



Ru-Sn および Rh-Sn 触媒によるカルボン酸類の水素化反応

田原, 勝彦

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

1997-09-17

(Date of Publication)

2012-07-11

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙2155

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.11501/3141200>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2002155>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



神戸大学博士論文

Ru-Sn および Rh-Sn触媒による
カルボン酸類の水素化反応

平成9年8月

田 原 勝 彦

神戸大学博士論文

Ru-Sn および Rh-Sn触媒による
カルボン酸類の水素化反応

田 原 勝 彦

要 旨

本論文では、担持Rh-Sn触媒あるいはRu-Sn触媒の触媒調製条件、反応条件の効果を詳細に検討、解析し、カルボン酸もしくはカルボン酸エステルの工業的に利用可能な水素化触媒を確立するとともに、これらの水素化反応における触媒の表面状態、活性金属種、反応機構を明らかにした。

高分子量のジカルボン酸ジエステルの温和な条件下での水素化を行うことを目的として、液相反応における担持Rh-Sn触媒によるオレイン酸メチル二量体のC=O結合およびC=C結合の水素化活性について調べた。RhだけではC=O結合の水素化に活性を示さないがSn/Rh比が高くなるにつれてC=O結合の水素化活性は上昇しC=C結合の水素化活性は減少した。調製時におけるSn出発化合物は活性に影響を及ぼし、中でもSnEt₄とSnCl₂がC=O結合の水素化に有効であった。これはSn化合物の分解されやすさに起因すると考えた。触媒の還元温度を600～800℃にするとC=C結合の水素化活性は低下した。Rh(acac)₃とSnCl₂を用いて含浸法で調製したRh-Sn/アルミナ触媒において、オレイン酸メチル二量体を83%の収率で水素化することができた。

比較的低分子量で単一の組成のジカルボン酸ジエステルである1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルエステルおよびその他いくつかのカルボン酸エステルの温和な条件下での水素化を目的として、液相反応における担持Rh-SnまたはRu-Sn触媒の調製法とカルボン酸エステルのC=O結合の水素化活性について調べた。Ru-Sn系触媒の方がカルボン酸エステルの水素化反応に有効であり、触媒調製時のSn化合物の種類によってC=O結合の水素化活性は変化し、 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ と $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ がC=O結合の水素化に有効であった。担体種がC=O結合の水素化活性に影響を与え、アルミナとチタニアがC=O結合の水素化に有効であった。 SnCl_2 から調製した触媒では、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルエステルの水素化にほとんど活性を示さないが、焼成温度の上昇とともに塩素が除去されC=O結合の水素化活性は上昇した。焼成を行った後にアルカリで洗浄処理を行ったRu-Sn触媒がC=O結合の水素化にもっとも有効であり、78 %の収率で目的のジオールを与えた。その結果をもとに、塩素の存在がSnの還元をさまたげ活性を低下させると考察した。

工業化可能なカルボン酸の直接水素化触媒を得ることを目的として、含浸法の種々の工程を変化させた担持Ru-Sn触媒を調製し液相反応におけるカルボン酸のC=O結合の水素化活性について調べた。触媒調製時のSn化合物の種類によって

C=O結合の水素化活性は変化し、 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ 、 K_2SnO_3 と Na_2SnO_3 がC=O結合の水素化に有効であった。Sn/Ru比を上昇するにつれて、C=C結合の水素化活性は減少しC=O結合の水素化活性は上昇した。触媒調製時の焼成温度と還元温度を高めるとC=O結合の水素化活性は上昇した。Snを含浸した後に高温で焼成を行うとSnの分散が高まり、その後にRuを含浸するとRuとSnの接触が容易になったと考察した。

また、高温での還元はSnの還元と引き続くRuとの合金化が促進されていると考察した。高温での焼成工程を導入したRu-Sn触媒は種々のカルボン酸の水素化反応にも有効であり、ロジンのC=O結合の転化率90 %、選択率100 %に達した。また、このRu-Sn触媒は流通系においてもカルボン酸を水素化することができ、10 kg/cm²の水素圧で260 °Cにて40 dm³/hの水素流量という非常に温和な条件でもロジンの水素化活性は非常に高く、ロジンの転化率、選択率は100 %に達した。

これは含浸法で調製したRu-Sn触媒で高収率、高選択的にカルボン酸の直接水素化が成功した初めての知見である。

カルボン酸やカルボン酸エステルの水素化に高い活性を示したRu-Sn触媒について化学吸着法、昇温還元法および透過型電子顕微鏡 などにより、触媒表面構造および活性点の構造について調べた結果、高活性を示す触媒では表面でRuとSnの混合が高まることによってRu-Sn合金が生成していると考察した。本内容は、

C=O結合の水素化反応に高活性を示す触媒でRu-Sn合金の存在を直接示した初めての知見である。

目 次

	頁
第1章 序論	1
第2章 Rh-Sn担持触媒を用いたオレイン酸メチル二量体の水素化反応	9
2.1 緒言	9
2.2 実験	10
2.3 結果と考察	16
2.3.1 オレイン酸メチル二量体の水素化反応生成物の同定	16
2.3.2 Sn出発物質のエステル水素化活性におよぼす影響	21
2.3.3 Sn/Rh比の影響	24
2.3.4 触媒の還元温度が活性と選択性に及ぼす影響	27
2.4 結論	30
第3章 Ru-Sn触媒による1,4-シクロヘキサン-ジカルボン酸-ジメチルエステルの水素化反応	35
3.1 緒言	35
3.2 実験	36
3.3 結果と考察	39
3.3.1 金属の種類および担体の種類の選定	39
3.3.2 Ru-Sn触媒におけるSn出発物質のCHDMの収率に対する影響	43
3.3.3 SnCl ₂ より調製したRu-Sn触媒における焼成および洗浄の影響	44
3.3.4 Ru-Sn触媒によるCHDCの水素化における担体の影響	50
3.3.5 Ru-Sn/アルミナ触媒による種々のカルボン酸エステルの水素化反応	51
3.4 結論	54
第4章 Ru-Sn担持触媒によるカルボン酸の水素化反応	57
4.1 緒言	57
4.2 実験	58
4.3 結果と考察	65
4.3.1 Sn出発物質のロジンの水素化活性および選択性に及ぼす影響	65
4.3.2 担体の影響	69
4.3.3 Sn/Ru比の影響	71
4.3.4 触媒前駆体の焼成温度および触媒の還元温度の影響	72
4.3.5 Ru-Sn/アルミナ触媒による種々のカルボン酸の水素化反応	82
4.4 流通式反応器におけるロジンの水素化反応	85
4.5 結論	87

第5章 含浸法Ru-Sn触媒における調製条件と触媒表面のキャラクタリゼーション	91
5.1 緒言	91
5.2 実験	92
5.3 結果と考察	94
5.3.1 化学吸着法およびXRDによるRu-Sn/アルミナ触媒のキャラクタリゼーション	94
5.3.2 走査型電子顕微鏡（SEM）および透過型電子顕微鏡（TEM）による触媒表面構造の分析	101
5.3.3 TPRによるRu-Sn金属種の分析	108
5.4 結論	110
第6章 総括	113

図表リスト

1. 序論

Fig.1.1 Synthesis of alcohols

2. Rh-Sn担持触媒を用いたオレイン酸メチル二量体の水素化反応

Table 2.1 Analytical data of methyl oleate dimers and their hydrogenation products

Table 2.2 Effect of Sn compound of Rh-Sn catalysts on hydrogenation of methyl oleate dimer

Table 2.3 Effect of addition of tin on the catalytic activity and selectivity

Table 2.4 Effect of reduction temperature over the Rh-Sn/alumina catalysts

Fig. 2.1 Flow chart of analysis

Fig. 2.2 Suggested structure of methyl oleate dimers and their hydrogenation products

Fig. 2.3 Hydrogenation of methyl oleate dimer (1-b)

Fig. 2.4 Effect of addition of tin on the catalytic activity and selectivity

Fig. 2.5 Effect of reduction temperature on the hydrogenation activity

3. Rh-SnまたはRu-Sn触媒による1,4-シクロヘキサン-ジカルボン酸ジメチルエステルの水素化反応

Table 3.1 Surface area and pore volume of various supports

Table 3.2 Effect of support of Rh-Sn catalysts on hydrogenation of CHDC

Table 3.3 Hydrogenation of CHDC on Ru-Sn/titania catalysts

Table 3.4 Effect of starting material of Sn in Ru-Sn catalysts on the yield of CHDM

Table 3.5 Effect of calcination with washing of the catalyst precursor

(Sn/alumina) on hydrogenation of CHDC

Table 3.6 Gas adsorption of the Ru-Sn/alumina catalysts

Table 3.7 Effect of support in the Ru-Sn catalysts on hydrogenation of CHDC

Table 3.8 Hydrogenation of various carboxylates on the Ru-Sn/alumina catalysts

Table 3.9 Hydrogenation of methyl oleate dimer on Ru-Sn catalysts

Fig.3.1 Hydrogenation of 1,4-cyclohexane-dicarboxylic acid dimethylester (CHDC)

Fig.3.2 Effect of calcination and washing of the catalyst precursor (Sn/alumina)
on CHDM yield and removed Cl

Fig.3.3 Adsorption capacity of CO and H₂ on the Ru-Sn catalysts

4. Ru-Sn担持触媒によるカルボン酸の水素化反応

Table 4.1 Surface area and pore volume of various supports

Table 4.2 Effect of Sn compound in Ru-Sn catalysts on hydrogenation of rosin

Table 4.3 Composition of the Ru-Sn/alumina catalysts prepared from various Sn compounds

Table 4.4 Effect of support in the Ru-Sn catalysts on hydrogenation of rosin

Table 4.5 The relationship between Sn/Ru ratio and C=O or C=C hydrogenation activity

Table 4.6 Effect of calcination temperature of the catalyst precursor (Sn/alumina)
on hydrogenation of rosin

Table 4.7 Effect of reduction temperature of the Ru-Sn catalysts on hydrogenation of rosin

