38.5	78.7	13.2	8.1	-
	Cr-ZrO ₂	350	48.6	68.2	14.4	3.7	-
<chem>COC(=O)c1ccc(C(=O)OC)cc1</chem>	Cr-ZrO ₂	350	18.4	49.6	6.0	16.7	-
<chem>COC(=O)c1ccccc1C(=O)OC</chem>	ZrO ₂	370	50.5	0	0	33.9	55.1
	Cr-ZrO ₂	350	28.7	0	0	23.0	10.0
<chem>COC(=O)c1ccc(C=O)cc1</chem>	ZrO ₂	350	18.1	-	62.5	18.0	-
		370	32.1	-	55.6	25.6	-
	Cr-ZrO ₂	350	42.9	-	61.7	15.8	-

a) Reaction conditions : H₂-GHSV = 1250 h⁻¹, LHSV = 0.22 g·ml-cat.⁻¹·h⁻¹, catalyst volume = 5.0 ml. Calcination temperature : 600 °C.



Reaction conditions : H₂-GHSV=625 h⁻¹, LHSV=0.10Kg/L-cat.h.

Fig.6.1 Temperature dependence of *p*-PDM hydrogenation over Cr-ZrO₂.

ZrO₂ 触媒は反応温度 350 °C において、原料転化率 21.6%、モノアルデヒド (*p*-PMM) 選択率 83.0%、ジアルデヒド TPDH 選択率 13.6%と、高いアルデヒド選択


率を示した。一方、Cr で修飾した Cr-ZrO₂ では水素化活性は向上するもののアルデヒド体への選択率は若干低下した。また、Cr-ZrO₂ では水素化分解生成物の 5 が増加することが確認された。

Fig.6.1 に *p*-PDM の水素化反応における反応温度の影響を示す。なお、反応条件として Table 6.1 の条件に対し、触媒量を 2 倍に増やして水素化反応を行なった。その結果 *p*-PDM 転化率は高くなり、分解物や高沸化合物の副生成量が増加した。反応温度上昇により、転化率は上昇しモノアルデヒド選択率は低下した。ジアルデヒド選択率は 370 °C 付近で最大となり、それ以上の反応温度では低下する傾向を示した。この結果より、ジアルデヒドから脱カルボニル化物への反応ルートの存在が示唆された。また、脱カルボメトキシ化物や水素化分解反応物への選択率は反応温度が上昇するにつれ増加した。

次に、反応中間体として考えられるモノアルデヒド体の *p*-PMM(2) に対して、同様の条件で水素化反応を実施した。結果を Table 6.1 に示す。*p*-PMM の水素化反応ではジアルデヒドの TPDH(3) が選択率 60% 程度で得られることがわかった。主な副生物は *p*-PDM の水素化反応と同様、脱カルボメトキシ化生成物 (6) および水素化分解生成物(5)であった。これらの結果は、*p*-PDM の水素化反応において、モノアルデヒド体がジアルデヒド体への中間体であることを強く支持する。水素化は 2 つのエステル部分の逐次水素化で進行していることが示唆された。

6.3.2 *m*-PDM および *o*-PDM の水素化反応

置換基の位置の影響を明らかにするため、メタおよびオルトフタル酸ジメチル (*m*-PDM、*o*-PDM) の水素化を試みた。結果を Table 6.1 に示す。

m-PDM の水素化反応では、対応するモノアルデヒドおよびジアルデヒドは生成するが、*p*-PDM の水素化に比較してアルデヒド選択率は低く、脱カルボメトキシ化生成物選択率が高い傾向を示した。一方、*o*-PDM の水素化では脱カルボメトキシ化生成物およびフタリド () の生成が主で、アルデヒドの生成は認められなかった。

(注)

この *o*-PDM と *p*-PDM、*m*-PDM の反応性の差を説明するために、異性体のカル

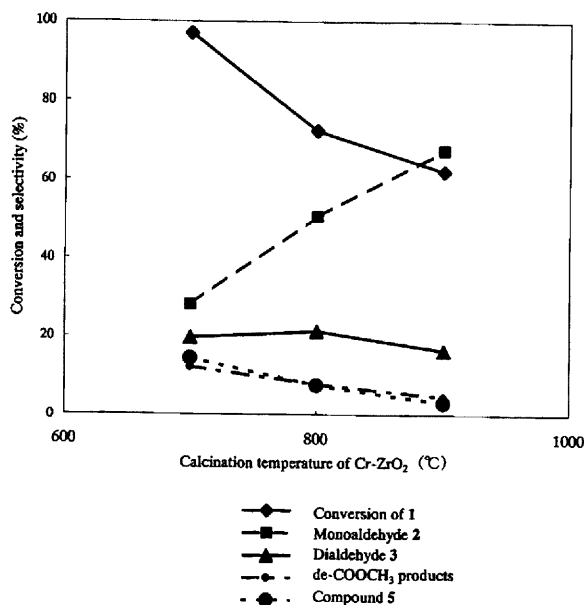
ポキシル基の分極程度をあらわす pK_a 値や Hammett の σ 値を用い、反応性との関係を調べたが、相関性を見出すことは出来なかった (例えば、*p*-PDM では $pK_{a1} = 3.54$, $pK_{a2} = 4.46$, Hammett's sigma value = 0.45 であり, *m*-PDM では $pK_{a1} = 3.70$, $pK_{a2} = 4.60$, sigma value = 0.37 である)。

フタル酸ジメチル異性体の反応性が置換基位置によって異なる理由をテレフタル酸のモノエステル化の例を参考として以下のように考察した。Al₂O₃ 触媒を用いたテレフタル酸のモノエステル化は、Al₂O₃ 表面上のモノカルボキシレート吸着種を経由して進行することが知られている⁴⁾。しかし2つのカルボキシル基が隣接している *o*-体では、一つがカルボキシレートとして触媒表面に吸着すると、もう一つも吸着してしまうため、触媒上に強く結合してそれ以上反応が進行しないことが知られている。PDM の水素化反応が、第3章で述べた安息香酸の水素化と同様にカルボキシレート吸着種⁵⁾を経由して進行すると仮定すれば、カルボメトキシ基が隣接している *o*-PDM の場合、触媒表面上に2個のエステル基が同時に吸着し触媒表面との相互作用が強くなる結果、水素化反応が進行しにくくなっていることが推論される。

6.3.3 脂環式、脂肪族二塩基酸ジエステルの水素化

芳香族二塩基酸ジエステルとの反応性を比較するため、脂環式、脂肪族鎖状ジエステル類の水素化を試みた。Table 6. 2 に Cr-ZrO₂ を用いた水素化反応の結果を示す。*p*-PDM の核水素化体である1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルの水素化反応では、対応するモノおよびジアルデヒドが生成することが確認された。水素化活性、生成物分布は *p*-PDM の場合とほぼ同等であり、反応は *p*-PDM の水素化反応と同様な機構で進行しているものと推定される。

一方、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ジエステルでは対応するアルデヒドの生成は殆ど認められず、分解物や高沸物の生成が確認された。カルボキシル基に隣接する α 炭素に2つの水素を有するカルボン酸あるいはエステルの水素化に ZrO₂ 触媒を適用すると脱炭酸縮合によるケトンを生成しやすい。これと同様、脂肪族二塩基酸ジエステルの場合は分子間脱炭酸反応が進行していると結論される。



Reaction conditions: H_2 -GHSV = 625 h⁻¹, LHSV = 0.10 kg · l⁻¹ · h⁻¹, 370°C.

Fig.6.2 Effect of calcination temperature of Cr-ZrO₂ on *p*-PDM hydrogenation.

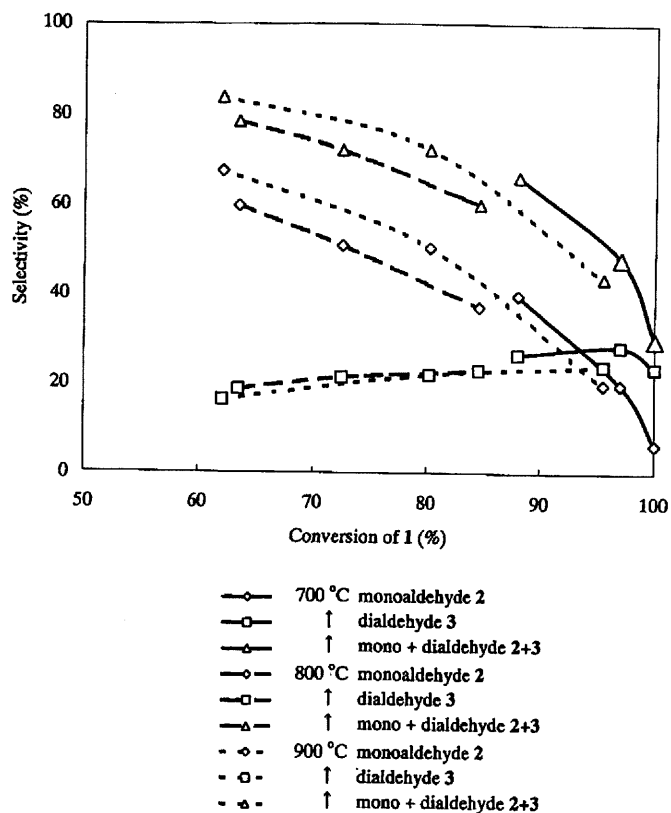
6.3.4 ZrO₂の改良検討

6.3.4.1 Cr-ZrO₂の焼成温度の影響

Fig. 6.2 に *p*-PDM 水素化反応における Cr-ZrO₂ の焼成温度の影響を示す。焼成温度が高くなると活性は低下し、モノアルデヒド選択率が向上した。しかし、ジアルデヒド選択率には大きな変化は認められなかった。Fig.6.3 に転化率とアルデヒド選択率の関係を示す。モノアルデヒドとジアルデヒドの合計選択率は、触媒焼成温度が高くなるとわずかに向上する傾向を示した。700 °C 焼成の Cr-ZrO₂ 触媒の比表面積は約 70 m² g⁻¹ であるが、900 °C 焼成では約 50 m² g⁻¹ まで低下した。焼成温度が高くなると活性が低下するのは比表面積の低下によるものと思われる。一方、選択性が大きく変化しないことは、焼成温度による触媒表面の質的变化は殆どないことを示している。

6.3.4.2 ZrO₂ 触媒の修飾

ジアルデヒドを選択率良く得るには、中間体であるモノアルデヒドを効率良く、



Reaction conditions: H_2 -GHSV = 625 h^{-1} , LHSV = $0.10\text{ kg}\cdot\text{l}\cdot\text{cat.}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Fig.6.3 Conversion vs. selectivity plots of the hydrogenation of *p*-PDM over Cr-ZrO₂.

かつ選択的に水素化する触媒開発が鍵であると考え、テレフタルアルデヒド酸メチル(*p*-PMM)の水素化をモデル反応として触媒探索を実施した。結果を Table 6.3 に示す。


ZnO および CeO₂ は ZrO₂ とほぼ同等のジアルデヒド(TPDH)選択率を示した。一方、ZrO₂ を Cr、In、Pb あるいは Zn 等の金属で修飾することにより、表面積が増大し、活性が大幅に向上した。Cr または In で修飾した ZrO₂ ではほぼ同等のジアルデヒド選択率を示した。しかし、Pb 修飾 ZrO₂ では脱カルボメトキシ化反応が促進され、ジアルデヒド選択率は大幅に低下した。

一方、Zn 修飾された ZrO₂ ではジアルデヒド選択率が向上した。*p*-PMM 転化率

とジアルデヒド選択率の関係を Fig.6.4 に示す。未修飾の ZrO_2 に比べ、Zn 修飾 ZrO_2 は高転化率においても高いジアルデヒド選択性が得られることがわかる。また、Zn

Table 6.2

Hydrogenation of dibasic aliphatic carboxylic acid dimethyl esters over Cr-ZrO₂ catalyst.^{a),b)}

Substrate	Catalyst	Temperature (°C)	Conversion (%)	Selectivity (%) ^{c)}	
				monoaldehyde	dialdehyde
H_3COOC -  - $COOCH_3$	Cr-ZrO ₂	360	24.1	75.1	9.1
$CH_3OOC(CH_2)_4COOCH_3$	Cr-ZrO ₂	330	74.8	tr	tr
$CH_3OOC(CH_2)_3COOCH_3$	Cr-ZrO ₂	360	22.0	tr	tr


a) Reaction conditions : H₂-GHSV=1250 h⁻¹, LHSV=0.12g · ml-cat.⁻¹ · h⁻¹, catalyst volume=5.0 ml.
Calcination temperature : 700 °C.

b) Carbon dioxide (0.1 - 0.7%) and methane (50 ppm) were also detected in off gas.

c) Minor and/or unidentified products are omitted for clarity.

Table 6.3

Hydrogenation of terephthalaldehydic acid methyl ester 2 over modified ZrO₂ catalyst.^{a)}

Substrate	Catalyst ^{b)}	Conversion (%)	Selectivity (%)		
			dialdehyde	le-COOCH ₃ product	5
H_3COOC -  -CHO	ZrO ₂	18.1	62.5	18.0	2.0
	Cr-ZrO ₂ ^{c)}	42.9	61.7	15.8	10.4
	In-ZrO ₂ ^{c)}	35.8	57.6	19.3	7.8
	Pb-ZrO ₂ ^{c)}	34.9	22.3	39.1	12.6
	Zn-ZrO ₂ ^{c)}	28.2	72.4	11.0	4.1
	ZnO	9.2	65.5	8.8	10.5
	CeO ₂	17.6	59.9	9.3	2.2

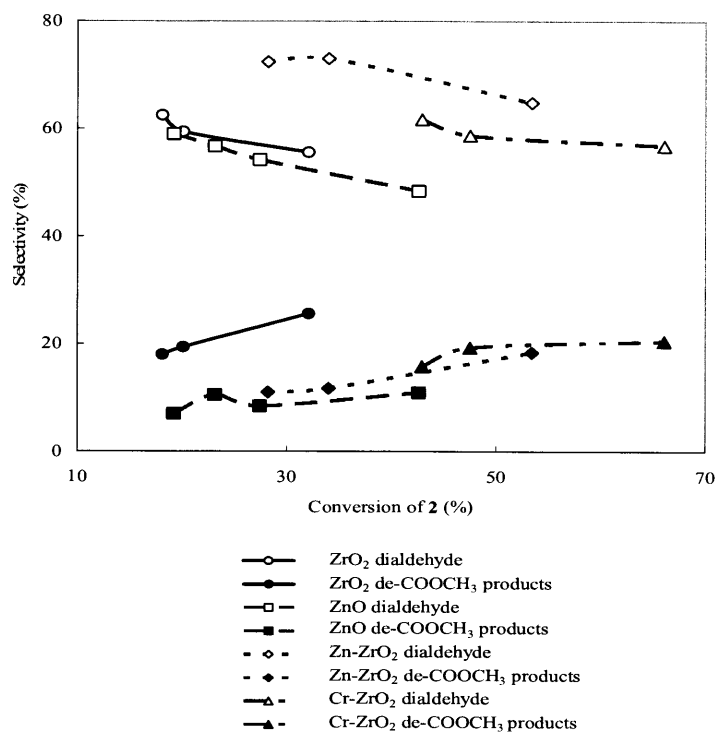
a) Reaction conditions : H₂-GHSV=1250 h⁻¹, LHSV=0.22g · ml-cat.⁻¹ · h⁻¹, 350 °C.

b) Calcination temperature : 600 °C.

c) Metal:Zr = 5:100 in atomic ratio.