Table 4.8 Gas adsorption of the Ru-Sn catalysts

Table 4.9 Hydrogenation of various carboxylic acids on the Ru-Sn/alumina catalyst

Table 4.10 Hydrogenation of rosin with the Ru-Sn/alumina catalysts in the flowing system

Fig.4.1 Flow chart of the flow system

Fig.4.2 Structure of rosin

Fig.4.3 Hydrogenation of rosin to rosin alcohol

Fig.4.4 Effect of Sn/Ru ratio in the Ru-Sn/alumina catalysts on hydrogenation of rosin

Fig.4.5 Effect of calcination temperature of the catalyst precursor (Sn/alumina)
on hydrogenation of rosin

Fig.4.6 Effect of reduction temperature of the Ru-Sn/alumina catalysts
on hydrogenation of rosin

Fig.4.7 Dependence of calcination temperature on adsorption capacity of CO and H₂

Fig.4.8 Dependence of reduction temperature on adsorption capacity of CO and H₂

Fig. 4.9 Scheme of supported process of Sn and Ru on alumina

5. 含浸法Ru-Sn触媒における調製条件と触媒表面のキャラクタリゼーション

Table 5.1 CHDM yield and adsorption capacity of the Ru-Sn/alumina catalysts prepared from
SnCl₂ with calcination and washing

Table 5.2 Adsorption capacity of Ru-Sn/alumina catalysts and hydrogenation activity of rosin

Fig.5.1 XRD pattern of the Ru-Sn/alumina catalysts prepared from SnCl₂
with calcination and washing

Fig.5.2 XRD pattern of the Ru-Sn/alumina catalysts prepared from K₂SnO₃ with calcination

Fig.5.3 Relationship of CO adsorption, O₂ adsorption and hydrogenation activity for rosin

Fig.5.4 SEM-EPMA images of the Ru-Sn catalyst prepared from (Bu₃Sn)₂O (×10,000)

Fig.5.5 SEM-EPMA images of the Ru-Sn catalyst prepared from SnCl₂ (×10,000)

Fig.5.6 TEM images of the Ru-Sn catalysts (×500,000)

Fig.5.7 TEM-EPMA analyses of the Ru-Sn catalysts

Fig.5.8 Temperature programmed reduction of the Ru-Sn catalysts

6. 総括

Fig.6.1 Hydrogenation of carboxylic acid on Ru-Sn catalyst

第一章 序論

近年、化学工業において用いられる化合物は付与される化学的性質に対する要求が増すにつれ複雑なものになり、それらを製造する合成法も工程数の増長を余儀なくされている。また今日の化学製品では、中間原料としてアルコール化合物の重要性が高くなっている。例えば、ポリエステル、ポリウレタンのような高分子化合物において種々の特性を付与する目的でそのモノマーであるジオール体の構造が注目されている。また、医薬品、生体類似物質である生化学品、液晶合成原料化合物としてアルコール化合物の合成は必須とされている。

アルコール化合物を合成する手段としては、アルデヒド、カルボン酸もしくはカルボン酸エステル化合物の水素化反応による方法、オレフィンの水和反応による方法、エポキシ化合物の水素化もしくは加水分解による方法などが挙げられる(Fig. 1.1)。そのうち、カルボニル基を持つ化合物の水素化によるアルコールの製造は他の反応と比べて反応の容易さ、原料化合物の得やすさおよび費用の観点より化学工業においては有利である。しかしながらアルデヒドはその毒性により、また、カルボン酸はカルボキシル基が安定であるため多用されていない。カルボン酸を直接水素化する試みは、以前より試みられたが、カルボキシル基が安定なことおよび酸性による触媒や反応装置の腐蝕のため、良好な触媒系が得られていない。銅クロム酸化物の結晶をスピネル型にすることによって耐酸性を付与し、高温、高圧条件下、カルボン酸の直接水素化を行う試みがヘンケル社

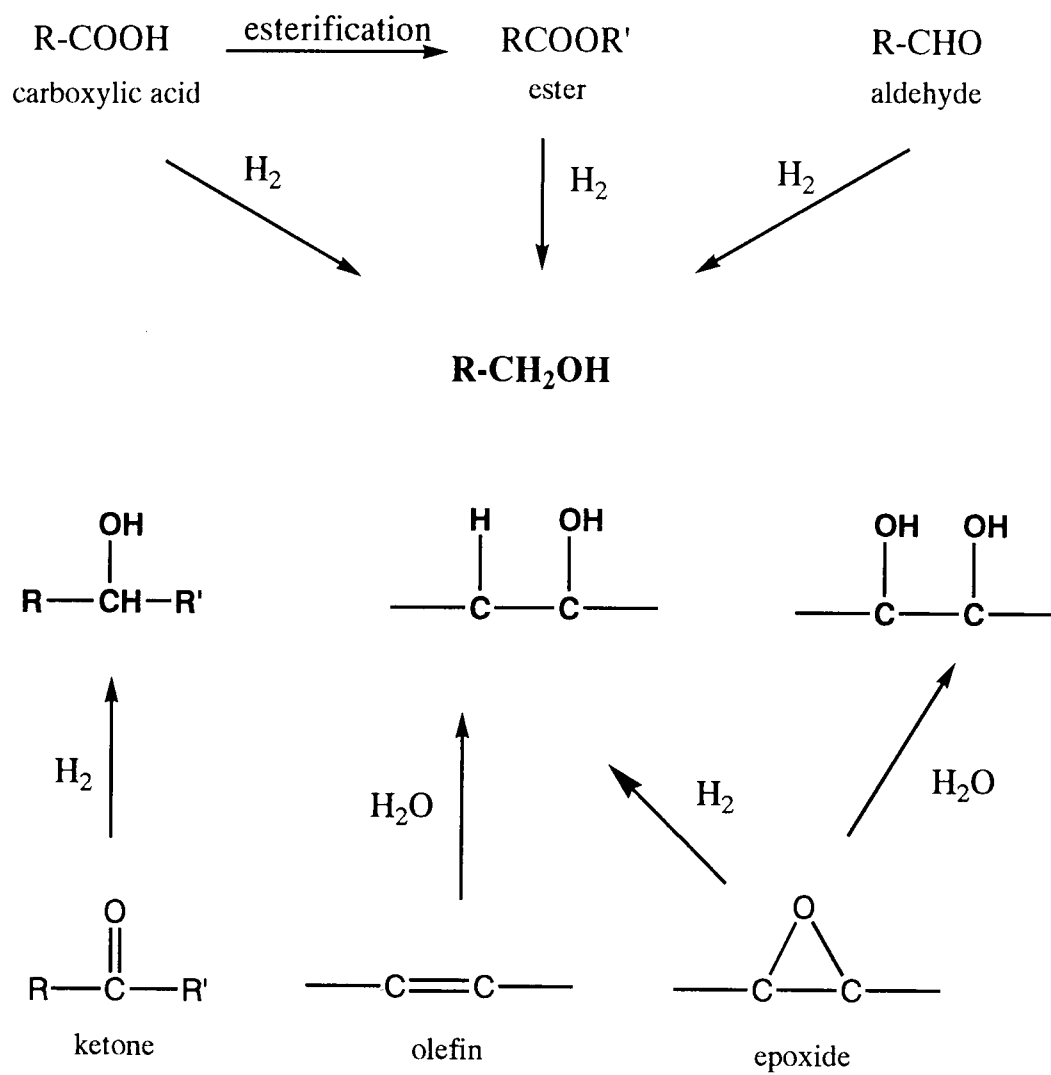


Fig. 1.1 Synthesis of alcohols

より提唱された[1]。しかしながらこの反応例は、反応条件が過酷であるか、目的生成物の収率が低い等の問題があり工業化に至っていない。

工業的には1931年にAdkinsにより詳しく研究された銅クロム酸化物触媒[2]を用いたカルボン酸エステルの水素化によるアルコールの製造がよく行われている。しかしながらこの方法は有害なクロムを含むため触媒製造時の廃水あるいは使用済みの触媒の廃棄といった作業環境上での毒性、および安全性での問題があった。最近では有害なクロムを含まない銅-鉄系触媒や銅-亜鉛系触媒などの開発もなされている。しかし、これらの銅系の触媒も高温、高压の反応条件が必須であり、しかも原料のエステルと生成物のアルコールとの間のエステル交換のような副反応が進行しやすく、目的のアルコールを高収率で得ることが困難である。また、SnあるいはPb酸化物を用いてカルボン酸エステルを水素化する方法[3]が試みられた経緯もあるが、これも高温、高压の反応条件が必須である。さらにカルボン酸をエステル化する工程が必要なため、合成においては、工程が増加し、不利である。このため、カルボン酸を直接水素化して対応するアルコール化合物を製造する方法が望まれている。

近年になって実用的な反応条件でカルボン酸またはカルボン酸エステルを水素化する試みがいくつかなされている。その主流をなす触媒反応系は、Ⅷ族（8～10族）金属を含む二元系触媒を用いて比較的低压で行うものであるが、その例は未だ多くない。

花王[4]、イーストマンコダック社[5]、B.P.ケミカルズ社[6]などはPd-Re系触媒を用いたカルボン酸エステルの水素化反応について報告した。

Traversら[7]、Bassetら[8]は担持Rh-Sn触媒を用い酢酸エチルのエチルアルコールへの水素化反応について主に反応速度論の立場から反応の解析を行った。西山らは、Rh-Sn二元系触媒によるクロトンアルデヒドのホルミル基の選択的水素化について報告した[9]。Rh-Sn/シリカ触媒の気相における反応を液相に応用した系の試みが行われ、特に触媒調製時における焼成処理、還元処理と表面構造との関係の考察が行われた。

Galvagnoら[10~12]は、Ru/活性炭触媒にSn種を添加したときの効果を β -メチルスチレンおよび桂皮アルデヒドの水素化反応および一酸化炭素の触媒への化学吸着によって表面Ruの状態を考察した。Ru/活性炭触媒にSnを添加すると、Sn量を増加するにつれCO吸着量は減少し表面のRu原子の数が減少し、C=C結合の水素化活性は減少し、SnにアルデヒドのC=Oが強く吸着すると考察した。Narashimhanらのグループは担持Ru-Sn触媒によるオレイン酸メチルの選択的水素化において不飽和結合を残したまま選択的にカルボキシル基が水素化されると報告した[13~15]。