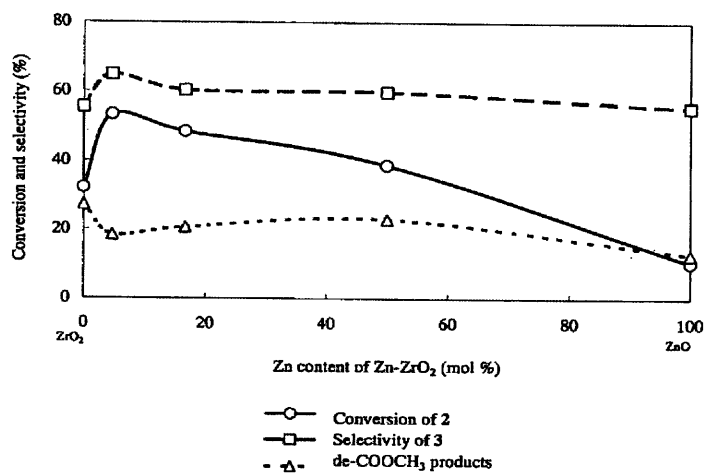
や Cr で修飾することにより、脱カルボメトキシ化反応活性が抑制されることがわかった。

Fig.6.5 に Zn 含有量と水素化反応成績の関係を示す。Zn:Zr=5:100 モル比付近で、活性およびジアルデヒド選択率は最大値を示した。ZrO₂⁶⁾および ZnO⁷⁾ は芳香族カ



Reaction conditions : H₂-GHSV=1250 h⁻¹, LHSV=0.24 kg·l-cat.⁻¹·h⁻¹.

Fig. 6.4 Conversion vs. selectivity plots of the hydrogenation of p-PMM.



Reaction conditions: H₂-GHSV = 1250 h⁻¹, LHSV = 0.24 kg·l-cat.⁻¹·h⁻¹, 370°C.

Fig.6.5 Effect of Zn content of Zn-ZrO₂ on the hydrogenation of p-PDM.

ルボン酸を水素化する触媒として知られているが、ジアルデヒド選択率が向上した理由は、ZnOによりZrO₂の脱カルボメトキシ化を進行させる活性点が減少したためと推定される。

6.4 結論

ZrO₂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*-PMM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中間体であると推定された。一方、脂環式ジエステルである1,4-シクロヘキサン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。このことは、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。 α 炭素に2つの水素を有すエステルの水素化では、脱炭酸縮合によるケトンを生成しやすいので、脂肪族二塩基酸ジエステルの場合は分子間脱炭酸反応の進行により、アルデヒドは殆ど得られない。モノアルデヒド体であるテレフタルアルデヒド酸メチルの水素化において、ZrO₂触媒の活性はCr、InあるいはZnで修飾することにより活性が向上した。特にZn修飾の場合に、Zn:Zr=5:100モル組成においてジアルデヒド選択率は72.4%に達した。

二塩基酸エステルの触媒表面上での吸着状態がアルデヒド生成を支配していると考えられる。これら、表面吸着種の解析は次章で述べる。

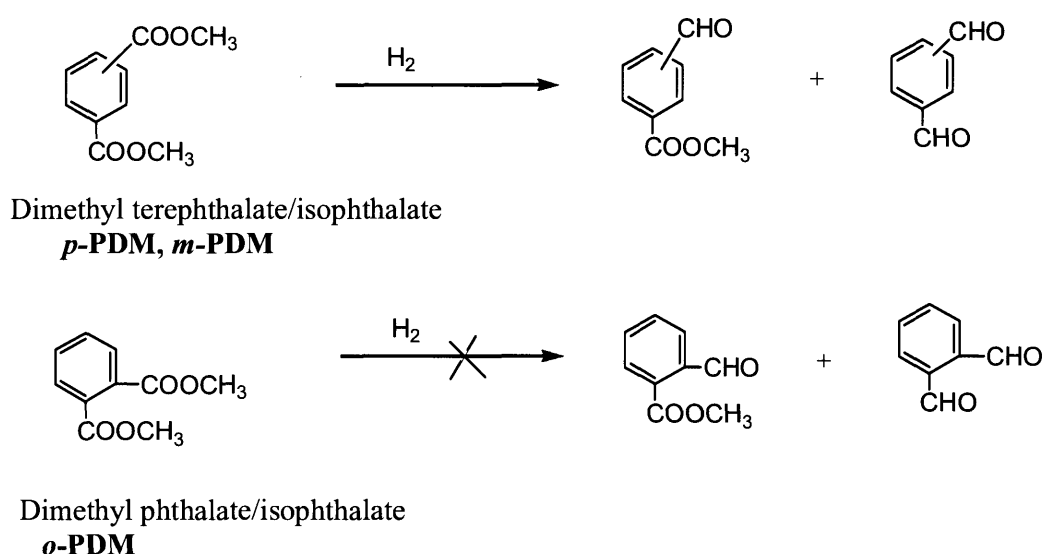
【文献】

- 1) 野田 徹, 森田友一, 日特開昭 59-166950 (1984).
- 2) 後河内 透, 善積 章, 木原尚子, 日特開平 9-67421 (1997).
- 3) 尾野祐紀夫, 滝 昇二, 日特開平 9-87226 (1997).
- 4) H. Ogawa, T. Chihara and K. Taya, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985)1365.
- 5) J. Kondo, N. Ding, K. Maruya, K. Domen, T. Yokoyama N. Fujita and T.Maki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66** (1993) 3085.
- 6) C. A. Koutstaal and V. Ponec, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **92** (1994) 105.
- 7) W. F. Hölderich, and J. Tjoe, *DEP* 19,718,742 (1997).

第7章 ZrO₂触媒による二塩基酸ジエステル水素化反応機構

7.1 緒言

前章ではZrO₂系の触媒を用いてフタル酸ジメチル異性体の水素化反応を行った。その結果、*m*-および *p*-置換体 (*m*-PDM, *p*-PDM) は対応するモノおよびジアルデヒドが生成するが、*o*-置換体 (*o*-PDM) ではアルデヒドは生成しないという興味ある結果が得られた (Scheme 7.1)。



Scheme 7.1 Hydrogenation of dimethylphthalates over Cr-ZrO₂ catalyst.

p-置換体は、対応するモノアルデヒド (*p*-PMM) の水素化により、ジアルデヒドであるテレフタルアルデヒド (TPDH) が得られた。このことにより、モノアルデヒド体 (モノアルデヒド酸エステル) はジアルデヒド体への中間体であると推定した。

酸化物触媒によるモノカルボン酸の水素化反応に関しては、FT-IR を用いた吸着種の解析が反応機構の推定に貢献している¹⁾⁻³⁾。第3章で述べたように、ZrO₂触媒による安息香酸の水素化反応において、反応後の触媒表面上にはカルボキシレート吸着種が存在することを確かめた。さらに、これを水素化反応条件で水素処理すると、ベンズアルデヒドが生成する結果が得られたことは、カルボキシレート吸着種がアルデヒドへの中間体であることを支持した。

本章では、ジエステルの水素化反応に関してモノカルボン酸の水素化反応と同様

な FT-IR による吸着種解析を行ない、反応機構を考察した。特に、PDM の水素化はその異性体により反応性が大きく異なっていることを前章で述べたが、その表面吸着種を明らかにし、反応性との関係を調べることは意義深い。本研究では、PDM 異性体の水素化反応に関して、FT-IR、および CP/MAS ^{13}C -NMR^{4)・10)}を用いた表面吸着種の解析を行い、水素化反応成績との対応関係より、水素化反応機構について考察した。また、FT-IR と NMR の結果と合わせて、吸着種の電子状態について考察した。

7.2 実験

7.2.1 吸着種の FT-IR スペクトル測定

触媒の調製、およびジエステルの水素化反応は 6.1.2 と同様な方法で行なった³⁾。表面吸着種を測定するための触媒サンプルは次のように調製した。まず、フタル酸ジエステル類の水素化反応を 350 °C で 5 時間行なった。反応後、水素ガスを窒素ガスに切り替え、350 °C に保持したまま、1 時間処理して物理吸着種を脱離させ、その後室温まで冷却した。

表面吸着種の測定には、拡散反型 FT-IR 分光器 (Nicolet 740 FTIR) を用いた。サンプルを粉末化した後、シリコン粉末で希釈(10 wt%)して、室温で測定した。比較の為、安息香酸水素化反応における吸着種についても同様に測定した。

7.2.2 吸着種の固体 ^{13}C -NMR 測定

ZrO_2 触媒上の表面吸着種の分析は、CP/MAS ^{13}C -NMR 分光器 (JOEL FX 2000) を用いて室温で測定した。分析条件を Table 7.1 に示す。比較の為、フタル酸ジエステルのほか、安息香酸、安息香酸ナトリウム、および ZrO_2 触媒上の安息香酸吸着種の測定を実施した。

7.3 結果と考察

7.3.1 表面吸着種の FT-IR 測定

Fig.7.1(a)に、Cr- ZrO_2 上での *p*-PDM 吸着種の FT-IR 測定結果を示す。1540 および 1440 cm^{-1} にカルボキシレート吸着種の C=O 伸縮振動に帰属される強い吸収バ

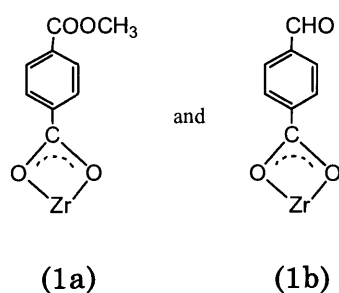
Table 7.1

Conditions of CP/MAS ^{13}C -NMR measurement.

		Adsorbed species	
		Benzoic acid	Dimethyl benzenedicarboxylates
Resonance frequency	[MHz]	50	50
^1H $\pi/2$ pulse	[ms]	3.9	4.2
Contact time	[ms]	2	2
Waiting periods		5	5
Number of scans		10,000	10,000
Spinning gas		nitrogen	nitrogen
Spinning rate	[kHz]	4.5	4.5

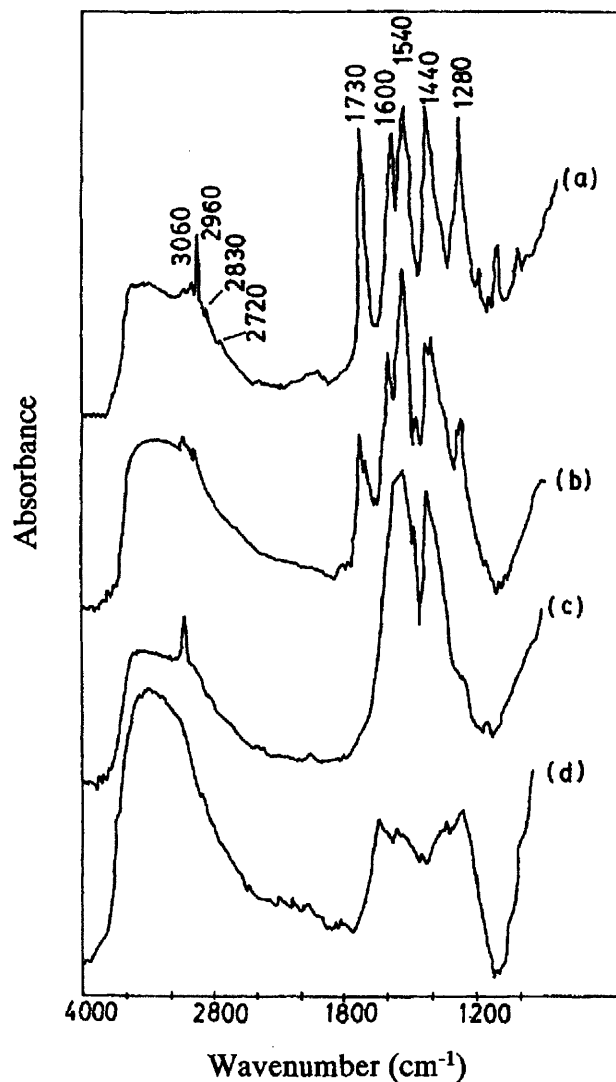
ンドが観察された。その他、1730 と 1280 cm^{-1} に、フリーエステル基またはアルデヒドの伸縮振動 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$) による吸収バンドが観察された。フリーなアルデヒド基に帰属される 2720 cm^{-1} の吸収は非常に弱いことがわかった。また、メチル基による 2960 と 2830 cm^{-1} の吸収が観測された。He 等より報告されているように、これらのバンドは表面メトキシ基による吸収と帰属される¹¹⁾。

これらの結果は、*p*-PDM の水素化反応において、触媒表面上には 2 つのカルボニル側鎖のうち一方がフリーなエステル基またはアルデヒド基であるモノカルボキシレート吸着種 ((1a)、(1b)) が存在しているものと考えられる。また、表面メトキ



シ吸着種はエステル基の解離吸着により生成したものと推定される。

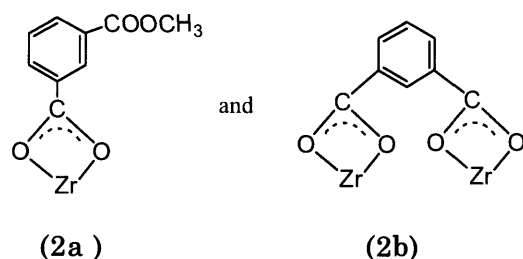
m-PDM を水素化した後の触媒においても、吸着カルボキシレート種に由来する 1540 と 1440 cm^{-1} の強い吸収が観測された (Fig. 7.1(b))。フリーエステル基による 1730 と 1280 cm^{-1} の吸収は *p*-PDM 水素化反応における吸着種に比べ弱い。このことは、2 つのエステル基が同時に触媒上に吸着していることを示唆する。また、フリーなアルデヒド基による 2720 cm^{-1} の吸収は観察されなかった。これらの結果



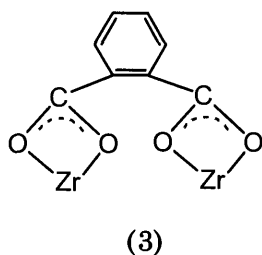
adsorbed species for (a) dimethyl terephthalate hydrogenation, (b) dimethyl isophthalate hydrogenation and (c) dimethyl phthalate hydrogenation ; (d) Cr-ZrO₂ after H₂ reduction at 350 °C (background).

Fig.7.1 FT-IR spectra of adsorbed species on Cr-ZrO₂ catalyst.

より、*m*-PDM の水素化反応において、触媒表面上にはモノおよびジカルボキシレート種が存在し、*p*-PDM 水素化反応における吸着種とは異なり、相対的にモノカルボキシレート種の割合が少ないことが推論された((2a)、(2b))。

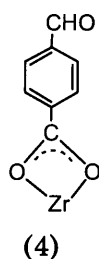


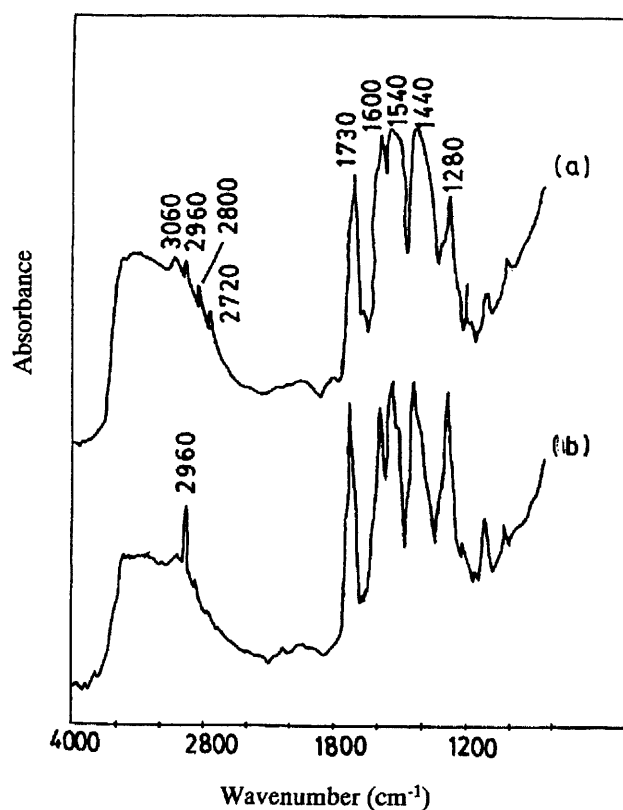
一方、*o*-PDM の水素化反応では、表面カルボキシレート種は観察されるが、フリーなエステル基は観察されないことが分かった(Fig.7.1(c))。このことから、*o*-PDM 原料は、触媒表面上にジカルボキシレート種として吸着しているものと考えられる((3))。



モノアルデヒドである *p*-PMM の水素化反応後の Cr-ZrO₂ 触媒の表面吸着種を分析した結果、1540 と 1440 cm⁻¹ のカルボキシレート種による吸収、および 1730 と 1280 cm⁻¹ のフリーなアルデヒド基またはエステル基による吸収が観察された (Fig.7.2(a))。ここで、2720 cm⁻¹ のアルデヒド基 C-H による吸収は *p*-PDM 原料に比べ強い。以上の結果より、*p*-PMM の水素化反応における吸着種は、フリーなアルデヒド基を有するモノカルボキシレート型の構造(4)を有しているものと考えられる。

Kondo, Domen らは、ZrO₂ 触媒上にベンズアルデヒドを吸着させると、安息香酸の吸着種と同様のカルボキシレート吸着種が生成することを報告している²⁾。ここで、





(a) adsorbed species for terephthalaldehydic acid methyl ester hydrogenation and (b) dimethyl terephthalate hydrogenation.

Fig.7.2 FT-IR spectra of adsorbed species on Cr-ZrO₂.

ZrO₂ 触媒上でエステル基とアルデヒド基のどちらが吸着し易いのかということに興味を持たれる。本結果によれば、水素化反応における *p*-PMM 吸着種はフリーなアルデヒド基を有するモノカルボキシレート吸着種(4)であることから、エステル基はアルデヒド基より吸着し易いといえる。おそらく、エステル基のカルボニル炭素がアルデヒド基のそれに比較して分極しているために、エステル基の方が触媒表面上に吸着し易いのであろう。

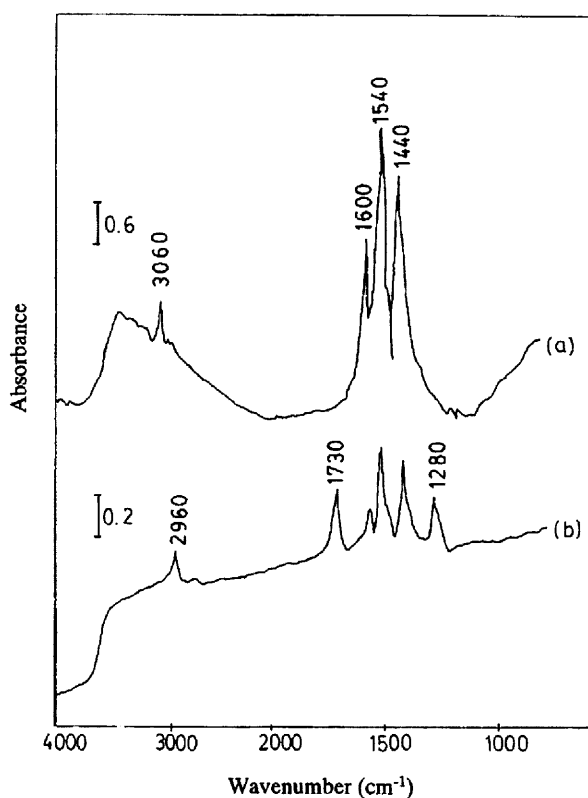
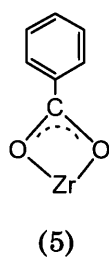
7.3.2 吸着種の CP/MAS ¹³C-NMR 測定

常磁性の Cr を含む Cr-ZrO₂ 上の吸着種測定は不可能であったため、ZrO₂ 触媒上での表面吸着種を測定した。

7.3.2.1 安息香酸吸着種

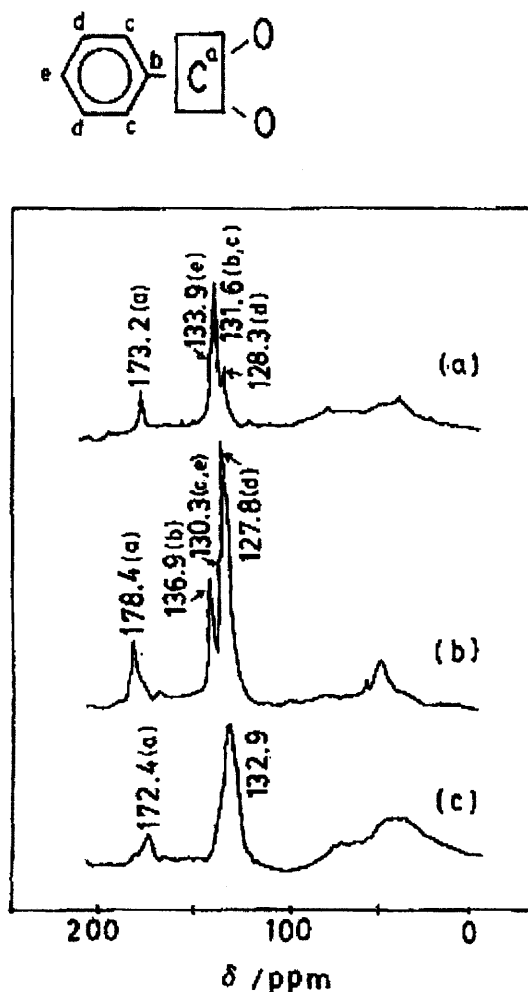
まず、 ZrO_2 触媒上での安息香酸吸着種の測定を行った。測定に先立ち、FT-IR 測定を行い、ベンゾエート吸着種(5)が存在することを確認した(Fig.7.3(a))。

Fig.7.4(c)に ZrO_2 上の表面ベンゾエート種の CP/MAS ^{13}C -NMR スペクトルを示す。



(a) adsorbed benzoic acid and (b) adsorbed dimethyl terephthalate.

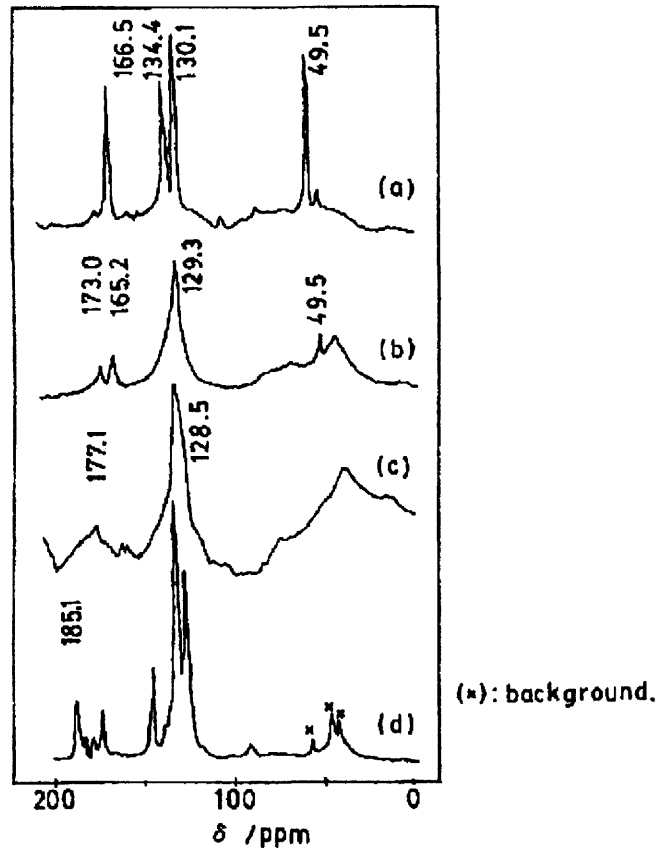
Fig.7.3 FT-IR spectra of adsorbed species on ZrO_2 .



(a) benzoic acid, (b) sodium benzoate and (c) adsorption benzoic acid.

Fig.7.4 ^{13}C -NMR spectra of adsorbed species on ZrO_2 .

ZrO_2 上のベンゾエート吸着種カルボキシル炭素の化学シフトは 172.4 ppm であった。比較のため、Fig.7.4(a)と(b)に遊離安息香酸と安息香酸ナトリウムの CP/MAS ^{13}C -NMR スペクトルを示した。遊離安息香酸と安息香酸ナトリウム塩のカルボキシル基炭素のケミカルシフトは、それぞれ 173.2 と 178.4 ppm であった。ベンゾエート種のピークは遊離安息香酸より広幅化されて観測された。一方、ベンゼン環炭素の化学シフトについては分解能が上がらず、触媒表面とベンゼン環との相互作用の有無などの情報を得ることはできなかった。ベンゾエート吸着種のカルボキシル炭素は遊離安息香酸のそれと束縛状態は異なるが、両者の化学的環境はほぼ同じであると考えられる。



(a) dimethyl terephthalate, (b) adsorbed dimethyl terephthalate, (c) adsorbed dimethyl phthalate and (d) disodium phthalate.

Fig.7.5 ^{13}C -NMR spectra of adsorption species on ZrO_2

7.3.2.2 *p*-PDM 吸着種

p-PDM と ZrO_2 上の *p*-PDM 吸着種の CP/MAS ^{13}C -NMR スペクトルを Fig.7.5 に示す。*p*-PDM 原料のカルボキシル炭素とメトキシ炭素の吸収は、それぞれ、166.5 と 49.5 ppm であった。一方 *p*-PDM 吸着種では、2つのカルボキシル炭素のシグナルが 165.2 と 173.0 ppm に観察された。なお、メトキシ炭素の化学シフトは *p*-PDM と同じであった。*p*-PDM 吸着種の 165.2 ppm のシグナルは メチルエステルの炭素と帰属できるので、FT-IR の結果に加えて、 ^{13}C -NMR の測定からも、触媒表面上の吸着種にフリーなエステル基が存在することが分かった。

また、173.0ppm に観測される吸収は、ベンゾエート吸着種のカルボキシル炭素の

化学シフトとほぼ同じであることから、*p*-PDM のカルボキシレート吸着種のカルボキシル炭素に帰属される。

これらの結果は、FT-IR の結果と同様に、*p*-PDM 吸着種では一方のエステル基がカルボキシレートとして ZrO_2 表面に吸着し、*p*-位にフリーなエステル基を有するモノカルボキシレート型吸着形態をとっていることを示している。

7.3.2.3 *o*-PDM 吸着種

o-PDM 吸着種を ^{13}C -NMR スペクトルを、Fig.7.5(c)に示す。比較のため、フタル酸ジナトリウム塩の ^{13}C -NMR を Fig.7.5(d)に示す。フタル酸ジナトリウム塩のカルボキシル炭素の化学シフトは 185.1 ppm に観察された。一方、*o*-PDM 吸着種のそれは、177.1 ppm に現れ、*p*-PDM 吸着種のカルボキシル炭素の化学シフトに比較し、低磁場側にシフトしていた。しかし、*o*-PDM 原料ではフリーなメチルエステル炭素によるケミカルシフトは観察されなかった。

FT-IR の結果は、*o*-PDM の吸着種はジカルボキシレート型であることを示している。 ^{13}C -NMR の結果から、*o*-PDM 吸着種のカルボキシル炭素の化学的環境は安息香酸吸着種であるベンゾエート吸着種のそれとは異なっており、*o*-PDM 吸着種のカルボキシル炭素の電子密度は低くなっていると考えられる^{14),16)}。

7.3.3.水素化反応機構

ZrO_2 触媒を用いた PDM 水素化反応における PDM の転化率が異性体によって異なる理由としては、エステル基カーボンの電子状態あるいは、構造的な違いが要因と考えられる。後者を支持する例として、小川らによって報告された Al_2O_3 触媒を用いたテレフタル酸のモノカルボキシレート吸着種を経る選択的モノエステル化、および選択水素化によるモノアルコールを合成が知られている¹⁵⁾。彼らの結果では、*o*-異性体であるフタル酸ではカルボキシル基が隣接しているため、一方のカルボキシル基が吸着するともう一方も吸着し、反応が進行しないことが報告されている。

また、安息香酸の水素化において、 ZrO_2 や Y_2O_3/Al_2O_3 ¹⁾上では、表面上のベンゾエート吸着種が反応中間体であるが、置換基を有する安息香酸については、置換位置や種類によってベンゾエート吸着種の生成は強く影響を受けることが明らかにされている。

PDM の水素化においては、モノおよびジアルデヒドを与える *p*-体ではモノカルボキシレート吸着種であり、モノおよびジアルデヒド選択性が *p*-体より低い *m*-体は、モノとジカルボキシレート種の両方が存在する。一方、*o*-体はジカルボキシレート吸着種しか存在せず、水素化においてもアルデヒドが得られないという結果に対応した。これらの結果はモノカルボキシレートが生成するか否かが反応性を支配していることおよび、異性体間の差は構造的な違いに起因していることを支持する。

モノまたはジカルボキシレート吸着種のいずれかをとるかは、2つのエステル基の方向及び距離と、触媒表面上の活性点の距離と関係付けられる。*o*-体では、片方のエステル基が ZrO_2 上の別の Lewis 酸サイト (Zr^{4+}) に吸着してモノカルボキシレート吸着種を形成した場合に、隣接エステル基が触媒方向に位置する可能性が高い。距離が適当であれば、もう片方のエステル基は Lewis 酸点に吸着してしまい、ジカルボキシレート吸着種が容易に生成してしまうと考えられる。

一方、*p*-異性体もジカルボキシレート吸着種を形成しうると考えられるが、結果としてモノカルボキシレート種しか検出されていない。この理由として、二つのカルボキシル炭素の距離と、触媒表面上の吸着サイトである Lewis 酸点との距離が合わない、もしくは触媒表面とベンゼン環電子との間に反発が生じることが考えられる。前章で述べたように、脂環族の 1, 4-シクロヘキサンジカルボンジエステルの水素化成績が *p*-PDM とほぼ同様であったことから、触媒表面とベンゼン環とのインタラクションは少なく、カルボキシル炭素の位置関係が支配要因であると結論できる。*m*-異性体では2つのエステル基距離が *o*-体と *p*-体の中間であることから、モノおよびジカルボキシレート種の両方の吸着種が存在することが妥当である。

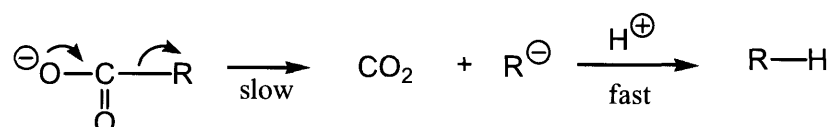
モノアルデヒド原料の *p*-PMM の水素化では、カルボキシレート吸着種による吸収のほか、フリーなアルデヒド基による吸収 (2720 cm^{-1}) が観察されるので、*p*-PMM の水素化反応では *p*-位にフリーなアルデヒド基を有するモノカルボキシレート吸着種が生成していると考えられる。一方、*p*-PDM の水素化では *p*-PMM が生成しているにもかかわらず、フリーなアルデヒド基による吸収は殆ど認められていない。分子内にアルデヒド基とエステル基をもつ化合物では、触媒表面との相互作用がアルデヒド基より、エステル基の方が強いため、エステル基がカルボキシレート種を形成して吸着していると考えられる。