さらにこれらのRu-Sn触媒のカルボン酸の直接水素化への応用も報告されている。水上らはゾル・ゲル法という特殊な触媒調製法によって得られたRu-Sn触媒を用いてオレイン酸を9-オクタデセン-1-オールへ水素化する方法を報告した[16]。しかしながらこの反応例は触媒調製法が特殊であるという問題があり工業化に至っていない。

本研究では、Ⅷ族金属を含む二元系触媒を用い、工業的に利用できるカルボン酸エステルの新しい水素化方法の開発を行い、さらに発展させて工業的に利用可能なカルボン

酸直接水素化反応を行う触媒および反応系を開発することを目的とした。

第二章では、工業的な中間原料として用いられるジカルボン酸エステル混合物（オレイン酸メチル二量体）を水素化するため、担持Rh-Sn触媒の触媒調製方法を探索し、このC=O結合の水素化活性およびC=C結合の水素化活性について調べた。

第三章では比較的分子量が小さく単一の組成のジカルボン酸ジエステルである1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルエステルを反応原料に用い、Rhよりも安価であるRuを用いたRu-Sn触媒の工業的に可能な触媒調製方法を探索しC=O結合の水素化活性について調べ、またRu-Sn触媒の表面状態について考察した。

第四章では、これらの知見をもとにカルボン酸を直接水素化することを目的とし、天然物のカルボン酸であるロジンおよびその他いくつかのカルボン酸を反応原料に用いRu-Sn触媒のC=O結合の水素化活性について調べ、カルボン酸を直接水素化することができるRu-Sn触媒および工業的に可能な触媒調製法について検討した。

第五章ではこれらの触媒に関してその表面構造のキャラクタリゼーションを行い、その活性金属種の構造を解析し、カルボン酸もしくはカルボン酸エステルの水素化活性に有効な活性点の構造について考察した。

本論文では、これらの触媒、触媒調製条件、反応条件の効果を詳細に検討、解析し、工業的に利用可能なカルボン酸もしくはカルボン酸エステルの水素化反応触媒を確立すると共にこれらの水素化反応における触媒の表面状態、活性金属種、反応機構を明らかにすることを目的とした。

引用文献

- 1) ヨアヒム ポール, フランツ ヨーゼス カルドウック, ゲルト ゲーベル,
特開昭63-232851 (1988).
- 2) R. Connor, K. Folkners, and H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. , 53, 2012 (1931).
- 3) 山藤 佳男, 菅沼 利昌, 岡本 進, 特公昭25-4358 (1950)
- 4) 山室 朗, 塚田 清, 木村 昭雄, 特開平2-36136 (1990).
- 5) グスタフスン ブルース リロイ, ウエナー ポール シャーコン,
特開平2-504363 (1990).
- 6) ウィリアムズ ピーター セフトン, 特開平3-500657 (1991).
- 7) C. Travers, J . P. Bournonville, and G. Martine, The Proceedings of 8th International
Congress on Catalysis, vol IV, 891, Berlin (1984).
- 8) O. A.Ferreti, J. P. Bournonville, G. Mabilon, G. Martino, J. P. Candy, and J. M. Basset,
J. Mol. Catal. , 67, 283 (1991).
- 9) 西山 覚, 山本 郁夫, 島崎 雅夫, 鶴谷 滋, 正井 満夫,
第72回 触媒討論会, 1H106, 西宮 (1993) ; S. Nishiyama, H. Hayashi, I. Yamamoto, S.
Tsuruya, and M. Masai, International Symposium on Supported Reagent Chemistry ,
p 8, York (1991).
- 10) S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, and R. Pietropaolo, Catal. Lett. 8, 9 (1991).

- 11) S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri, and R. Pietropaolo,
Catal. Lett., 17, 55 (1993).
- 12) S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, and G. Capannelli,
J. Mol. Catal. 78, 227 (1993).
- 13) C. S. Narasimhan, V. M. Deshpande, and K. Ramnarayan, Appl. Catal. , 48, L1 (1989).
- 14) V. M. Deshpande, W. R. Patterson, and C. S. Narasimhan, J. Catal. , 121, 165 (1990).
- 15) V. M. Deshpande, K. Ramnarayan, and C. S. Narasimhan, J. Catal. , 121, 174 (1990).
- 16) K. Y. Cheah, T. S. Tang, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, and Y. M. Choo,
J. Am. Oil. Chem. Soc. , 69 (5), 410 (1992).

第二章 Rh-Sn担持触媒を用いた

オレイン酸メチル二量体の水素化反応

2. 1 緒言

高級アルコール、とくに高分子量の二価アルコールはポリエステルやポリウレタンの原料として工業的にきわめて重要である。また不飽和結合を含む二価アルコールは有機合成にも有用であるため、不飽和結合を含むジカルボン酸ジエステルの水素化による二価アルコールの合成が種々試みられている。

一般に脂肪酸エステルの水素化によるアルコールの合成は、1931年にAdkinsにより詳しく研究された銅クロム酸化物触媒[1]を用いる方法が現在でも工業的に大きな位置を占めている。しかしこの触媒では高温、高圧の反応条件が必須であり、しかも原料のエステルと生成物のアルコールとの間のエステル交換反応が副反応として進行しやすく、目的の二価アルコールを高収率で得ることが困難である。そのため、最近、Ⅷ族金属を含む二元系触媒を用いて比較的低压で行うカルボン酸エステルの水素化に興味がもたれるようになった。例えば、Traversら[2]、Bassetら[3]は担持Rh-Sn触媒を用いた酢酸エチルの水素化反応について報告した。

また、NarashimhanらはRu-Sn触媒を用いてオレイン酸メチルの選択的水素化について報告した[4~6]。さらにこれをカルボン酸の直接水素化への応用、すなわち、ゾル・ゲル法によって調製されたRu-Sn触媒を用いてオレイン酸の9-オクタデセン-1-オールへ水素化する方法が水上らによって報告されている[7]。Narashimhanらおよび水上らは共に不飽和結合を残したまま選択的にカルボキシル基が水素化されると報告した。また、西山らは、Rh-Sn二元系触媒によるC=C不飽和結合を持つクロトンアルデヒドのホルミル基の選択的水素化について報告した[8]。これらのカルボニル基の水素化反応の歴史の流れを見ると、カルボン酸エステルの水素化は卑金属を用いて高温、高圧下の反応条件下で行なわれていたが、より温和な条件下での反応が望まれ、貴金属触媒を用いた検討が行われるようになった。

本章では工業的な中間原料として用いられるジカルボン酸エステル混合物（オレイン酸メチルの二量化によって得られるジカルボン酸ジエステル）を原料に用い、Rh-Sn触媒を用いて水素化することを目的とした。さらに、エステルのC=O結合（本章では以後C=O結合とのみ記す）の水素化活性およびC=C結合の水素化活性について調べ、あわせてRh-Sn触媒の表面状態についても考察した。

2. 2 実験

2.2.1 試薬

$\text{Rh}(\text{acac})_3$ はエヌ・イー ケムキャット社（東京）から、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （試薬特級）は和光純薬工業（大阪）から、 SnEt_4 はメルク社（米国）から、 SnClBu_3 、 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ 、 SnBu_4 （以上試薬一級）はそれぞれ東京化成工業（東京）から入手した。アルミナは水澤化学工業（東京）のネオビードGB-45タイプ（比表面積220 m^2/g 、細孔容積0.58 ml/g ）を用いた。粒状の担体をミルで粉碎し105 μm 以下のものを用いた。反応物であるオレイン酸メチル二量体はUnichema（オランダ）製（けん化価188）のものを用いた。原料として用いたオレイン酸メチル二量体は単一な構造を持つものではなく後述するようないくつかの構造異性体の混合物である。工業原料としては純物質よりも安価であり、また製品の品質的には全く問題がないので現実的な反応を考えてこれを原料にした。溶媒として用いた CH_2Cl_2 、ヘプタンおよび1,4-ジオキサン（以上試薬特級）は和光純薬より入手した。

2.2.2 触媒調製法

1) Rh-Sn/アルミナの調製法（ SnCl_2 を用いた調製法）

0.39 gの $\text{Rh}(\text{acac})_3$ を CH_2Cl_2 50 mlに均一に溶解し、これにアルミナ10 gを加えて室温で12時間浸漬し、ロータリーエバポレーターを用いて50 $^\circ\text{C}$ で CH_2Cl_2 を留去した。その後水素気流下450 $^\circ\text{C}$ で2時間還元処理し1 wt%Rh/アルミナ9.5 gを得た。次に

0.54 gの $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を2-プロパノール50 mlに溶解し、この均一溶液に1 wt%Rh/アルミナ9.5 gを加えて、室温で12時間浸漬した。2-プロパノールを留去した後、水素気流下300℃で4時間還元し、1wt%Rh-3wt%Sn/アルミナ 9.3 gを得た。

2) Rh-Sn/アルミナの調製法 (SnEt₄を用いた調製法)

上と同様にして調製した1 wt%Rh/アルミナを用いて、SnEt₄を出発原料とした1wt%Rh-3wt%Sn/アルミナを調製した。0.54 gのSnEt₄を溶解したヘプタン100 ml溶液に1 wt%Rh/アルミナ9.5 gを加え80℃で4時間攪拌した。その後、濾過し、得られた粉末を水素気流下300℃で4時間還元し、1 wt%Rh-3 wt%Sn/アルミナを得た。

2.2.3 水素化反応

2.2.2で得られた1 wt%Rh-3 wt%Sn/アルミナ3 gとオレイン酸メチル二量体20 gと1,4-ジオキサン60 gを200 ml攪拌式オートクレーブに仕込んで、水素を充填し初期圧50 kg/cm²とした。反応温度280℃となったところで反応圧力を100 kg/cm²に昇圧した。この時を反応開始時刻とし、7時間反応を行った。

2.2.4 原料ならびに水素化反応生成物の分析

分析に先立つ前処理：反応後オートクレーブを室温まで放冷した。オートクレーブより反応溶液を取り出し活性白土にて触媒を凝集させてろ別した。ロータリーエバポレーターを用いて80℃でろ液から1,4-ジオキサンを留去し、生成物及び未反応原料の混合物を得た。

分析：前処理によって得られた混合物は高速液体クロマトグラフ（以下HPLCと略す）を用いて分析した。

島津製作所製 LC-10A型

カラム；C-8, 4.6 mm i.d. × 250 mm in length

移動相；メタノール：アセトニトリル=6:4 流量；1.0 ml/min

検出器；示差屈折計検出器（Refractive Index Detector, 以下RIと略す）

原料および水素化生成物の構造をFig. 2.2およびFig2.3に示した。

重合（オリゴマー）副生成物も生成し、それらはFig. 2.3の(6),(7)に示す構造のものである。前処理した混合物の一部をゲルろ過クロマトグラフ（以下GPCと略す）を用いて分析した。以下に詳細を示す。

東ソー製 HLC-8020型

カラム ; TSKgel G1000HXL, G2000HXL

移動相 ; THF 0.8 ml/min

検出器 ; RI

分取 : 原料のオレイン酸メチル二量体および水素化反応生成物は高速液体クロマトグラフを用いて分取した。以下に詳細を示す。

島津製作所 ; LC-10A

カラム ; ODS C-18、20 mm i.d. × 250 mm

移動相 ; メタノール : アセトニトリル = 8:2 3.0 ml/min

各フラクションをIR（日本分光IR-810）、¹H-NMR（VARIAN製VXR-300、内部標準 : TMS）を用いて分析した。

分析と分取による解析の概略図をFig.2.1に示す。

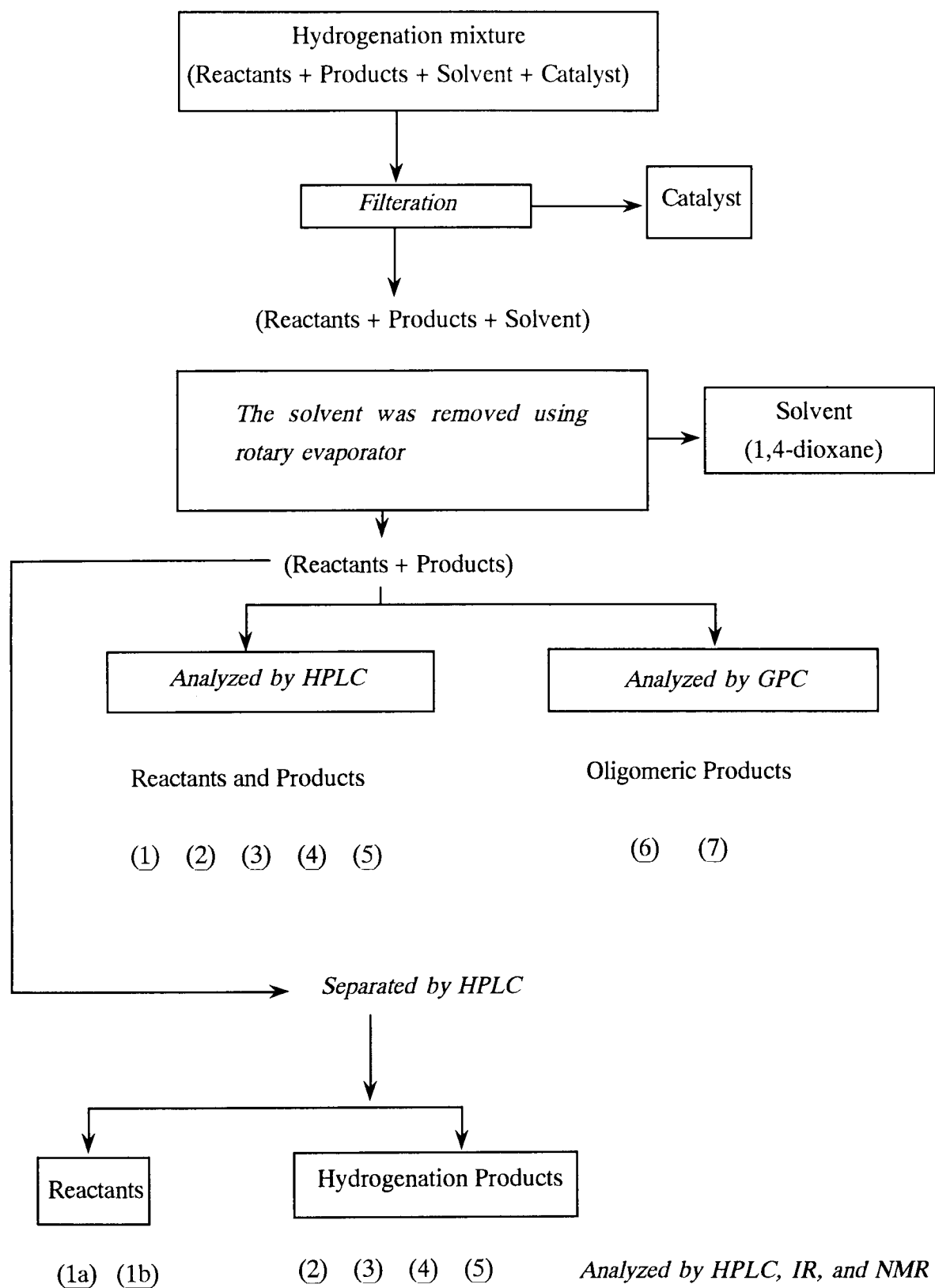


Fig. 2.1 Flow chart of analysis

2. 3 結果と考察

2.3.1 オレイン酸メチル二量体の水素化反応生成物の同定

反応原料のオレイン酸メチル二量体は種々の構造を持つものの混合物であるが、これらの混合物を以後オレイン酸メチル二量体と称する。したがって水素化生成物も多岐にわたる。

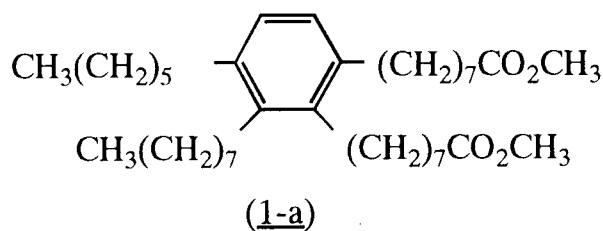
原料のオレイン酸メチル二量体および水素化反応生成物の各フラクションのIRおよび ^1H -NMRの結果をTable 2.1に示した。以下に記したように同定した結果をFig. 2.2にまとめて示した。

まず原料の詳細について述べる。反応原料のオレイン酸メチル二量体は主に2つの留分として分取された。第1留分はIRにより 1740 cm^{-1} にエステル $\text{C}=\text{O}$ の吸収が観測された。 ^1H -NMRでは $6.6\sim 7.2\text{ ppm}$ に芳香環に帰属されるプロトンが、また 2.3 ppm にはエステルに隣接するメチレンに帰属されるプロトンが観測され、 3.6 ppm にはエステルのメチルに帰属されるプロトンが観測された。これらのことから、この留分は芳香環をもつジエステルであると推定した。以下(1-a)と略記する。第2留分はIRにより 1740 cm^{-1} にエステル $\text{C}=\text{O}$ の吸収が観測された。 ^1H -NMRでは $5.0\sim 5.4\text{ ppm}$ に鎖状 $\text{C}=\text{C}$ に結合していると帰属されるプロトンが、また 2.3 ppm に

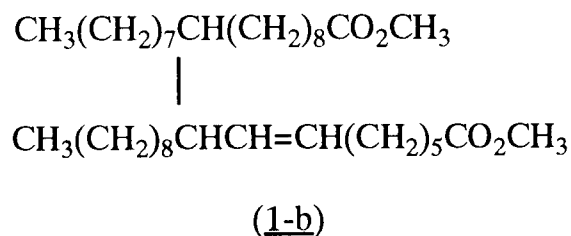
Table 2.1 Analytical data of methyl oleate dimers and their hydrogenation products

Feeds and products		I R		NMR (in CDCl ₃) ^{a)}	
		Wavenumber cm ⁻¹		Chemical shift/ppm	Relative intensity
1-a	Feed; Diester with an aromatic ring starting material	1740	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-O-} \end{array}$ ()	δ : 6.6~7.2 (m) 2.3 (t) 3.6 (s)	1H (aromatic) 2H (-CH ₂ -) 3H (-CH ₃)
1-b	Feed; Diester with a C=C bond starting material	1740	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-O-} \end{array}$ ()	5.0~5.4 (m) 2.3 (t) 3.6 (s)	1H (-CH=CH-) 2H (-CH ₂ -) 3H (-CH ₃)
2	Product; Diol with an aromatic ring	3350	(O-H)	6.6~7.1 (m) 3.6 (t)	2H (aromatic) 4H (-CH ₂ O-)
3	Product; Diol with a C=C bond	3350	(O-H)	5.0~5.3 (m) 3.6 (t)	2H (-CH=CH-) 4H (-CH ₂ O-)
4	Product; Paraffinic diol	3350	(O-H)	3.6 (t)	4H (-CH ₂ O-)
5	Product; Alcohol	3350	(O-H)	3.6 (t)	2H (-CH ₂ O-)

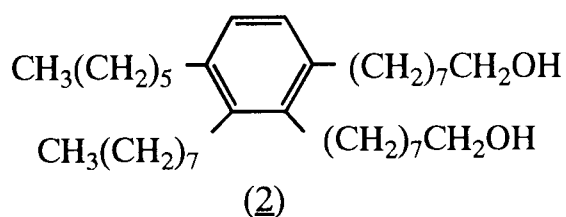
a)s:singlet, t:triplet, m:multiplet .