第3章において、安息香酸の水素化では表面ベンゾエート種の中で弱く吸着した

ものがアルデヒドへの中間体であることを述べた。安息香酸水素化における表面吸着種の ^{13}C -NMR 測定結果では、 ZrO_2 表面上の表面ベンゾエート吸着種に関して、カルボキシル炭素の化学シフトは遊離安息香酸に近く、イオン結合性である安息香酸ナトリウムとは異なるという結果が得られた。芳香族カルボン酸誘導体において、カルボキシル炭素のケミカルシフトは、遊離カルボン酸に比較し、イオン結合性が強くなると低磁場へシフトし、電子が非局在化すると高磁場へシフトすることが知られている^{12),13),14)}。したがって、安息香酸の吸着では、安息香酸は Lewis 酸サイト (Zr^{4+}) へ相対的に弱く吸着していることが考えられる。さらに、*p*-PDM 吸着におけるカルボキシレート吸着種はベンゾエート吸着種と化学シフトがほぼ同じであることから、両者のカルボキシル炭素の化学的環境は同じであると思われる。

一方、*o*-PDM では、カルボキシレート吸着種のカルボキシル炭素の化学シフトはイオン結合性の高いフタル酸ジナトリウム塩に近い。このことは、*o*-PDM カルボキシレート吸着種では電子の局在化が起こっていることを意味する。つまり、*o*-PDM のカルボキシレートと触媒表面との相互作用が強いことを示しており、これが *o*-PDM の水素化でアルデヒドが得られない理由のひとつと推定される。さらには、ジカルボキシレート吸着種のカルボキシル炭素の低い電子密度が副反応を促進している可能性が考えられる。

エステル基の脱カルボメトキシ化反応は、カルバニオン機構で進行することが知られている。また、Scheme 7.2 に示すように、カルボン酸塩から CO_2 が外れる反応は、同時にカルバニオン中間体を生成し、その後溶媒等のプロトンと反応するものと考えられている¹⁶⁾。この時、律速段階は CO_2 が外れる 1 段階目の反応とされている。



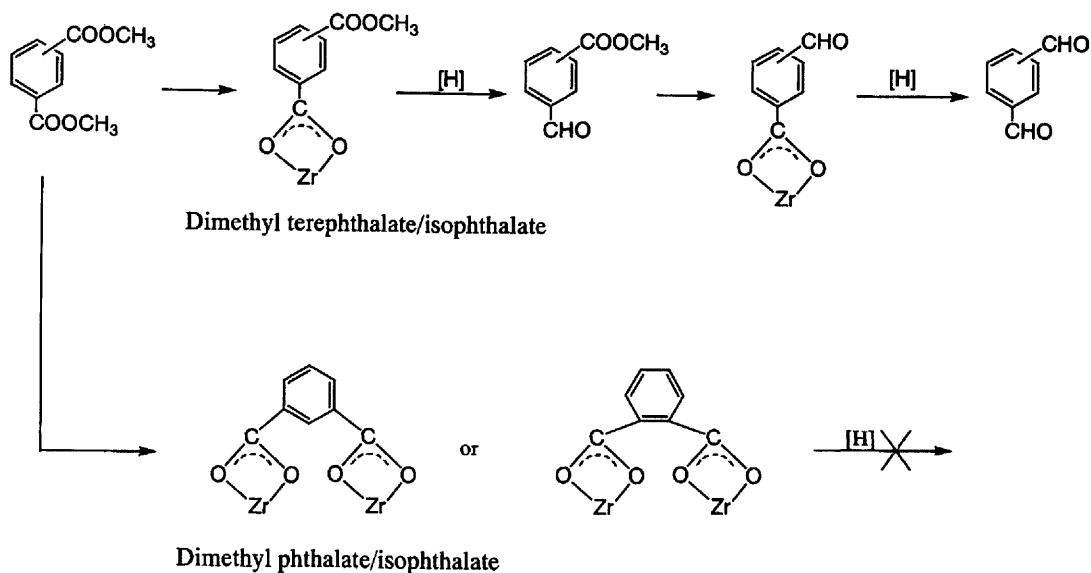
Scheme 7.2

FT-IR と ^{13}C -NMR の結果からは、*o*-PDM の 2 つのエステル基が電子を供与して 2 つの Zr^{4+} サイトに吸着したジカルボキシレート種においては、カルボキシル炭素

の電子密度が低くなっていることを示している。それが要因となってカルバニオンを生成する反応が促進され、副反応である脱カルボメトキシ化反応が進行しやすくなりアルデヒドへの水素化が起こらないという説明も可能である。

以上の考察をもとに、反応中間体となる吸着種と反応スキームを提案した反応機構を、Scheme 7.3 に示す。

p-PDM では、まずモノカルボキシレート型に吸着し、水素化されてモノアルデヒドとなった後、モノアルデヒドが触媒表面から脱離する。その後、モノアルデヒドのエステル基が触媒表面に吸着し、フリーアルデヒド基を有するモノカルボキシレート吸着種を生成する。その後再び水素化されてジアルデヒドが生成する。一方、メトキシ種吸着種は、水素化されてメタノールとして脱離する。このとき、一部分解して、CO や CH₄ になる。*m*-PDM も同様な機構で反応が進行するが、モノカルボキシレート種が生成しにくいいため、アルデヒド選択率は低い。*o*-PDM ではエステル基が近いため、モノカルボキシレート吸着種を形成できないので、アルデヒドには交換されない。



Scheme 7.3 Proposed reaction mechanism.

7.4 結論

芳香族ジカルボン酸ジエステルの水素化に関して FT-IR と $^{13}\text{C-NMR}$ を用い、フタル酸ジメチル異性体(PDM)の表面吸着種の解析を行った。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吸着種が、*m*-置換体ではモノおよびジカルボキシレート吸着種が、そして *o*-置換体原料ではジカルボキシレート吸着種のみが触媒表面上に存在することがわかった。*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、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吸着種として触媒表面上に存在することを確認した。以上の結果より、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吸着種を反応中間体として推定した。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、逐次的に水素化される反応機構を提案した。さらに、CP/MAS $^{13}\text{C-NMR}$ 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、吸着種のカルボニル炭素の化学的環境および電子状態より、異性体による反応性の違いを考察した。

【文献】

- 1) S.T King and E. J. Strojny, *J. Catal.*, **76** (1982) 274.
- 2) J. Kondo, N. Ding, K. Maruya, K. Domen, T. Yokoyama, N. Fujita and T. Maki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66** (1993) 3085.
- 3) N. Ding, J. Kondo, K. Maruya, K. Domen, T. Yokoyama, N. Fujita and T. Maki, *Catal. Lett.*, **17** (1993) 309.
- 4) H. Septimus, C. Liang and I. D. Gay, *J. Catal.*, **66** (1980) 294.
- 5) T. M. Duncan and R. W. Vaugham, *J. Catal.*, **67** (1981) 49.
- 6) T. W. Root and T. M. Duncan, *J. Catal.*, **101** (1986) 527.
- 7) A. I. Biaglow, R. J. Gorte, G. T. Kokotailo and D. White, *J. Catal.*, **148** (1994) 779.
- 8) M. Matsumoto, S. Shinoda, H. Takahashi and Y. Saide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57** (1984) 1975.
- 9) R. Hagen and J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 4504.
- 10) V. A. Belle and H. S. Gold, *J. Catal.*, **79** (1983) 286.
- 11) M. Y. He and J. D. Ekerdt, *J. Catal.*, **87** (1984) 381.
- 12) J. B. Stothers, in "Carbon-13 NMR spectroscopy", Academic Press, New York (1972) p.295.
- 13) G. C. Levy and G. L. Nelson, in "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", Jhon Wiley & Sons Inc., New York, (1972) p. 116.
- 14) R. M. Silverstein and F. X. Webstre, in "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4th edition, translated into Japanese, Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, (1983) p. 249.
- 15) H. Ogawa, T. Chihara, and K. Taya, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 1365.
- 16) P. Sykers, in "A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry", 4th edition, translated into Japanese, Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, (1984) p.300.

第 8 章 固体酸化物触媒によるアルデヒドと水からカルボン酸と水素の生成反応

8.1 緒言

芳香族カルボン酸を水素化し対応するアルデヒドに高収率で変換することが可能な、修飾 ZrO_2 触媒の開発について第 2 章で詳述した。この新規触媒を用いた水素化反応機構の研究の過程で、水が存在するとカルボン酸の転化率が低下することがわかった。このことは、水素化反応条件下において水と触媒表面との強い相互作用が存在することを示唆した。

さらに、原料カルボン酸や生成物と水との反応を ZrO_2 触媒を用いて行ったところ、ベンズアルデヒドと水の反応により、安息香酸と水素が生成することを見出した。すなわち、カルボン酸と水素が反応してアルデヒドと水になる反応は可逆であることがわかった。(Eq.(8.1))。



本章では、カルボン酸の水素化の逆反応である、アルデヒドと水からカルボン酸と水素が生成する反応に関して、反応の普遍性を明らかにするため各種アルデヒドと水との反応を調べた結果、および各種酸化物の触媒特性について述べる。

8.2 実験

8.2.1 触媒調製

酸化物触媒としては、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、および、 $Cr-ZrO_2$ を用いた。触媒は第 2 章に示す方法と同様に調製した。 $Cr-ZrO_2$ 触媒は、原子比で $Cr/Zr=5:100$ の組成のものを用いた。 ZrO_2 、 Cr_2O_3 は水酸化物を焼成することにより調製した。焼成所条件は空気流通下、700 °C、3 時間である。

8.2.2 反応

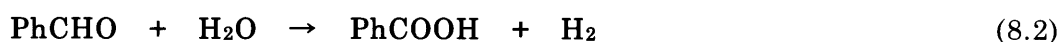
ベンズアルデヒド(キシダ化学、98%)、*m*-フェノキシベンズアルデヒド(Aldrich、>95%)、及び 1-ヘプタナール(東京化成、>95%) は、市販品を特に精製せずに

用いた。反応は常圧固定床流通反応装置を用い窒素ガス流通下で行った。0.8~1.7 mm に整粒した触媒 5 ml また 10 ml を使用した。反応生成物は GLC と中和滴定により分析した。

8.3 結果

8.3.1 ベンズアルデヒドと水との反応による安息香酸と水素の合成

まず、Cr-ZrO₂ 触媒を用いてベンズアルデヒドと水の反応を行った(Eq.(8.2))。



結果を Table 8.1 に示す。400 °C の反応温度で、ベンズアルデヒドと水から安息香酸と水素が選択的に生成した。副生物としてベンゼンが確認された。生成する水素分子とカルボン酸のモル比率は 0.91 で、ほぼ 1 対 1 の比で生成することがわかった。また、400 °C におけるカルボン酸の生成速度は 0.68 mmol g-cat.⁻¹h⁻¹であった。水の非存在下にベンズアルデヒドを反応させた場合、転化率は大幅に低下し、水素ガスの生成も減少した。このとき、触媒上に炭素質状物質が存在する事実より、少量の分子状水素の生成はベンズアルデヒドが炭素質化することにより生成しているものと推定される。また、ベンズアルデヒドの非存在下に水のみを供給しても、水素は生成しないことが確認された。Fig. 8.1 に生成物分布の経時変化を示す。反

Table 8.1

Reaction of water with benzaldehyde over Cr-ZrO₂ catalyst.

Reaction conditions: N₂ GHSV = 200 h⁻¹, benzaldehyde feed rate = 7.5 mmol/h, H₂O feed rate = 110 mmol/h, catalyst volume = 5 cm³, 400°C, under atmospheric pressure

Reactant	Conversion of benzaldehyde	Selectivity to acid / %	Formation rate (mmol h)		H ₂ /acid mol ratio
			Acid	H ₂	
H ₂ O + benzaldehyde	43.2	95.7	3.4	3.1	0.91
H ₂ O	—	—	—	0	—
benzaldehyde	9.0	88.1	0.18	0.43	2.40

反応開始から8時間の間は反応成績に大きな変化は無く、触媒の経時劣化は認められなかった。以上の結果は、Cr-ZrO₂ 触媒の存在下にベンズアルデヒドは水により酸化され、安息香酸に転化することを示している。

未修飾 ZrO₂ 触媒と Cr₂O₃ 触媒の反応成績を Table 8.2 に示す。これらの触媒は Cr-ZrO₂ に比較して、低活性であった。安息香酸生成速度 (mmol h⁻¹) で表した活性と触媒の比表面積との関係を Fig. 8.2 示す。触媒活性は比表面積に依存するが、生成する H₂ と酸の比は触媒の種類および表面積によらずほぼ 1 であった。

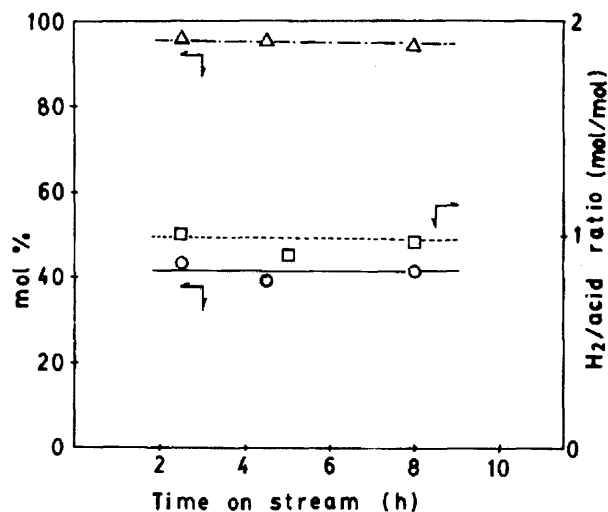


Fig. 8.1 Catalytic activity change of Cr-ZrO₂: (○) conversion of benzaldehyde, (△) selectivity to benzoic acid, (□) H₂/acid ratio.

Table 8.2

Reaction of benzaldehyde with water on metal oxide catalysts. Reaction conditions: N₂ GHSV = 200 h⁻¹, benzaldehyde feed rate = 7.5 mmol/h, H₂O feed rate = 110 mmol/h, catalysts volume = 5 cm³, 400°C, under atmospheric pressure

Catalyst	Surface area (m ² /g)	Conversion of benzaldehyde (%)	Selectivity to acid (%)	Formation rate (mmol/h)		H ₂ /acid mol ratio
				Acid	H ₂	
Cr-ZrO ₂	72.0	43.2	95.7	3.4	3.1	0.91
ZrO ₂	31.0	14.8	91.2	1.1	0.9	0.93
Cr ₂ O ₃	17.5	13.8	93.0	1.0	1.2	1.17

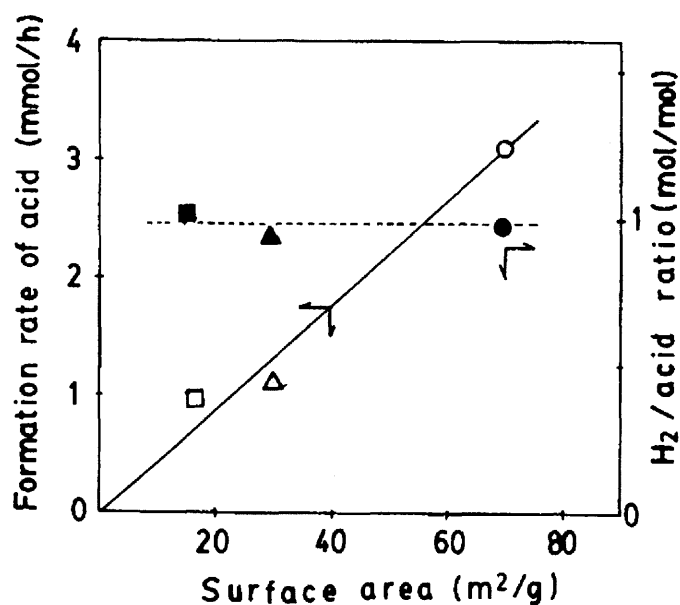


Fig. 8.2 Correlation between surface area of the catalyst and activity: (○,●) Cr-ZrO₂, (△,▲) ZrO₂, (□,■) Cr₂O₃.