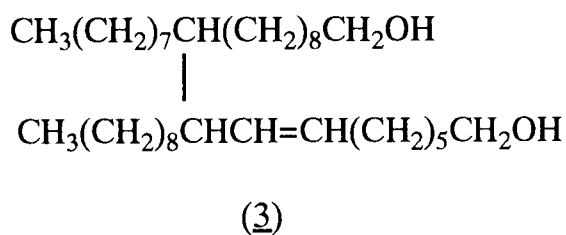
diester with an aromatic ring



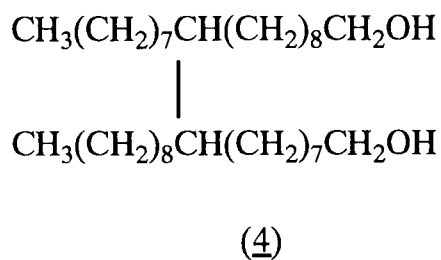
diester with a C=C bond



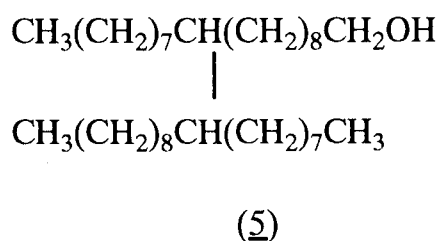
product of feed (1-a)
diol with an aromatic ring



product of feed (1-b)
diol with a C=C bond



product of feed (1-b)
paraffinic diol



product of feed (1-b)
alcohol

Fig. 2.2 Suggested structure of methyl oleate dimers and their hydrogenation products

はエステルに隣接するメチレンに帰属されるプロトンが観測され、3.6 ppmにはエステルのメチルに帰属されるプロトンが観測された。これらのことから、この留分は鎖状C=C結合を1個含む脂肪酸ジエステルであると推定した。以下(1-b)と略記する。なお反応原料には(1-a)、(1-b)の混合物（混合比はHPLCで分取した結果モル比で(1-a):(1-b)=2:8であった）を用いた。この混合物を以後(1)と略記する。

オレイン酸メチル二量体の水素化反応生成物は4つの留分として分取された。

第1の留分の同定を行った。IRではエステルのC=Oの吸収は消失し、3350 cm⁻¹にアルコールのO-Hの吸収が観測された。また、¹H-NMRでは6.6～7.1 ppmに芳香環に帰属されるプロトンが、3.6 ppmにはOHに結合するメチレンと帰属されるプロトンが観測され、鎖状C=Cに結合するプロトンは観測されなかった。これらのことからこの留分はFig. 2.2に示すような芳香環を含む二価アルコールであると推定した。以下、これを(2)と略記する。

第2の留分の同定を行った。IRでは(2)と同様エステルのC=Oの吸収は消失しアルコールのO-Hの吸収が観測された。¹H-NMRでは5.0～5.3 ppmに鎖状C=Cに結合するプロトンが観測され、3.6 ppmにはOHに結合するメチレンに帰属されるプロトンが観測され、芳香環に帰属されるプロトンは観測されなかった。これらのことから、この留分はFig. 2.2に示すような鎖状C=C結合を1つ含む二価アルコールであると推定した。以下、(3)と略記する。

次に、第3の留分の同定を行った。(2), (3)と同様IRではエステルのC=Oの吸収は消失しアルコールのO-Hの吸収が観測された。¹H-NMRでは3.6 ppmにはOHに結合するメチレンに帰属されるプロトンが観測され、芳香環および鎖状C=Cに帰属されるプロトンのシグナルは観測されなかった。これらのことからFig. 2.2に示すような飽和の脂肪族二価アルコールであると推定した。以下これを(4)と略記する。

第4の留分ではIRでアルコールのO-Hの吸収が観測されたが(2)~(4)のそれと比べ強度は半分程度であった。また、¹H-NMRでO-Hに結合するメチレンと帰属されるプロトンも観測されたが強度は(2)~(4)の約半分であった。以上の結果と、さらにC=Oに帰属される吸収も見られないことも考え合わせ、第4の留分中に含まれる化合物は、一価アルコールであると推定した。以下、これを(5)と略記する。

一方、GPCで分析すると(1)~(5)は分子量が同程度（ポリスチレン換算で数平均分子量 (Mn): 849, 重量平均分子量 (Mw): 869, z 平均分子量 (Mz): 885の保持時間の位置のピーク）であり明瞭に区別はつかないが、C=O水素化反応生成物の中にはこれらの約2倍（ポリスチレン換算でMn: 1670, Mw: 1697, Mz: 1723の保持時間の位置のピーク）、3倍の分子量をもつピーク（ポリスチレン換算でMn: 2865, Mw: 3097, Mz: 3606の保持時間の位置のピーク）が観測された。これらはそれぞれ、IRでC=O伸縮およびOHの吸収が観測されたことから、原料のエステル1分子が生成物のアルコール1分子とエステル交換した構造、原料のエステル1分子が生成物の

アルコール2分子とエステル交換した構造であると推定した。それらの構造には多数の異性体が考えられるがその例を(6)および(7)に示した。原料(1-b)の水素化反応の例をFig. 2.3に示す。

2.3.2 Sn出発物質のエステル水素化活性におよぼす影響

オレイン酸メチル二量体の水素化反応における触媒調製時に用いるSn化合物の活性と選択性に及ぼす影響について調べた。Sn化合物を変化させて調製したRh-Sn触媒によるオレイン酸メチル二量体の水素化反応の結果をTable 2.2に示す。目的生成物は(2)～(4)である。

Table 2.2に示すようにSnCl₂を用いて調製したRh-Sn触媒ではHPLCで原料(1)は消失し、ジオール(2)～(4)の生成率は99 %と高い水素化活性を示した。SnEt₄を用いて調製した触媒ではHPLCで原料(1)は消失しジオール(2)～(4)の生成率は99 %とSnCl₂を用いて調製した触媒と同程度の高い活性を示した。Bu₃SnClおよび(Bu₃Sn)₂Oを用いて調製した触媒ではHPLCで原料(1)が残存しジオール(2)～(4)の生成率はそれぞれ87 %および88 %とSnCl₂やSnEt₄を用いて調製した触媒よりも若干活性は低下した。SnBu₄を用いて調製した触媒ではHPLCで原料(1)は74 %残存し、ジオール(2)～(4)の生成率は16 %と活性は低い。



Fig. 2.3 Hydrogenation of methyl oleate dimer (1-b)

Table 2.2 Effect of Sn compound of Rh-Sn catalysts

on hydrogenation of methyl oleate dimer ^{a)}

Run.	Sn	HPLC(%)					GPC(%)		
	Compound	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)~(5)	(6)	(7)
1	SnEt ₄	0	19	27	53	1	77	19	4
2	Bu ₃ SnCl	10	16	56	15	3	79	17	4
3	(Bu ₃ Sn) ₂ O	10	17	54	17	2	80	17	3
4	SnBu ₄	74	9	7	0	10	72	8	0
5	SnCl ₂	0	18	36	45	1	84	16	0

a) The catalysts were prepared from Rh(acac)₃ and Al₂O₃. Rh metal loading was 1 wt% and Sn metal loading was 3 wt%. The catalysts were activated in hydrogen stream at 300 °C for 4 h. All reactions were performed in an autoclave containing methyl oleate dimer (20 g), catalyst (3 g), and 1,4-dioxane (60 g) as a solvent. Reactions were performed at 280 °C under 100 kg/cm² for 7h.

西山らはRh-Sn触媒によるクロトンアルデヒドの水素化で還元されたSnが表面に濃縮した触媒がC=O結合の選択的水素化に高活性であると報告している[8]。これらの知見から活性の低い触媒は、本研究の活性化条件下においてはSnとRhの合

金化が起こる状態までは還元されにくいため高活性が得られないと考察した。

2.3.3 Sn/Rh比の影響

Traversらは、RhにSnを加えた触媒によりエステルの水素化活性が大きく上昇することを報告した[2]。西山らはクロトンアルデヒドの水素化においてRhにSnを加えた触媒によりC=C結合の水素化活性が低下しC=O結合の水素化活性が上昇することを報告している[8]。また、水上らはゾル・ゲル法で調製したRu-Sn触媒によるオレイン酸のC=O結合の選択的水素化反応においてSn量の影響について調べている[7]。Snを加えないRu/アルミナはアルコールの収率は非常に低く不飽和アルコールはほとんど得られず、飽和アルコールと炭化水素が得られる。しかしSnの量を増加すると不飽和アルコールの選択性は上昇し、Sn/Ru=2を最高としてそれ以上に上昇すると活性、選択性ともに減少することについて報告している[7]。

我々はSn量を変化させて調製したRh-Sn/アルミナ触媒を用いてオレイン酸メチル二量体の水素化反応を行い活性、選択性に及ぼす影響について検討した (Table 2.3)。Table 2.3に示すようにSn/Rh=0.87(原子比)では、HPLCで原料(1)は40 %残存し、ジオール(2)～(4)の生成率は60 %とC=O結合の水素化活性は低かった。

Table 2.3 Effect of addition of tin on the catalytic activity and selectivity^{a)}

Run	Sn/Rh Atomic ratio	HPLC(%)					GPC(%)		
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)~(5)	(6)	(7)
1	0.87 (1) ^{b)}	40	19	19	22	0	67	26	7
2	2.60 (3)	0	19	27	53	1	77	19	4
3	4.33 (5)	0	16	51	20	13	84	16	0

a)The catalysts were prepared from $\text{Rh}(\text{acac})_3$, SnEt_4 and Al_2O_3 . Rh metal loading was 1wt% and Sn metal loading was 3~5 wt% . For other conditions, see the footnote of Table 2.2. Reaction time, 7 h. b)Weight ratio

Sn/Rh=2.60(原子比)ではHPLCで原料の(1)は検出されず、ジオール(2)~(4)の生成率は99 %と高い活性を示し、飽和アルコール(4)が主生成物として得られた。さらに、Sn/Rh=4.33(原子比)にすると、HPLCでは原料(1)は検出されずジオール(2)~(4)の生成率は87 %であった。2.60(原子比)とC=O結合の水素化活性は同程度であり不飽和アルコール(3)が主生成物として得られた。Sn/Rh比とC=O水素化活性とC=C結合の水素化活性との関係をFig. 2.4に示す。Sn/Rh比が大きくなるにつれてC=O結合の転化率が上昇し、不飽和アルコール(4)の生成率が上昇していることからC=C結合の水素化活性が低下していると考えられる。