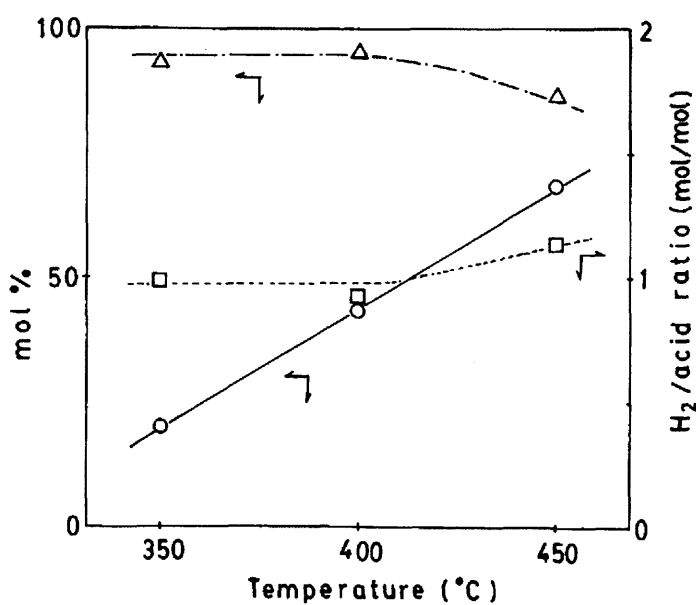


Fig. 8.3 Effect of reaction temperature on catalytic performance of Cr-ZrO₂: (○) conversion of benzaldehyde, (△) selectivity to benzoic acid, (□) H₂/acid ratio.

反応温度の影響を Fig. 8.3 に示す。350 °C から 450 °C の範囲において、反応温度が高くなるにつれ、ベンズアルデヒド転化率は向上した。しかし、400 °C 以上では安息香酸の選択率が大幅に低下して、代わりにベンゼンの副生量が増加した。

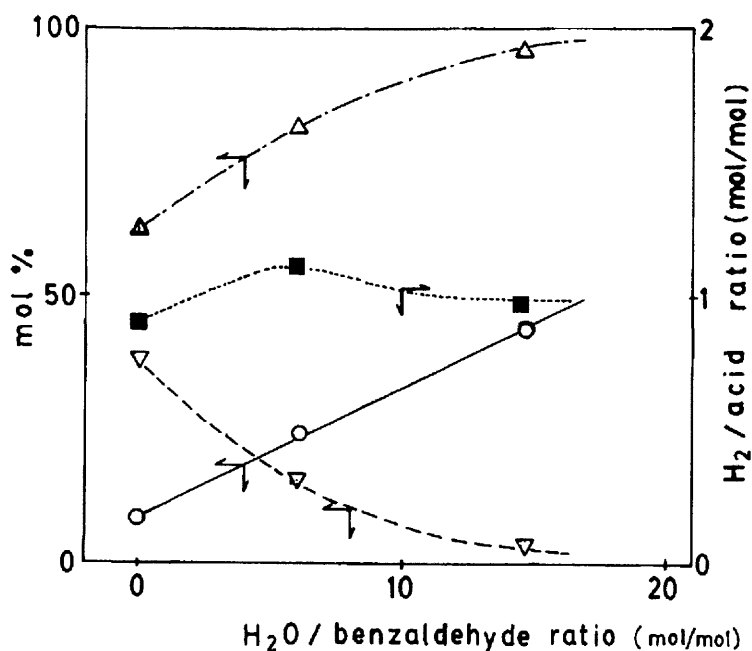


Fig. 8.4 Effect of H₂O / benzaldehyde ratio on the reaction of H₂O and benzaldehyde over Cr-ZrO₂: (○) conversion of benzaldehyde, selectivity to benzoic acid (△) and benzene (▽), (■) H₂/acid ratio.

Fig.8.4 に、水／ベンズアルデヒド比の影響を示す。ベンズアルデヒド転化率と安息香酸選択率は水／ベンズアルデヒド比の増加に伴い向上した。一方、ベンゼンへの選択率は減少した。H₂と安息香酸の生成比は、水／ベンズアルデヒド比によらずほぼ1であり、水／ベンズアルデヒド比が5から16.5までの範囲で影響を受けないことがわかった。

8.3.2 *m*-フェノキシベンズアルデヒドおよび1-ヘプタナールと水の反応

反応基質として *m*-フェノキシベンズアルデヒドおよび1-ヘプタナールを用い、Cr-ZrO₂ を使用して水との反応を試みた。ベンズアルデヒドと同様に、*m*-フェノキ

シベンズアルデヒドは対応するカルボン酸と H₂ に転化した。しかし、カルボン酸選択性はベンズアルデヒドの場合に比べて若干低い値を示した。主な副生物はフェノールとジフェニルエーテルであった。水が存在しない場合、カルボン酸と H₂ の生成は大幅に低下し、ジフェニルエーテルが主生成物となった。

1-ヘプタナールを反応基質として用いても、対応するカルボン酸と H₂ が得られることがわかった。しかし、芳香族アルデヒドの場合と比較してカルボン酸選択率は低く、トリデカノン ((C₆H₁₃)₂C=O) が主な生成物であった。芳香族アルデヒドの場合と異なり、水の非存在下では、転化率および水素生成量は若干増加した。この時、主生成物はトリデカノンであり、カルボン酸は生成せず、エステルであるヘプチルヘプタネートが検出された。

Table 8.3

Reaction of *m*-phenoxybenzaldehyde with water over Cr-ZrO₂ catalyst.

Reaction conditions; N₂ GHSV = 200 h⁻¹, *m*-phenoxybenzaldehyde feed rate = 8.7 mmol · h⁻¹, H₂ feed rate = 226 mmol · h⁻¹, catalyst volume = 10 cm³, 400 °C, under atmospheric pressure.

Reactant	Conversion of aldehyde (%)	Selectivity to acid (%)	Formation rate (mmol/h)	
			Acid	H ₂
<i>m</i> -phenoxybenzaldehyde	3.9	52.8	0.18	1.11
<i>m</i> -phenoxybenzaldehyde + H ₂ O	36.5	85.4	2.73	3.97

Table 8.4

Reaction of 1-heptanal with water over Cr-ZrO₂ catalyst.

Reaction conditions; N₂ GHSV = 200 h⁻¹, 1-heptanal feed rate = 12.2 mmol · h⁻¹, H₂ feed rate = 226 mmol · h⁻¹, catalyst volume = 10 cm³, 400 °C, under atmospheric pressure.

Reactant	Conversion of aldehyde (%)	Selectivity (%)		Formation rate (mmol/h)		
		acid	ketone	acid	ketone	H ₂
1-heptanal	68.3	0	62.3	0	2.6	7.1
1-heptanal + H ₂ O	56.7	61.3	32.4	4.2	1.1	6.7

8.4 考察

8.4.1 反応の自由エネルギー変化と水素化反応、水素生成反応の速度

第2章から第5章までに示した結果と合わせて、カルボン酸と水素からアルデヒドと水を生成する反応は可逆であると結論できる。また、本結果よりアルデヒド、特にベンズアルデヒドと水の反応は触媒の種類に依存せず、むしろ触媒の比表面積に比例することがわかった。そこで、この反応系の平衡の位置をしるために、まずベンズアルデヒドと水との反応に関して、CHETAH プログラム (The ASTM Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program, Version 4.4) を用いて自由エネルギーを計算した。ベンズアルデヒドのエントロピー変化量については、文献値を使用した³⁾。その結果、自由エネルギー変化 (ΔG) は、300 °Cにおいて $-9.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、400 °Cでは $-5.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ と推算された。また、平衡定数 (K) は、300 °C、400 °Cで、それぞれ 4.0×10^3 、 5.1×10^3 と求められた (Fig. 8.5)。

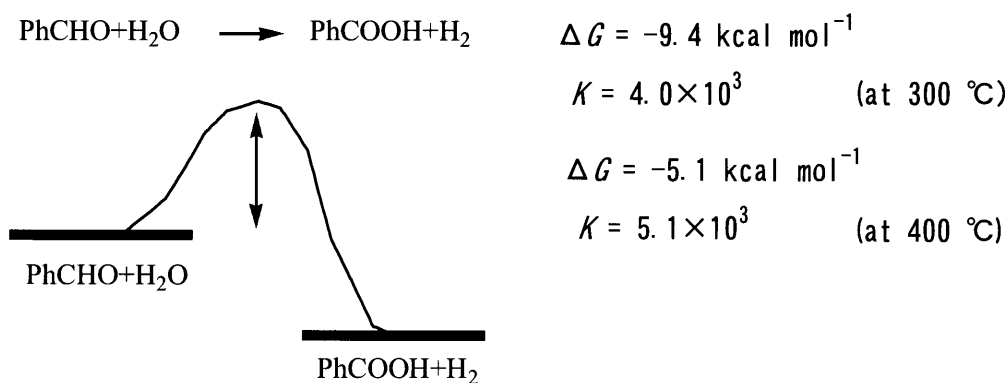


Fig. 8.5 Calculated free energy changes of the reaction between benzaldehyde and water.

次に推算した平衡定数を用い、実験条件下で反応が平衡に達したと仮定し、その時の平衡組成を算出した。400 °Cの条件で、フィード量をベンズアルデヒド 7.5 mmol h⁻¹、H₂O 110 mmol h⁻¹、N₂ 44.6 mmol h⁻¹とすると、平衡に達した場合、安息香酸の生成量は 7.49 mmol h⁻¹で 100%近い転化率となった。これらの計算結果

は、平衡は生成物側に非常に有利であることを示している。しかしながら、以下の実験結果との比較により、これらの計算は誤りを含んでいることがわかった。

逆反応である安息香酸の水素化反応に関して、同様の物性パラメーターを用いて実反応条件（安息香酸 7.5 mmol h^{-1} 、 H_2 368 mmol h^{-1} ）での平衡組成を計算した。その結果、ベンズアルデヒド生成量は 0.7 mmol h^{-1} と極めて低く、実験結果と一致しないことがわかった。

理由として、用いたパラメーターが誤差を含んでいる可能性が考えられる。筆者らは、先に安息香酸の水素化反応熱の計算を試みたことがある。その時、安息香酸ガスとベンズアルデヒドガスの比熱の実測値がないため、物性推算法により求めた比熱の値を用いて水素化反応熱を推算した。その結果、 $380 \text{ }^\circ\text{C}$ において、 $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ の発熱反応と推算された。しかし、ベンチ装置を用いた実測値は数 kcal mol^{-1} の吸熱反応であり、計算値と約 10 kcal mol^{-1} の乖離が見られた。従って、今回使用した CHETAH プログラムにおいて、安息香酸ガスおよびベンズアルデヒドガスの比熱の推算が適当でなかった可能性は十分考えられる。

次に、水素化反応と逆反応である水素生成反応の速度について考察する。 Cr-ZrO_2 触媒を用いた安息香酸の水素化反応におけるベンズアルデヒド生成速度は、 $330 \text{ }^\circ\text{C}$ で $0.54 \text{ (mmol g-cat.}^{-1} \text{ h}^{-1})$ である。一方、同触媒を用いた逆反応であるベンズアルデヒドと水からの水素生成速度は、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ では $0.68 \text{ (mmol g-cat.}^{-1} \text{ h}^{-1})$ であるが、 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ では $0.28 \text{ (mmol g-cat.}^{-1} \text{ h}^{-1})$ と低い。水素生成の反応速度が水素化反応反応速度より遅い理由として以下が考えられる。第3章で、カルボン酸の水素化反応における律速段階は水素の解離吸着にあること述べた。水素化反応においては、触媒表面とカルボン酸の強い相互作用により、ベンゾエート吸着種と解離吸着水素との反応で生成したアルデヒドは触媒表面から容易に脱離するため逐次水素化を受けにくい。同様に、水素生成反応においても、安定なベンゾエー吸着種の存在で水の解離吸着が反応の律速段階となることが推察される。このことは、水素生成速度が水／ベンズアルデヒド比に依存することからも支持される。触媒表面がベンゾエート吸着種で覆われているとき、触媒表面上で水を解離吸着する活性化エネルギーが水素に比べ大きいとすれば、ベンズアルデヒドと水から水素を生成する反応の反応速度が低温で小さいことが説明可能である。しかし、水分子は水素分子との競争的に吸着し、水素の解離吸着を抑制する。

8.4.2 反応機構

ベンズアルデヒドと水から安息香酸と水素が生成する反応機構として、I)安息香酸ベンジルを経由する機構(Tishchenko 反応機構)、II)水の分解による水素生成、III)ベンゾエート吸着種と水との反応が考えられる。以下それぞれについて順に考察する。

I) 安息香酸ベンジル(Tishchenko 反応)を経由する機構

安息香酸ベンジルを経由する機構は以下の反応式で表すことができる。



固体塩基触媒である CaO を触媒とすると、ベンズアルデヒドはいわゆる Tishchenko 反応によって安息香酸ベンジルに転化されることが知られている⁴⁾。エステル生成の活性サイトは、表面の塩基点 (O^{2-}) と酸点 (Ca^{2+}) であると考えられている。つまり、CaO は酸塩基両機能触媒として作用し、吸着ベンズアルデヒドより活性種である $\text{PhCH}_2\text{O-Ca}$ が形成され反応が進行する⁵⁾。酸塩基触媒である ZrO_2 においても、同様な反応が進行し (Eq.(8.3))、生成したエステルが引き続き加水分解されることにより (Eq.(8.4))、安息香酸とベンジルアルコールが生成することは十分に考えられる。ベンジルアルコールは反応条件下で容易に脱水素され (Eq.(8.5))、結果としてベンズアルデヒドと水より等量の安息香酸と H_2 が生成することになる。しかし、 ZrO_2 および Cr_2O_3 触媒では、中間体となる安息香酸ベンジルの生成は検出されなかった。したがって、安息香酸ベンジルを経由する、すなわち Tishchenko 反応を含む反応機構は考えにくい。

II) 水の分解による H_2 生成

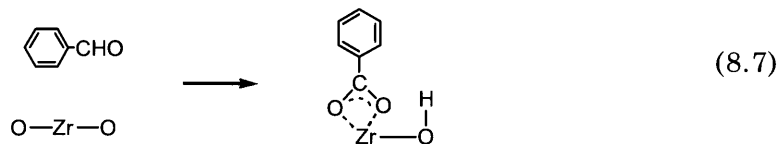
Cr^{2+} のような低原子価の金属は、水を分解して水素を発生することが知られている。(Eq.(8.6)).



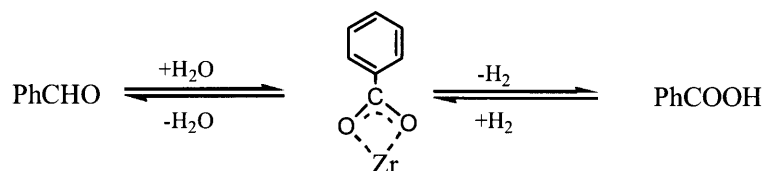
なお、この反応は還元処理した Cr/Al₂O₃ 触媒の Cr²⁺量の定量分析に使用されているほどであるので⁶⁾、Cr-ZrO₂や Cr₂O₃においても Cr²⁺の存在によりこの反応が進行し、H₂が生成している可能性は否定できない。しかしながら、Eq.(8.6)に従えば、Cr²⁺が消費されれば反応は停止するはずであり、ベンズアルデヒドにより Cr³⁺が還元されて、Cr²⁺が再生しているとは考えにくい。また、Cr を含まない ZrO₂ の場合では、Zr³⁺の存在や redox cycle は考えにくいのに対し、ベンズアルデヒドと水により安息香酸と H₂が生成する反応は進行する。したがって、表面上の還元サイトにおける水の分解と H₂生成機構を含む可能性は除外できる。

Ⅲ) ベンゾエート吸着種と水の反応

第3章で述べたように、ベンズアルデヒドは ZrO₂²⁾や α-Mn₃O₄ 表面上¹⁾で、格子酸素をひきつけてベンゾエート吸着種 (8.7)を形成する。



一方、安息香酸は ZrO₂ 表面上でベンゾエート吸着種を形成し、これがアルデヒド生成反応の中間体として考えられている²⁾。アルデヒド生成反応が可逆とすると、逆に、ベンゾエート吸着種はアルデヒドと水からの水素生成反応の中間体でもある可能性が高い(Scheme 8.1)。



Scheme 8.1

一方の水の活性化については、以下のように考察することができる。 ZrO_2 の表面水酸基は、重水により容易に交換することから⁷⁾、 ZrO_2 表面で水は解離吸着するものと考えられる。また、同様に Cr_2O_3 表面において、水は解離吸着することが報告されている⁸⁾。したがって、これらの触媒表面においてベンゾエート吸着種と表面水酸基との反応により安息香酸と水が生成しているという表面反応機構が提案できる。これを、 ZrO_2 表面をモデルとして Fig. 8.6 に示す。ベンズアルデヒドは ZrO_2 上の格子酸素をひきつけベンゾエート吸着種を形成する。一方、ベンズアルデヒドの水素原子は他の格子酸素と反応して表面水酸基、あるいは吸着水素を生成する。水は表面で解離吸着し、吸着 H^+ と表面 OH 基が生成する。表面 OH 基はベンゾエート種のカルボキシル炭素を攻撃し、安息香酸が脱離する。吸着水素原子同士、あるいは吸着水素と表面 OH 基との反応により、触媒表面より水素分子が脱離する。以上のような機構で安息香酸と H_2 が生成していると考えられるが、アルデヒド由来の水素を1:1で含んでいるかどうか等については今後確認する必要がある。

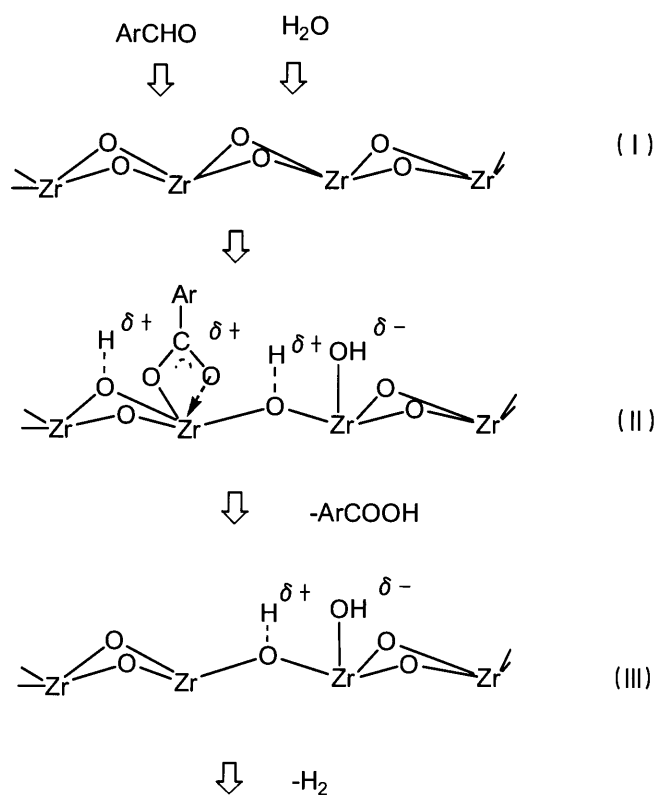


Fig. 8.6 Proposed reaction mechanism

その他に Pt/Pb 触媒による水の存在下のフルフラールの酸化脱水素反応で提案されている gem-diol 型中間体を經由する機構が考えられる(Fig. 8.6)。この場合、生成する水素は酸素で水に酸化され 3-furoic acid が生成することが知られている⁹⁾。gem-diol 型中間体が本反応の中間体である可能性を否定することはできないが、反応機構の確定にはさらなる詳細な検討が必要であろう。

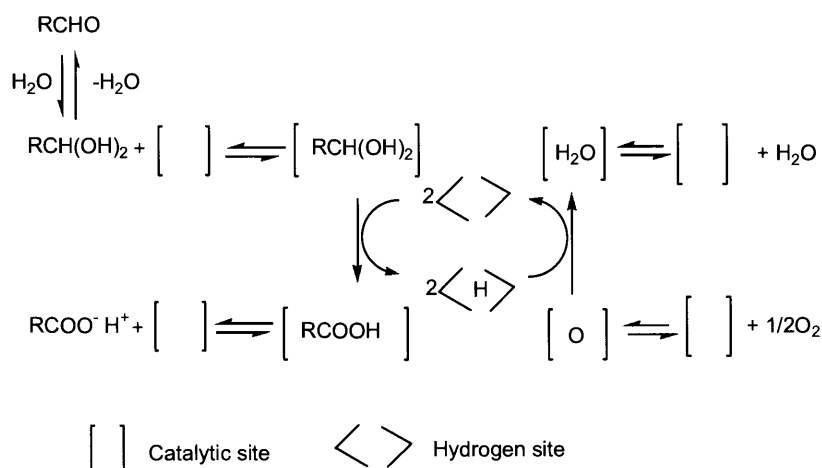


Fig. 8.6 Oxidative dehydrogenation mechanism of an aldehyde

一方、1-ヘプタナールを反応基質とした場合、反応の様相は若干異なっていると考えられる。すなわち、生成する一級脂肪族カルボン酸は2分子間脱炭酸縮合によりケトンに変換されやすい¹⁰⁾。トリデカノンの副生はこの反応により生成していると推定される。また、一級脂肪族アルデヒドであるため Eq.(8.8)に示す Tishchenko の進行によりエステルが生成しやすい。



生成するエステルは加水分解によりさらにアルコールとカルボン酸に変換され、アルコールは脱水素によりアルデヒドに再生されるという機構を含んでいる可能性がある。水の非存在下で反応を実施した場合に、水の存在下よりも転化率が若干高くなる理由として、エステルの脱炭酸反応が進行し、並行して少量の水素生成を伴

う複雑な縮合ケトン化¹¹⁾が進行していることが考えられる。

8.4 結論

ZrO₂, Cr₂O₃ および Cr-ZrO₂ を触媒に用いた芳香族アルデヒドと水との反応で、等量のカルボン酸と H₂ が生成した。このうち、Cr-ZrO₂ が高い活性を示した。反応基質を脂肪族アルデヒドとしても反応が進行した。ベンズアルデヒドと水の反応をモデルとして、反応は表面ベンゾエート吸着種と触媒表面により活性化された水分子との反応で安息香酸と H₂ が生成する反応機構を提案した。

【文献】

- 1) C.A. Koutstall, P.A.J.M. Angerare and V. Ponec, *J. Catal.*, **143** (1993) 573.
- 2) J. Kondo, N. Ding, K. Maruya, K. Domen, T. Yokoyama, N. Fujita and T. Maki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66** (1993) 3085.
- 3) D. Ambrose, J. E. Connet, J. H. S. Green, J. H. Hales, A. J. Head and J. F. Martin, *J. Chem. Thermodynamics*, **7** (1975) 1143.
- 4) K. Tanabe and K. Saito, *J. Catal.*, **35** (1974) 247.
- 5) T. Yamaguchi, Y. Nakano, T. Iizuka and K. Tanabe, *Chem. Lett.*, 1976, 677.
- 6) K. I. Solvitskaya, K. M. Gitis, R. V. Domitriev and A. M. Rubinshtein, *Izv. Akad. Nauk, EER, Ser. Khim.*, **18** (1969) 196.
- 7) N. F. Treyakov, D. V. Fozdnyakov, O. M. Oranskaya and V. N. Filimonov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **44** (1970) 596.
- 8) A. Zecchina, S. Coluccia, F. Guglielminotti and G. Ghiotti, *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 2,774.
- 9) P. Verdeguer, N. Merat and A. Gaset, *Appl. Catal. A*, **112** (1994) 1.
- 10) W. Winkler, *Chem. Ber.*, **81** (1948) 258.
- 11) C. W. Hargis, H. S. Young and J. W. Reynolds, *USP 3453331*(1969).

第9章 まとめ

本研究は、ファインケミカルズ製造用プロセスとして合理的で、かつ地球環境にやさしい実用プロセスの開発を目的とし、三菱化学(株)において芳香族アルデヒドの新しい製造法の基礎研究として行われたものである。本論文では分子状水素を用いるカルボン酸の直接水素化によるアルデヒド製造法に関して、芳香族カルボン酸の水素化用修飾 ZrO_2 触媒、および脂肪族カルボン酸の水素化用高純度 Cr_2O_3 触媒の開発を通じて行なった研究の結果をまとめた。触媒物性や表面酸塩基特性とカルボン酸水素化活性との関係を調べ、水素化生成物の逐次反応の解明、水素化反応速度式の算出、および表面吸着種の追跡による水素化反応機構の推定を行なうことにより、これらの触媒においてアルデヒドが高選択率で得られる理由を明らかにした。さらに、開発した触媒を二塩基酸ジエステルへの水素化反応に適用するとともに、カルボン酸の水素化反応機構を明らかにするため、逆反応、すなわちアルデヒドと水からカルボン酸と水素を生成する反応についても検討を加えた。本研究で得られた知見および成果の要約を以下に記す。

第1章では、研究の背景を述べ、本研究の意義を明示した。また、医薬品、香料等の基幹中間体として重要なアルデヒド類の工業的製造法を概説し、固体触媒を用いる新プロセス開発の重要性を述べた。カルボン酸の直接水素化反応に関して、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文献情報を整理し、カルボン酸水素化触媒開発の重要性を述べた。

第2章では、まず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を述べた。特定物性を有する ZrO_2 が高いアルデヒド選択率を示すこと、および、耐酸性を有することから触媒の基本成分に選定した。第二成分修飾による改良検討を実施し、 ZrO_2 を Cr 修飾することにより、活性、安定性とも実用に値する性能まで向上させることに成功した。さらに、各種カルボン酸の水素化を実施することにより、多品目の芳香族アルデヒドが製造可能であることを確認した。

第3章では、 ZrO_2 および $Cr-ZrO_2$ に関して、触媒物性や表面特性と活性の関係を調べた。反応生成物の逐次水素化反応を解明するとともに、水素化反応に対して速度論的な検討を加え、アルデヒドが高選択率で得られる理由を明らかにした。すなわち、カルボン酸の水素化により生成したアルデヒドは水素化は反応条件下でアルコール体に逐次水素化されるが、アルデヒドとアルコールの間に平衡が存在し、温度の高い水素化条件ではアルデヒド側に平衡が偏っていることが、高いアルデヒド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、カルボン酸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。 $Cr-ZrO_2$ 触媒のCrは、 ZrO_2 の相転移を抑制して比表面積の増加をもたらし、水素化反応中触媒表面上への炭素質蓄積をも抑制する効果を示すことを明らかにした。なお、 ZrO_2 結晶形の違いが活性に及ぼす影響や金属酸化物上での水素分子の活性化機構の解明を今後の研究課題とした。

第4章では、ふたつの α 水素を保有する脂肪族カルボン酸の水素化反応に関して述べた。芳香族カルボン酸水素化触媒を脂肪族カルボン酸の水素化反応に適用すると、脱炭酸縮合反応が併発するためアルデヒド選択率は不十分であった。触媒改良検討を行なうことにより、Cr含有量を高めた $Cr:Zr=15:100$ 原子比組成の $Cr-ZrO_2$ 、および、 $Cr_2O_3/\alpha-Al_2O_3$ が高いアルデヒド選択性を示すことを見出した。 ZrO_2 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、 Cr_2O_3 成分導入によりケトン化能が抑制されるとともに、水素化活性が増大することがわかった。次に触媒の高性能化を目的に Cr_2O_3 /担体系触媒を検討した。担体との組み合わせにおいて、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 SiO_2 や TiO_2 担体ではアルデヒド選択率は著しく低いが、 $\alpha-Al_2O_3$ 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。 $\gamma-Al_2O_3$ 担体系では、 $\gamma-Al_2O_3$ 担体を1080℃以上で前処理することにより、90%以上のアルデヒド選択率が得られることが判った。反応解析より、ケトン化能の低い担体の使用が好ましいことを明らかにした。さらに、10wt% $Cr_2O_3/\alpha-Al_2O_3$ 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章では不飽和脂肪酸の水素化反応に関する研究を行い、不飽和アルデヒドを高選択率で生成する、高純度 Cr_2O_3 触媒の開発について詳述した。10-ウンデセニルアルデヒド(10-UDEH)等の不飽和アルデヒドは高級香料原料としての需要があるが、第4章で開発した Cr-ZrO_2 触媒や $10\text{wt}\%\text{Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を10-ウンデシレン酸(10-UDEA)の水素化に適用すると $\text{C}=\text{C}$ 結合の異性化反応が併発する問題があった。不飽和脂肪族カルボン酸の水素化反応に対し高選択性を示す触媒が開発できれば、広範囲な脂肪族カルボン酸にも適用可能と考え、触媒成分の見直しから検討を開始し、 $\text{C}=\text{C}$ 結合の異性化や水素化反応が殆ど生じない高純度 Cr_2O_3 触媒を見出した。 Cr_2O_3 中のアルカリ金属やアルカリ土類金属等の不純物は触媒表面上に塩基点を発現させ、副反応であるケトン化反応を促進することを明らかにした。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により、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 Cr_2O_3 触媒は、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も確認した。

第6章では、 ZrO_2 および Cr-ZrO_2 触媒の水素化反応の適用範囲を明らかにするため、芳香族、脂環族および脂肪族二塩基酸エステルの水素化反応によって、アルデヒドのなかでも、情報電子材料用原料等として製品価値が増しつあるジアルデヒドを製造する研究を行なった。芳香族反応基質として、*o*-、*m*-、および *p*-フタル酸ジメチル (*o*-、*m*-、*p*-PDM) を選び、水素化反応における置換基位置の影響を調べた。また、脂環族反応基質として *p*-PDM の核水素化体の1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、および脂肪族反応基質としてグルタル酸ジメチルおよびアジピン酸ジメチルを用いた。触媒探索として、 ZrO_2 を基本成分に選び、Cr、Pb、In、や Zn による修飾や焼成温度の影響、ならびに組成に関する検討を実施した。