二元系触媒におけるSnの役割に関してはこれまで多く論じられている。

NarashimhanらはRu-Sn触媒によるオレイン酸メチルの水素化反応では、Snがカルボキシル基を優先的に活性化すると考察している[4]。Galvagnoら[9]もRu-Sn/C触

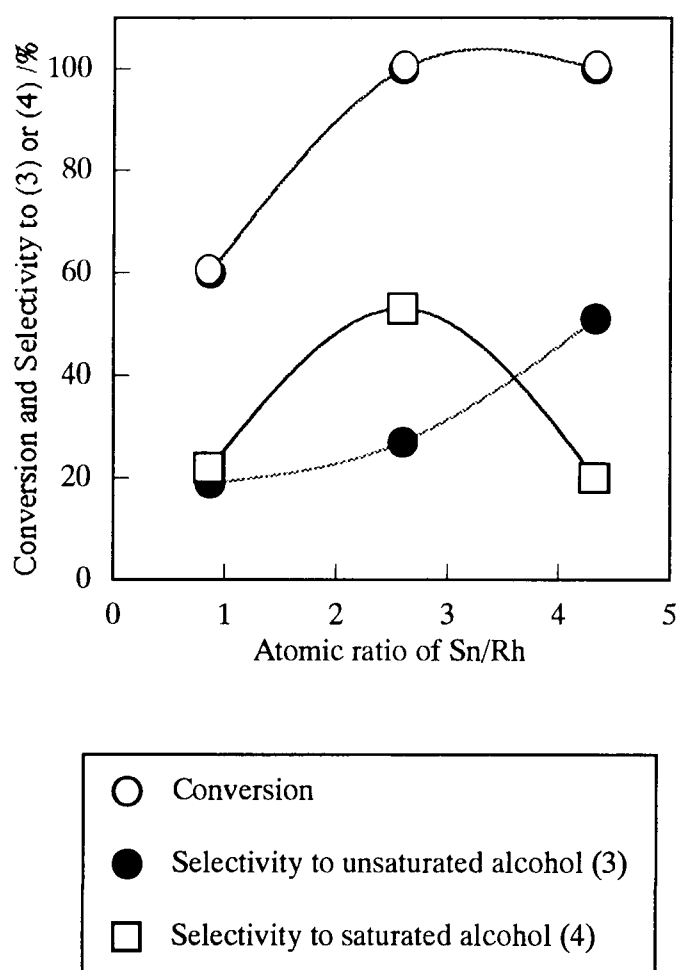


Fig. 2.4 Effect of addition of tin on the catalytic activity and selectivity

媒のCO吸着量を測定し、Sn量を増加した触媒ではCO吸着量が減少することを見出している。これはSnを加えることによって表面のRu原子の数が減少していることを意味している。この触媒を用いたC=C結合を持つアルデヒドの水素化反応はC=C結合の水素化能は減少し、SnにアルデヒドのC=Oが強く吸着すると考察している[9]。本研究のRh-Sn触媒においては、Sn/Rh比を高くすると表面のSnの濃度が高くなる。RhよりもSnの方が酸化エンタルピーは大きく（酸素原子一個あたりRh=-228.7、Sn=-285.8 kJ/mol）[10,11]、Snの方が酸素に対してより大きな親和性を示す。Snの濃度が高くなると、エステルのC=Oの酸素の触媒表面への吸着が増加し、この吸着C=O基が隣接するRhに吸着した水素により水素化されるので水素化活性が上昇すると思われる。

2.3.4 触媒の還元温度が活性と選択性に及ぼす影響

水上ら[7]はゾル・ゲル法で調製したRu-Sn触媒によるオレイン酸の水素化で、触媒の活性化条件を変化させることによってC=O結合とC=C結合の水素化活性が変化することについて報告した。300℃の水素還元では不飽和アルコールの選択性は低く500℃では選択性は高いが、若干活性は低くなり、400℃で還元した触媒が最も好ましいと考察した。

著者はSnCl₂より調製したRh-Sn/アルミナ触媒の還元温度を変えて調製した触媒を用いてオレイン酸メチル二量体の還元反応を行い、活性、選択性に及ぼす影響について調べた。Table 2.4に結果を示す。

いずれの触媒でもHPLCでは原料(1)は消失し高いC=O結合の水素化活性を示した。300℃で還元した触媒では飽和アルコール(4)が主生成物であった。600℃で還元した触媒では不飽和アルコール(3)が主生成物であった。一方、800℃で還元するとジオールの収率は若干低下し、(5)が16%程度生成した。これは一旦生成したジオールがさらに水素化分解して生成すると思われる。

還元温度とC=O結合の水素化活性およびC=C結合の水素化活性の関係をFig. 2.5に示す。還元温度を300℃から600℃に上昇するとC=C結合の水素化活性は低下した。正井らはRh-Sn触媒上のH₂-D₂交換反応について活性化エネルギーの測定を

Table 2.4 Effect of reduction temperature over the Rh-Sn catalysts ^{a)}

Run	Reduction Temp(°C)	HPLC(%)					GPC(%)		
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)~(5)	(6)	(7)
1	300	0	19	27	53	1	77	19	4
2	600	0	15	55	21	9	86	14	0
3	800	0	18	50	16	16	86	14	0

a)The catalysts were prepared from Rh(acac)₃, SnEt₄ and Al₂O₃. The catalysts were activated in hydrogen stream at 300~800℃ for 4 h. For the other conditions, see the footnote of Table 2.2. Reaction time, 7 h.

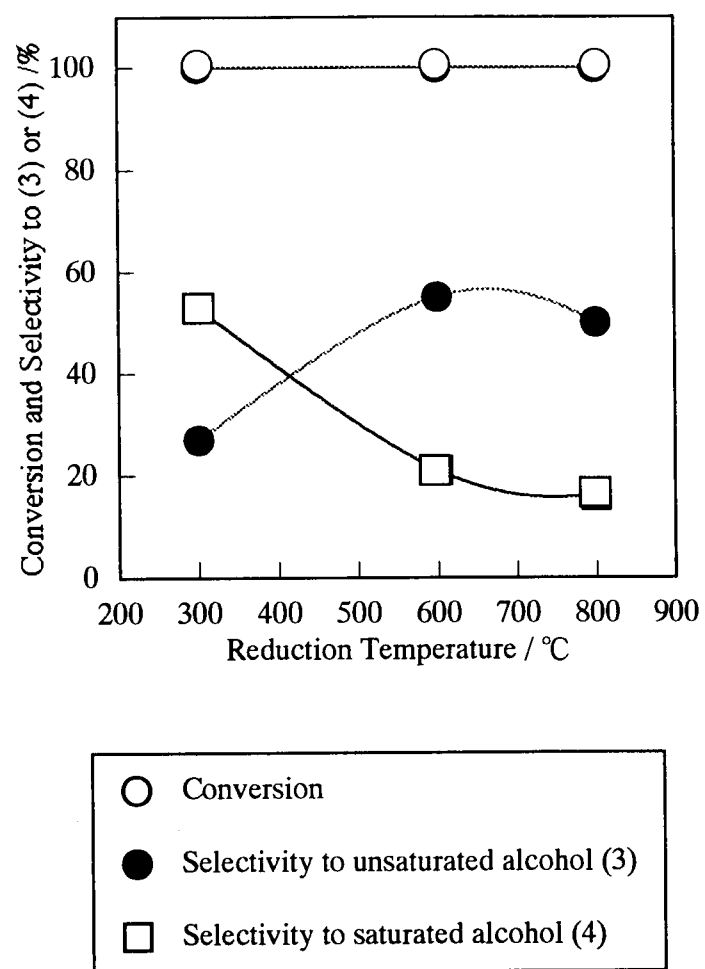


Fig. 2.5 Effect of reduction temperature on the hydrogenation activity

行い、RhとSnが合金を形成するとRh上に吸着した水素種が強く解離した吸着状態からH-H間に幾分結合を残した吸着状態に変化し、Rhが本来持つ吸着能が低下すると推察した[12]。また、西山らはRh-Sn/シリカの還元挙動と合金の形成過程をTPRとXRDを用いて調べ、Snが還元されRhと合金化するためには400℃以上の温度が必要であることを報告した[13]。これらの知見をもとに本研究の結果を考察すると600℃や800℃ではSnが還元されRh-Sn合金が生成しやすくなり、Rhのみの場合に示すC=C結合の水素化活性が低下し、C=O結合の水素化活性が上昇していると考えられる。これに対し、300℃ではSnの還元が不十分で、またRhとSnの混合が十分でないため、Rh自身の活性が強く、C=C結合の水素化がより進行したと考えられる。

2. 4 結論

担持Rh-Sn触媒を用いてオレイン酸メチル二量体の選択的水素化反応を行い、C=O結合の水素化活性とC=C結合の水素化活性について調べた。

(1) Rh-Sn/アルミナ触媒はジカルボン酸エステル混合物であるオレイン酸メチル二量体の水素化反応に有効であった。

(2) 調製時におけるSn出発化合物の活性への影響はSnに結合する置換基の違いによるSn化合物の性質によると考察した。具体的にはSnEt₄とSnCl₂がC=O結合の水素化に有効であった。

(3) Sn/Rh比（原子比）が0.87のときはC=O結合の水素化活性は低い2.60から4.33と高くなるにつれてC=O結合の水素化活性は上昇し、C=C結合の水素化活性は低下した。