ZrO_2 触媒上でのフタル酸ジメチルの水素化反応においては、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。*p*-置換体ではモノアルデヒドの水素化でジアルデヒドが得られることから、モノアルデヒドはジアルデヒドの中間体と推定した。脂環式ジエステルの1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル

ルの水素化反応における反応性はテレフタル酸ジメチルとほぼ同等であったことから、ベンゼン環と触媒表面との相互作用は水素化反応に影響しないことが分かった。一方、グルタル酸ジメチルやジピン酸ジメチルの様な脂肪族二塩基酸エステルの水素化では対応するアルデヒドは得られなかった。これらの二つの α 水素を保有する脂肪族二塩基酸エステル原料は、脱炭酸縮合反応が進行するため対応するアルデヒドがえられないと推定した。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 の修飾により、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、ジアルデヒド選択率は 72.4%に達した。

第7章では、FT-IR および CP/MAS ^{13}C -NMR を用いた芳香族二塩基酸ジエステルの触媒上の吸着種の解析と、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。PDM (フタル酸ジメチルエステル) の表面吸着種の FT-IR の解析により、*p*-置換体原料ではモノカルボキシレート吸着種が、*m*-置換体では、モノおよびジカルボキシレート吸着種が、そして *o*-置換体原料ではジカルボキシレート吸着種のみが観察された。*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、水素化反応で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吸着種として触媒表面上に存在することを確認した。以上の結果より、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吸着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 を用いて安息香酸、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。カルボン酸の水素化反応において、水の存在はカルボン酸の転化率を低下させる効果を示すため、反応条件下において水と触媒表面との強い相互作用の存在が示唆された。触媒として ZrO_2 、 Cr_2O_3 および Cr- ZrO_2 を用いて芳香族アルデヒドおよび脂肪

族アルデヒドと水との反応を行い、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。さらに、反応機構について、アルデヒドの吸着により生成したカルボキシレート吸着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カルボン酸と H_2 を与えるが、Tishchenko 反応等が併発して進行するため反応の選択性が低いことを示した。

なお、Appendix に修飾 ZrO_2 触媒の成型技術の開発を中心とした工業触媒化検討、およびベンチスケール設備を使用した工業プロセス化検討の内容を記した。触媒寿命やリサイクルシステムでの不純物蓄積の影響の確認等スケールアップのためのデータの収集や製品の精製検討の内容を概説した。修飾 ZrO_2 触媒は、工業化想定条件下においても優れた安定性を示すこと確認し、各種の芳香族アルデヒドを製造可能な多目的プラントとして技術を完成させた。

以上、本論文では、芳香族カルボン酸および脂肪族カルボン酸の水素化触媒の開発および工業化基礎検討を通じて行なった研究成果を述べた。芳香族カルボン酸水素化用として高性能 $Cr-ZrO_2$ 触媒、および脂肪族カルボン酸水素化用として高純度 Cr_2O_3 触媒の開発に成功し、芳香族アルデヒド、および脂肪族アルデヒドの新製造法としてカルボン酸の直接水素化によるプロセスを完成させた。

三菱化学(株)は本技術により各種の芳香族アルデヒドおよび脂肪族アルデヒドを製造しており、同アルデヒドは市場より高い評価を得ている。

本技術は学会より下記の受賞の栄誉に浴した。

【1】芳香族アルデヒド関係

(1)日本化学会第 40 回化学技術賞（平成 3 年度）

「芳香族アルデヒド新製造法の開発」

真木隆夫・横山壽治・藤井和洋・北井三正（三菱化成）

(2)触媒学会技術賞（平成 3 年度）

「酸化ジルコニウム触媒を用いた芳香族アルデヒド類の新製造法の開発」

真木隆夫・横山壽治・藤井和洋（三菱化成）

【2】脂肪族アルデヒド関係

(1) 日本化学協業協会第 11 回技術奨励賞（平成 8 年度）

「カルボン酸の直接水素化による脂肪族アルデヒド新製造法の開発と
工業化」

三菱化学

本研究を開始した最初は、安息香酸よりベンズアルデヒドを製造するための水素化触媒の開発を目的としていたが、当時、ピレスロイド系殺虫剤の開発が活発で、共通原料の *m*-フェノキシベンズアルデヒドやそのアルコール体の安価な製造法が望まれていたこともあり、高性能 Cr-ZrO₂ の発見が契機となり、適用範囲の広い芳香族アルデヒド製造法技術の開発へと目的が変わって行った経緯がある。幸運にも、Cr-ZrO₂ はカルボン酸のカルボキシル基をアルデヒドに変換する選択性が高く、他の置換基を合わせもつ各種のアルデヒド製造にも適用可能な触媒であることが確認され、各種芳香族アルデヒド製造のための多目的プラント搭載用触媒として工業化することができた。

一方、農薬の効力については一定の散布期間を経るとダニなどは耐性が出ることが知られており、製品寿命は石油化学等のマス型製品に比べ比較的短いとされている。ピレスロイド系殺虫剤も例外にもれず、ある時期から *m*-フェノキシベンズアルデヒドの需要は減少することになった。

アルデヒド事業を維持発展するため新製品が必要となり、次に何を開発するかが課題とされた。アルデヒド製品群のなかで香料等の民生向けの製品は製品寿命が比較的長いとされていたので、高級香料の 10-ウンデセニルアルデヒド(10-UDEH)の新製造法を目的に触媒開発を行なうことになった。Cr-ZrO₂ の改良からスタートした検討であった。あるとき、触媒活性を比較するため、ZrO₂ を除いて Cr₂O₃ だけで反応したところ、活性は低いながら C=C 二重結合の異性が大幅に抑制されたアルデヒドが生成することを、幸運にも発見することができ、最終的に工業化プロセスとして完成させるに至った。

有機ファインケミカル中間体は、少量ないし中規模で多品目が生産されているが、その製造法は今もって当量以上の試薬を必要とする有機合成的手段が中心であり、生産に伴って廃棄物が多く発生する。したがって、将来的には環境負荷が低いより合理的な製造法に置き換わって行く必要があるだろう。

カルボン酸の水素化によってアルデヒドを製造するという新しいプロセスの開発に成功した要因を挙げれば、水素化触媒である Cr-ZrO₂ および高純度 Cr₂O₃ の発見という一語に尽きよう。反応に求められている機能を明らかにして付与させれば、単純な酸化物触媒でも、プロセスの主役を十分に演ずることが可能であることを教示しているものであり、今後の触媒開発の一助になればと考えている。

最後に、企業における触媒研究の今後について一言触れる。これまで企業における触媒研究は、新規プロセスの開発、新規触媒の開発と言った、いわば提示された大きな目的の中で効率的かつ質の高い研究を行うことにより、目標を達成することに主眼が置かれていた。その意味ではいわゆる手段となる技術としての性格が強かったといえる。しかしながら、グローバルな規模での大競争の時代に入った最近では、手段型の研究の割合は減少する一方、どんな製品を開発すべきか、目的指向型の研究が重要度を増しつつある。今後このような目的型の研究に触媒技術を生かしてゆくことが必要となろう。固体触媒技術を駆使した新製品群の開発に期待したい。

以上

本論文の内容は以下の刊行物に公表した。

第 1 章

Hydrogenation of carboxylic acids to the corresponding aldehydes (Appl. Catal. A: General, **221** (2001) 227-239.)

第 2 章

Novel direct hydrogenation process of aromatic carboxylic acids to the corresponding aldehydes with ziconia catalyst (Appl. Catal., **88** (1992) 149-161.)

第 4 章

Hydrogenation of aliphatic carboxylic Acids to corresponding aldehydes over Cr₂O₃-based Catalysts (Appl. Catal. A: General, **276** (2004) 179-185.)

第 5 章

Novel Direct Hydrogenation Process of Aromatic Carboxylic Acids to the Corresponding Aldehydes with Ziconia Catalyst (Stud. Surf. Sci. Catal., **90** (1994) 47-58.)

Direct Hydrogenation of 10-Undecenoic Acid to 10-Undecenylaldehyde with Chromia Catalyst (Stud. Surf. Sci. Catal., **92** (1995) 331-334.)

第 6 章

Hydrogenation of Dicarboxylic Acid Diesters to Corresponding Dialdehydes over ZrO₂ Based Catalysts (Part 1) Reactivity of Barious Dicarboxylic Acid Diesters (J. Jpn Petrol. Inst., **47** (2004) 335-340.)

第 7 章

Hydrogenation of Dicarboxylic Acid Diesters to Corresponding Dialdehydes over ZrO₂ Based Catalysts (Part 2) Analysis of Catalyst Surface Using Diffuse

Reflectance FT-IR and CP/MAS ^{13}C NMR Spectroscopy (J. Jpn Petrol. Inst., **47** (2004) 341-347.)

第 8 章

Formation of dihydrogen and carboxylic acid from water and aldehyde over metal oxide catalysts (Appl. Catal.A: General, **125** (1995) 159-167.)

Appendix. 修飾 ZrO_2 工業触媒開発とカルボン酸水素化によるアルデヒド製造の工業プロセス開発

A.1 緒言

修飾 ZrO_2 は各種カルボン酸の水素化反応に高い活性を示し、工業プロセス触媒としても十分な可能性が認められたため、工業プロセス化検討を実施した。

比較的早期に触媒の基本組成を決定できたが、当時比表面積の大きな ZrO_2 の成型技術は殆ど知られていなかったことから、触媒の成型技術開発を含む工業触媒化が大きな課題であった。さらに、高融点の芳香族カルボン酸を気相で反応させる工業化プロセスも未開であったため、スケールアップ検討には大きな労力を必要とした。

触媒成型検討については三菱化学(株)四日市開発研究所のメンバーが試行錯誤を繰り返した後に、工業触媒化技術を確立した。水素化反応のスケールアップ検討は黒崎工場製造四部技術室のメンバーが担当した。高融点の芳香族カルボン酸の気化方法が課題となったが、スプレー気化方式の採用により工業プロセス技術を確立できた。さらに、黒崎工場開発研究所のメンバーが各種芳香族アルデヒドの製造検討を実施し、本技術は多種芳香族アルデヒドを製造可能な多目的プラントとして実現化された¹⁾⁻³⁾。

本章では、触媒成型技術の開発、および工業プロセス化検討経緯について述べる。また、芳香族アルデヒドの製品ならびに用途について紹介する。

A.2 修飾 ZrO_2 の成型技術検討

触媒の成型は工業触媒の要件として必要である。活性成分をシリカやチタニアのような成形された担体に担持した場合に、触媒性能が影響を受けないのであれば担持による工業触媒化は容易である。しかしながら、カルボン酸の水素化反応は不純物の影響を受けやすいこと⁴⁾⁻⁶⁾、および担持触媒では修飾 ZrO_2 の十分な性能を発揮できなかったことから担持による工業触媒化を断念せざるをえなかった。そこで、 ZrO_2 粉末を成型する技術検討が必要となった。

一般的に触媒成形においては成型助剤として各種のバインダーが使用されるが、無機系バインダーは水素化反応に与える影響が大きいため、バインダーの選定にあ

たつては注意を要した。

焼成工程で燃焼除去可能な有機系バインダーを検討したが、不純物や触媒の細孔分布変化などの影響を注意深く検討する必要がある。特に、ミクロポアーしか有さない触媒では、水素化反応途中で破碎してしまうことが判明したため、ミクロポアーとマクロポアーを有するバイモーダルな触媒に成型する技術の確立が必要とされた。最終的には燃焼除去可能な複数の有機バインダーを併用することにより成形技術を確立することが出来た^{7),8)}。

代表的な触媒の細孔分布図を Fig. A.1 に示す。本反応においては、原料および生成物とも触媒細孔内での拡散が遅いと考えられ、ミクロポアーしか持たない触媒(B)では活性が低く、アルデヒドの逐次反応も進行し易い。また、活性劣化の面でもミクロポアーしかもたない触媒(B)は劣っていることがわかった。成型技術の確立により得られた触媒(A)は、反応原料および生成物の拡散を促進するマクロポアーを合わせて持つバイモーダルな細孔構造を有し、工業触媒として優れた性能を示す⁸⁾。

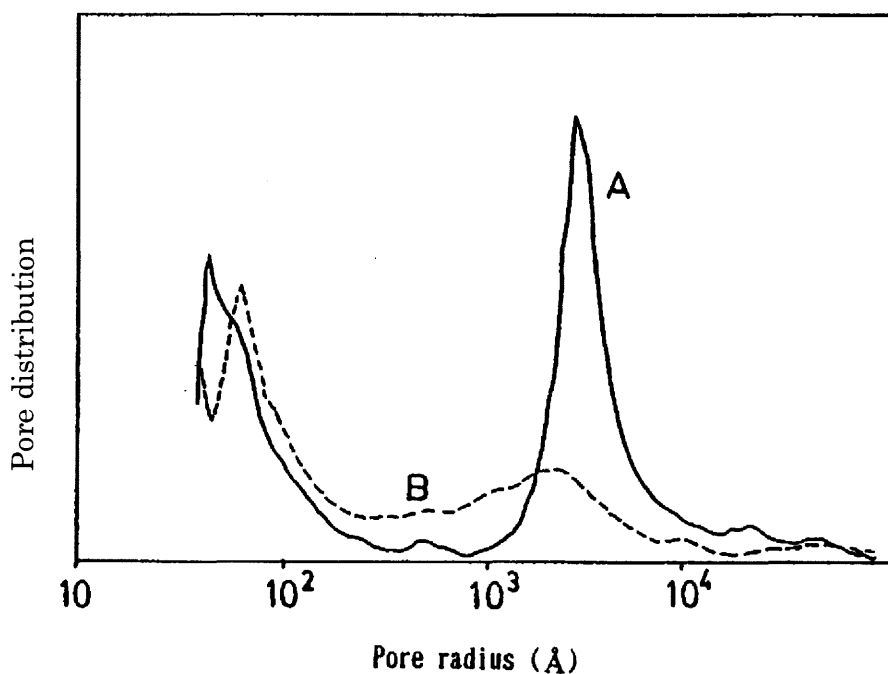


Fig. A.1 Pore distribution profile of modified ZrO_2 catalysts.
A: bimodal, B: micropore rich.

A.3 工業プロセス化検討

工業プロセス化検討にあたっては、まず実験室において小スケール実験にて触媒の組成、触媒製法の最適化を行った。次に、反応温度、圧力、および原料濃度を中心とした基本的な反応条件と反応成績の関係、および速度式について詳細に検討し、工業化条件の範囲を絞り込んだ。

固定床反応器を有するベンチスケール設備を建設し、触媒寿命の確認、リサイクルシステムでの不純物蓄積、製品の精製検討などを行ない、スケールアップのためのデータを収集した(Table A.1)。修飾 ZrO_2 は、工業化想定条件においても優れた安定性を示すことが確認された。

Table A.1

実験室，ベンチテスト検討項目

	スケール	検 討 項 目
実験室	10 cc (常圧)	触媒初期活性，スクリーニング 触媒改良検討 速度式検討
	50 cc (常圧) 加圧	反応条件検討 温度，圧力，原料，ガス流量他 ショートライフテスト(5日位) 触媒再生条件検討 速度式検討
ベンチ	2.5~5l (常圧) 加圧	本格対応ガスリサイクル下での検討 触媒長期ライフテスト(約3カ月) 本格対応再生検討 原料気化方式 材質検討 反応熱推定 原料変更による併産テスト サンプル試作；品質評価

次に、リサイクル水素ガス中に蓄積される不純物が反応成績に与える影響を調べるため、影響の可能性ある CO 、 CO_2 、水分について、実験室およびベンチ設備で添加テストを行った。結果の一例を Fig.A.2 に示す。

CO や CO_2 は水素化反応に全く影響を及ぼさないが、水分がカルボン酸転化率を

かなり低下させることがわかった。この結果より、本格プラントでは、リサイクルガスの水分を深冷凝縮させて、系内の水分濃度の上昇を防止する方策を採用することとなった。第8章で述べたように、カルボン酸の水素化反応は可逆反応⁹⁾である。リサイクル水素ガス中に水分が蓄積されるとカルボン酸転化率が低下する理由のひとつは水分と生成アルデヒドとの反応による逆反応の進行によるものと推定している。

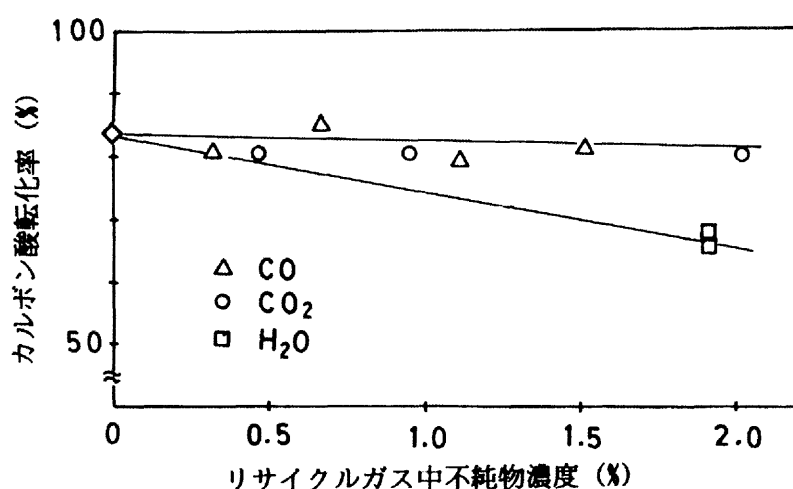


Fig. A.2 リサイクルガス中の不純物の影響

次に、ベンチスケール試験において、最適反応条件下の長期ライフテスト（約3カ月）を行なった。反応成績の推移を確認するとともに、中途に触媒再生を数回行なうことにより、触媒再生後の反応成績、触媒寿命についての検討を加えた。最終的には劣化した触媒を用いたときの水素化反応速度を Eq. (A.1) で表現できた。

$$r = (A - B \times \text{day}) k_1 P_{CA}^\beta \exp[-\Delta H/R(T - n\Delta T)] \quad (\text{A.1})$$

ここで、 r: 反応速度

A, B: 触媒劣化定数

k₁: 定数

ΔH : 活性化エネルギー

P_{CA} : カルボン酸分圧

β : 次数

n : 再生回数

ΔT : n 回再生後の触媒活性を温度項で補正

完全再生時 $\Delta T=0$

以上の検討結果により、年2～3回の割合で触媒を再生することにより工業触媒としての性能が維持可能であることを確認した。

A.4 プロセスの各種芳香族アルデヒド併用化

各種芳香族カルボン酸およびアルデヒドの基本物性の一例を Table A.2 に示す。沸点、融点ともかなりの広範囲にわたっていることがわかる。各原料について基本的な反応条件を選定し、まず触媒寿命を実験室で確認した。沸点、あるいは融点が高く、熱安定性面で変質等が懸念されるものについては、ベンチ設備を用いて気化条件、および凝縮条件を詳細に検討した。

Table A.2 芳香族カルボン酸、アルデヒドの物性

No.	化合物名	分子量	融点/°C	沸点/°C (Torr)
1	<i>m</i> -フェノキシ安息香酸	214.22	145	209 (10)
	<i>m</i> -フェノキシベンズアルデヒド	198.22	17~20	140 (2.6)
2	<i>p</i> - <i>tert</i> -ブチル安息香酸	178.23	165~167	170 (10)
	<i>p</i> - <i>tert</i> -ブチルベンズアルデヒド	162.23	-	112~114 (13)
3	<i>p</i> -トルイル酸	136.15	179	274~275
	<i>p</i> -トルアルデヒド	120.15	-5~-4	204

反応圧の高い条件は反応平衡的に有利であり、反応生成ガスの凝縮も楽となる。一方、原料の気化のためより高温が必要となるので、熱安定性の悪い原料については変質等が懸念される。

カルボン酸の気化方式については、当初液相へのガスバブリング方式を採用していたが、ベンチ設備を用いた検討の結果、液滞留のある方式では原料の熱劣化が生ずること、また設計面でも蒸発能力等に限界が生じる可能性があることが判明した。種々検討した後に、スプレー気化方式に途中より変更して、検討をやりなおすことになった。しかしながら、結果としてこの方式を採用することにより、原料の熱劣化を防止するとともに、大幅なレート変更も可能になり、マルチプラントとして最適な方式が確立された。

プロセスフローを Fig. A.3 に示す。溶融した芳香族カルボン酸は気化器に供給され水素ガスと混合される。反応は若干の吸熱反応であるため、反応原料は予熱器で加熱された後反応器に導入され、水素化反応が行われる。反応は 350–400 °C、水素圧 0–0.3 MPa の条件で実施される。反応生成物は液成分とガス成分を分離後、液成分は精製されアルデヒド製品になり、過剰の水素ガスは反応器にリサイクルされる。プロセスは各工程において原料に応じた最適な条件設定ができるよう設計されており、同時に製品の切り替え時の洗浄、相互汚染の防止につても、設備面、運転管理面で工夫がなされ、きわめて高純度の製品を高収率で得ることが可能になっている。

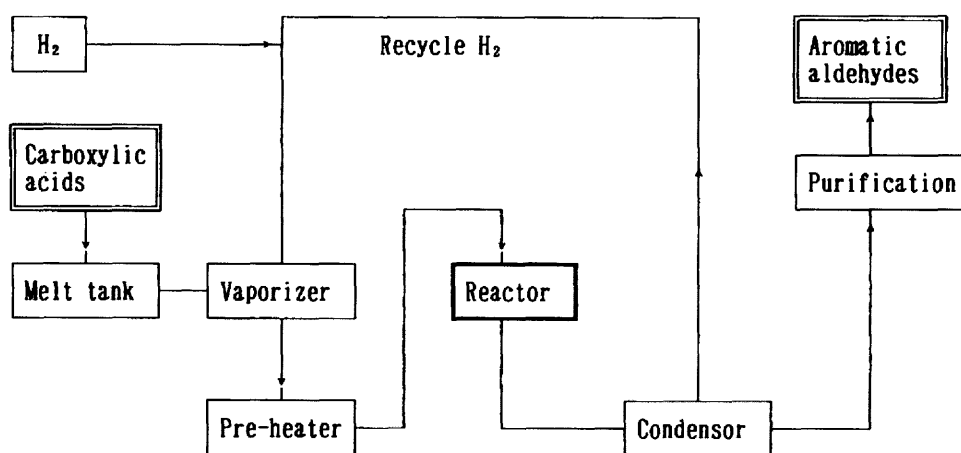


Fig. A.3 Process flow diagram of the multi-purpose plant.

A.5 工業化実績

本技術をもとに、1988年に三菱化学（当時三菱化成）黒崎工場に年産2,000t規模のプラントが建設された。運転開始に際しては大きなトラブルも無く、以来、順調に稼動している。

製造実績のある製品の一例とその用途をTable A.3に示す。*m*-フェノキシベンズアルデヒドとそのアルコール体はピレスロイド系殺虫剤の共通中間体（Fig. A.4）として重要である。三菱化学では同アルデヒドを用い「マブリック®」を製造していた。*p*-*tert*-ブチルベンズアルデヒドは農薬原料（三菱化学 pyranica®）および香料であるリリーアルデヒドの原料としての用途が伸びている（Fig. A.5）。本技術による製品はいずれも高純度であることもあり、市場での評価は極めて高い。

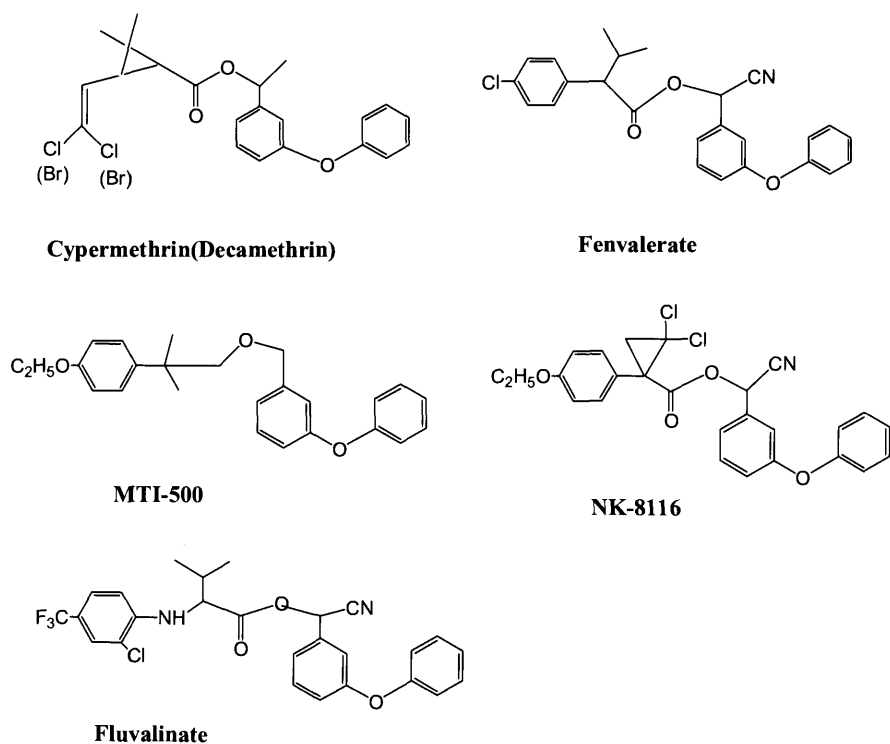


Fig. A.4 ピレスロイド系殺虫剤の例

Table A.3 芳香族アルデヒド製品とその用途

No.	アルデヒドまたは誘導体	主な用途
1	<i>m</i> -フェノキシベンズアルデヒド	ピレスロイド系殺虫剤原料他
2	<i>m</i> -フェノキシベンジルアルコール	ピレスロイド系殺虫剤原料
3	<i>p-tert</i> -ブチルベンズアルデヒド	香料・農業原料
4	<i>p</i> -トルアルデヒド	香料, 樹脂添加剤原料

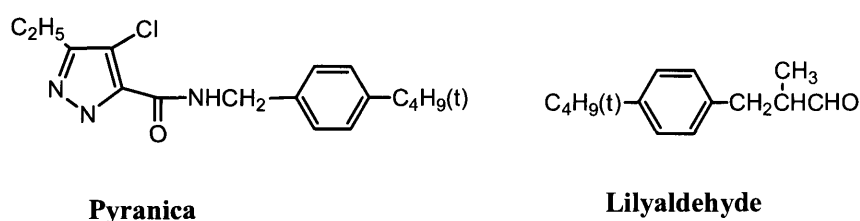


Fig. A.5 *p-tert*-ブチルベンズアルデヒドの誘導体例

A.6 本技術の特徴

本プロセスの特徴を以下にまとめた。

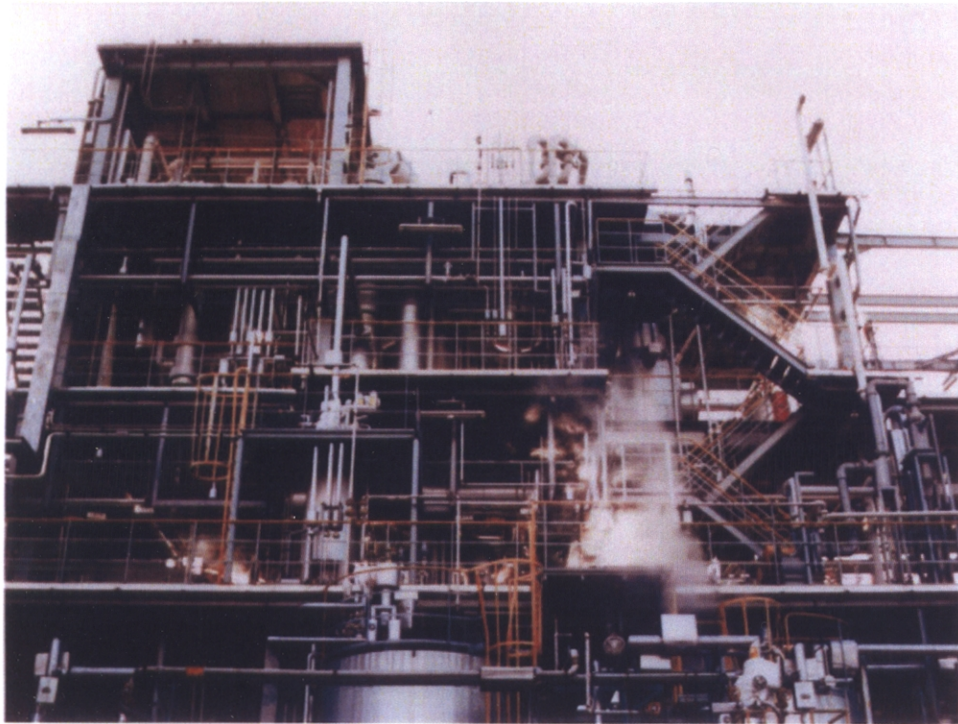
- 1) 高選択性の触媒反応により、芳香族カルボン酸を直接水素化することにより芳香族アルデヒドを効率的に生産することができる。
- 2) 溶媒等の存在しない気相水素化反応で、プロセスは簡略されているため、製品に応じ条件変更が容易であり、マルチプラントとして適応性が広い。
- 3) 触媒寿命が長い。
- 4) 原料の原単位が優れている。
- 5) 廃棄物が少ない。

A.7 結論

カルボン酸水素化による芳香族アルデヒド製造プロセスについて、修飾 ZrO_2 の工業触媒化を目的とした触媒成型技術検討を元に触媒成型技術を目的とした実用触媒化検討、および固定床反応器を有するベンチスケールの設備を用いた工業プロセス化検討を行なった。触媒寿命やリサイクルシステムでの不純物蓄積の影響を確認し、スケールアップのためのデータを収集するとともに製品の精製検討などを行なった。修飾 ZrO_2 は工業化想定条件においても優れた安定性を示すことが確認され、本格プラント建設により、世界初のカルボン酸の水素化による芳香族アルデヒドの製造プロセスが完成するに至った。三菱化学では本技術により、1998年から2,000 t/y 規模で *m*-フェノキシベンズアルデヒドを含む数品目の芳香族アルデヒドの本格的生産を開始した。

【文献】

- 1) 横山壽治, 藤井和洋, ペテロテック, 14 (1991) 633.
- 2) 真木隆夫, 横山壽治, 藤井和洋, 触媒, 35 (1993) 2.
- 3) R. A. Sheldon and H. van Bekkum, "Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis", WILEY-VCH, Weinheim (2001) p.370.
- 4) 真木隆夫, 横山寿治, 日特開昭 60-152434 (1985).
- 5) 真木隆夫, 横山寿治, 日特開昭 60-243037 (1985).
- 6) 真木隆夫, 横山寿治, 日特開昭 61-115042 (1985).
- 7) 中島親彦, 内田登司, 真木隆夫, 横山寿治, 瀬戸山亨, 日特開昭 62-14942 (1987) .
- 8) 中島親彦, 内田登司, 真木隆夫, 横山寿治, 瀬戸山亨, 日特開昭 62-21712 (1987) .



芳香族アルデヒド・多目的プラントの写真