(4) 触媒の還元温度を600～800℃にするとC=C結合の水素化活性は低下した。

2. 5 引用文献

- 1) R. Connor, K. Folkners, and H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. , 53, 2012 (1931).
- 2) C. Travers, J. P. Bournonville, and G. Martine, The Proceedings of 8th International Congress on Catalysis, vol IV, 891, Berlin (1984).
- 3) O. A. Ferreti, J. P. Bournonville, G. Mabilon, G. Martino, J. P. Candy, and J. M. Basset, J. Mol. Catal. , 67, 283 (1991).
- 4) C. S. Narasimhan, V. M. Deshpande, and K. Ramnarayan, Appl. Catal. , 48, L1 (1989).
- 5) V. M. Deshpande, W. R. Patterson, and C. S. Narasimhan,

- J. Catal. , 121, 165 (1990).
- 6) V. M. Deshpande, K. Ramnarayan, and C. S. Narasimhan,
J. Catal. , 121, 174 (1990).
- 7) K. Y. Cheah, T. S. Tang, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, and Y. M. Choo,
J. Am. Oil. Chem. Soc. , 69 (5) 1992.
- 8) 西山 覚, 山本 郁夫, 島崎 雅夫, 鶴谷 滋, 正井 満夫, 第72回 触媒
討論会, 1H106, 西宮 (1993) ; S. Nishiyama, H. Hayashi, I. Yamamoto, S.
Tsuruya and M. Masai, International Symposium on Supported Reagent Chemistry , p
8, York (1991).
- 9) S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, and R. Pietropaolo, Catal. Lett. , 8, 9 (1991).
- 10) 日本化学会編, " 化学便覧 (基礎編Ⅱ) " 改訂2版, 丸善 (1975) p.963.
- 11) M. Masai, K. Nakahara, M. Murata, S. Nishiyama, and S. Tsuruya,
Studies in Surface Science and Catalysis, G.M.Pajonk, VOL.17 (Spillover of
Adsorbed Species), pp. 89 ~ 99, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam
(1983).
- 12) 正井 満夫, 本田 邦彦, 大仲 信至, 安藤 哲郎, 前田 洋輔, 岸 興
作, 池田 重良, 日本化学会誌, 1979, 1153.
- 13) S. Nishiyama, M. Akemoto, I. Yamamoto, S. Tsuruya, and M. Masai, Stud. Surf.

Sci. Catal., 96, 179 (1995).

第三章 Ru-Sn触媒による1,4-シクロヘキサン

ジカルボン酸ジメチルエステルの水素化反応

3. 1 緒言

第2章では担持Rh-Sn触媒を用いたオレイン酸メチル二量体の水素化反応について述べた。Sn/Rh比、触媒の還元温度、調製時におけるSn出発化合物の種類がエステルのC=O結合の水素化活性に及ぼす影響について調べ、Sn化合物の分解されやすさとSnの還元および引き続くRhとの合金化について論じた。

第2章で用いた原料であるオレイン酸メチル二量体は比較的分子量が大きく種々の構造を持つものの混合物であり、反応解析が複雑であった。しかし、触媒探索をする際には混合物でない単一の化合物で反応を行う方が簡便である。そこで本章では、オレイン酸メチル二量体と同じく工業原料として用いられるものの、比較的分子量が小さく混合物でない単一の化合物である1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルエステル(以下CHDCと略する)を反応原料に用い、エステルのC=O結合(本章では以後C=O結合とのみ記す)の水素化挙動を詳しく検討する。第2章の知見を基としてRh-Sn触媒およびRu-Sn触媒のCHDCのC=O結合に対する水素

化活性、C=O結合の水素化活性に影響を与えるSn出発物質および担体の影響を調べることにより、工業的に可能な触媒調製方法を探索することを目的とした。また焼成および各種の洗浄の効果と触媒表面状態についても考察するとともに種々のカルボン酸エステルへの応用についても検討した。

3. 2 実験

3.2.1 試薬

硝酸ルテニウム溶液はエヌ・イー ケムキャット（東京）から、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （試薬特級）は和光純薬工業（大阪）から、 $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ はメルク（米国）から、 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ は東京化成工業（東京）から入手した。アルミナは水澤化学工業（東京）のネオビードGB-45タイプを用いた。チタニアは、石原産業のMC-90タイプを用いた。ジルコニアは日本触媒より入手した。シリカーアルミナは協和化学のキョーワード700タイプを用いた。マグネシアは協和化学のキョーワマグタイプを用いた。これらの担体の比表面積および細孔容積のデータをまとめてTable 3.1に示した。

Table 3.1 Surface area and pore volume of various supports

Run No.	Supports	Surface area (m ² /g)	Pore volume (ml/g)
1	alumina (neobead GB)	220	0.58
2	titania (MC-90)	93	0.39
3	zirconia	2	0.07
4	silica-alumina (kyowaad 700)	316	0.83
5	magnesia (kyowamag)	115	0.72

ラウリン酸メチル、イソ酪酸メチル、オレイン酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸メチル、安息香酸メチル、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル（以上試薬特級）は和光純薬より入手した。

3.2.2 触媒調製法

1) Ru-Sn/アルミナの調製法

6 gのSnCl₂・2H₂Oを60 mlの水に溶解し、これに15 gのアルミナを加えて12時間室温で放置した後にロータリーエバポレーターを用いて70 °Cで水を留去した。得られた粉末から残留Clを除去する目的で、空気流下400 °Cで2時間処理し、0.1 Nの

NaOH水溶液で洗浄した。70 °Cで水を留去した後、得られた粉末に、17 gの硝酸ルテニウム溶液を60 mlの2-プロパノールで希釈したものを加え、室温で12時間浸漬した。2-プロパノールを留去した後、水素気流下450 °Cで2時間還元し、5 wt% Ru-11.7 wt% Sn/アルミナを得た。

3.2.3 水素化反応

3.2.2で得られたRu-Sn/アルミナ3 gと1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルエステル（以下CHDCと略する）30 gとジエチレングリコールジメチルエーテル60 gを200 ml回転攪拌式オートクレーブに入れ、水素を充填し初期圧60 kg/cm²とした。反応温度280 °Cとなったところで反応圧力を100 kg/cm²に昇圧した。この時を反応開始時刻とし、6時間反応を行った。

3.2.4 水素化反応生成物の分析

3.2.3で得られた反応溶液を室温まで放冷した。オートクレーブより反応溶液を取り出し活性白土にて触媒を凝集させてろ別した。濾液を日立製作所製のガスクロマトグラフィー（以下GCと略する）G-3000を用いて分析した。

カラム；DB-WAX（キャピラリーカラム）

0.32 mm i.d. × 30m in length, film 0.25 μ m

昇温条件：60 $^{\circ}$ Cより5 $^{\circ}$ C/minで200 $^{\circ}$ Cまで昇温しその後、10 $^{\circ}$ C/minで230 $^{\circ}$ Cまで昇温し15 min保持

3.2.5 一酸化炭素(CO)、水素吸着量の測定および除去Clの量の測定

一酸化炭素(CO)の吸着量は湯浅アイオニクス製のパルス型反応装置（カンタソーブ）を用いて室温でパルス流通法によって測定した。水素(H_2)の吸着量の測定は柴田化学のBET表面積測定装置P-700を用いて25 $^{\circ}$ Cで定容法にて測定した。なお、吸着量はいずれも1 gの触媒あたりに吸着した量を、1 atm、0 $^{\circ}$ Cの値に換算した。

残留塩素量は堀場製作所製のエネルギー分散型エックス線分析装置EMAX-3000（以下EPMAと略する）を用いて無処理のSn/アルミナのCl/Al強度比を基準として種々の触媒の塩素除去率を求めた。

3. 3 結果と考察

3.3.1 金属の種類および担体の種類の選定

Rh-Sn触媒

本章では、第2章においてオレイン酸メチル二量体混合物の水素化反応に高い活性を示したRh-Sn触媒を用いて同様なジエステルである1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル（以下CHDCと略する）の水素化反応を行い、一般的なジカルボン酸エステルでも活性を示すかどうかを検討した。CHDCの水素化反応におけるRh-Sn触媒の担体効果について調べた。結果をTable 3.2に示す。なお、いずれの担体においてもSnを含まないRh触媒上では全く反応が進行しなかった。また、Rhを含まないSn触媒上でも同様に反応は進行しなかった。

本反応（Fig. 3.1）では、シクロヘキサンジメタノール(以下CHDMと略する)とメタノールが生成物として観察された。アルミナ担体を用いたRh-Sn触媒では、CHDMの収率は19 %であった。担体として酸化亜鉛、シリカ、 ZrO_2 、 MgO を用いた触媒では全く反応は進まなかった。チタニア担体では最も高く、CHDM収率は60 %であった。第二章にてRh-Sn触媒によるオレイン酸メチル二量体の水素化反応において、アルミナ担体でアルコール化合物の収率が最も高かったが、CHDCの水素化反応では、アルミナ担体を用いた触媒上ではCHDMの収率は低く、チタニア担体で高い活性を示した。

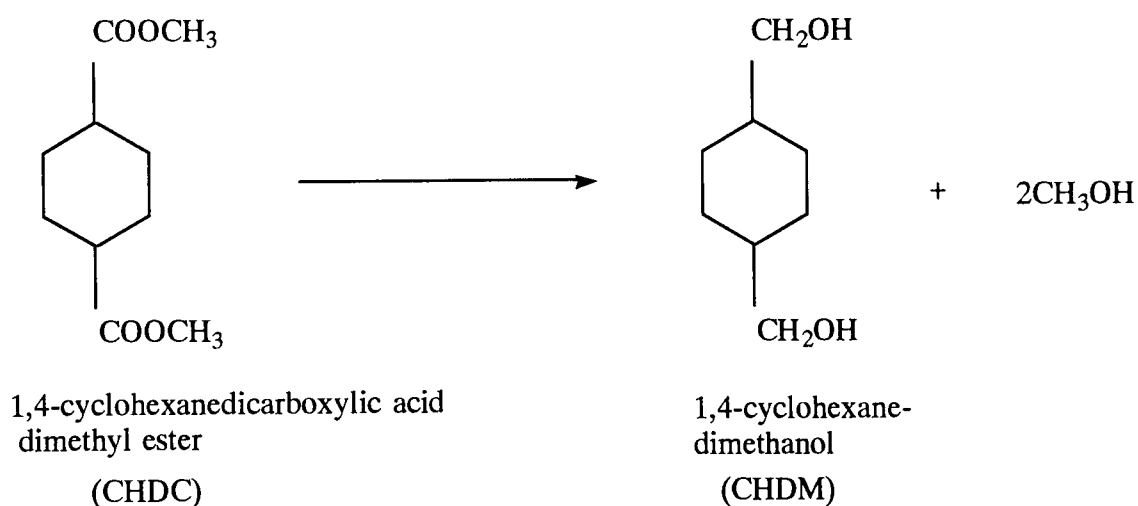


Fig. 3.1 Hydrogenation of 1,4-cyclohexane-dicarboxylic acid dimethylester (CHDC)

Table 3.2 Effect of support of Rh-Sn catalysts on hydrogenation of CHDC^{a)}

Run No.	Support	CHDM yield(%)
1	Al ₂ O ₃	19
2	ZnO	0
3	SiO ₂	0
4	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	21
5	ZrO ₂	0
6	MgO	0
7	TiO ₂	60

a) The catalysts were prepared from Rh(acac)₃ and SnCl₂•2H₂O. Rh metal loading was 1 wt% and Sn metal loading was 3 wt% in all cases. The catalysts were prepared without calcination. Reactions were performed at 280 °C under 100 kg/cm² for 6h.

このことからオレイン酸メチル二量体の水素化反応に高い活性を示す触媒が必ずしもCHDCの水素化に高い活性を示すわけではないと考えられる。CHDCの水素化反応においてさらに最適な触媒の調製法の探索や、触媒のキャラクタリゼーションとの関連性を検討していく必要があると考えられる。

Ru-Sn触媒

次に、金属種の選定を行った。Rh-Sn触媒と同様の方法で調製したRu-Sn触媒について調べた。ここでは担体としてチタニアを用いた触媒にてCHDCの水素化反応を行った。結果をTable 3.3に示す。前述した様にRh-Sn/チタニア触媒は60 %の収率でCHDMが得られた (Run 3)。Ru(NO)(NO₃)₃を用いて5 wt% Ru-11.7 wt% Sn/チタニア触媒を調製したところ85 %の収率でCHDMが得られ(Run 1)、Ru量を半分にしても活性は変化しなかった(Run 2)。

Table 3.3 Hydrogenation of CHDC on Ru-Sn/titania catalysts ^{a)}

Run	Catalyst	CHDM Yield(%)
1	5 wt% Ru-11.7 wt% Sn/titania	85
2	2.5 wt% Ru-11.7 wt%Sn/titania	85
3	1 wt% Rh-3 wt%Sn/titania	60

a) The catalysts were prepared from Ru compound, Sn compound and titania. Reactions were performed at 280 °C under 100 kg/cm² for 6 h.

Rh-Sn/チタニア触媒は60 %の収率でCHDMが得られた (Run 3) が、Ru-Sn/チタニア触媒では上回る収率でCHDMが得られることがわかった。用いたRu-Sn触媒ではRh-Sn触媒の場合よりも担持量が多いために一概にその活性を比較することは困難であるが、Ru-Sn触媒でも高収率でCHDMが得られた。またRuはRhと比べると安価であり、工業的採算性を考えた上で有利である。本研究は工業的に利用できる触媒の探索を目的としており、以後Ru-Sn触媒を用いてCHDCの水素化反応を行った。

3.3.2 Ru-Sn触媒におけるSn出発物質のCHDMの収率に対する影響

調製時、出発物質としてのSn化合物を変え焼成を行わずにRuを担持したRu-Sn触媒を調製し、CHDMの収率を調べた。結果をTable 3.4に示す。

$\text{Sn}(\text{OEt})_4$ と $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ より調製したRu-Sn/アルミナ触媒はいずれも高収率でCHDMを与えたが、 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ より調製したRu-Sn/チタニア触媒はRu-Sn/アルミナ触媒より高い収率でCHDMを与えた。しかしながら、これらの有機Sn化合物は毒性が強く工業的に用いるのは困難である。一方、一般的に触媒調製に使われる毒性の低い化合物である SnCl_2 を用いて調製した触媒の活性を調べたがCHDMは全く得られなかった (Run 4, 5)。

Table 3.4 Effect of starting material of Sn in Ru-Sn catalysts on the yield of CHDM^{a)}

Run No.	Sn compound	Supports	CHDM yield(%)
1 ^{b)}	Sn(OEt) ₄	Al ₂ O ₃	72
2 ^{c)}	(Bu ₃ Sn) ₂ O	Al ₂ O ₃	75
3 ^{c)}	(Bu ₃ Sn) ₂ O	TiO ₂	85
4 ^{b)}	SnCl ₂	Al ₂ O ₃	0
5 ^{b)}	SnCl ₂	TiO ₂	0

a) Ru metal loading was 5 wt% in all cases. The catalysts were prepared without calcination. Reactions were performed at 280 °C under 100 kg/cm² for 6 h.

b) Tin loading was 11.7 wt%. c) Tin loading was 23.4 wt%.

アルミナ担体上ではClは残留しやすいことが一般に知られているが、SnCl₂より調製したRu-Sn触媒において担体上に残存するClがSnと強く相互作用しSnの還元を妨げ結果としてRuとの混合が阻害されると考えられる。

Snを含まないRhやRu触媒ではC=O結合の水素化反応は進行しないことは既に述べた。詳しい触媒の状態については第5章で詳述するが、RuとSnが担体上で分離して担持された触媒は、Ru/アルミナと同じく活性を示さないと思われる。有機Sn化合物を用いて調製したRu-Sn触媒ではClが存在しないためにSnの還元が阻害されずRuとの混合が高まりCHDM収率の高い活性種が生成していると推察した。

3.3.3 SnCl₂より調製したRu-Sn触媒における焼成および洗浄の影響

SnCl₂より調製したRu-Sn触媒のC=O結合の水素化活性を上昇させることを目的として、焼成および0.1 NのNaOH水溶液を用いて洗浄工程を触媒調製時に導入し（§ 3.2.2参照）、Clの除去を試みると共にCHDCの水素化反応を行った。Clを除去すればSnとの相互作用が解けRuとの混合が高まることが期待できる。結果をTable 3.5およびFig. 3.2に示す。

400 °Cおよび600 °Cで焼成することで残存Clの90 %近くが除去されCHDMの収率も高くなった。さらに高温の800 °Cで焼成すると100 %Clは除去できるが逆に活性は低下した（Run 1-4）。焼成温度には最適値が存在することがわかった。高温での焼成を行わずにCl残存量を下げるために触媒をNaOH水溶液で洗浄したものについても反応を行った。Run 5に示すように、400 °Cで焼成した後にNaOH水溶液

Table 3.5 Effect of calcination with washing of the catalyst precursor (Sn/alumina) on hydrogenation of CHDC^{a)}

Run No.	Calcination Temperature (°C)	CHDM yield(%)	Removed Cl(%)
1	none	0	0
2	400	56	85
3	600	57	87
4	800	29	100
5	400 and wash	78	100

a) The catalysts were prepared from SnCl₂ and alumina. Reactions were performed at 280 °C under 100 kg/cm² for 6 h.

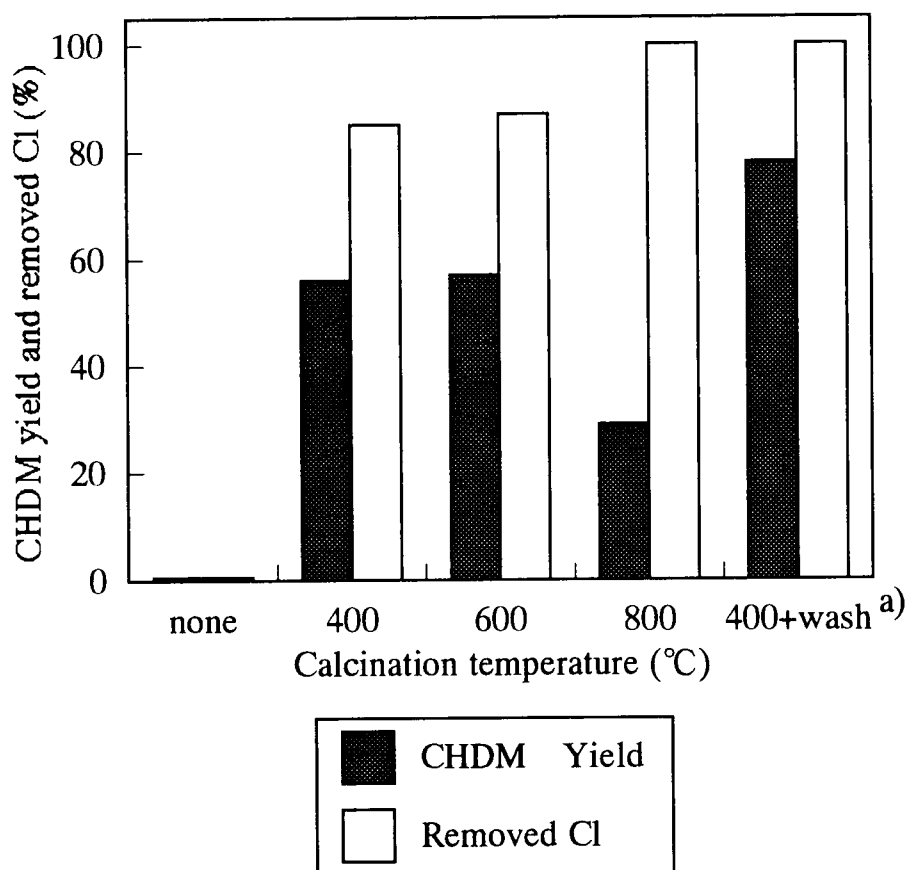


Fig. 3.2 Effect of calcination and washing of the catalyst precursor (Sn/alumina) on CHDM yield and removed Cl^{b)}

a) The catalyst precursor, Sn/alumina, was washed by 0.1 N NaOH after calcination at 400 °C.

b) Residual Cl were analyzed by EDX

を用いて洗浄を行ったRu-Sn触媒がCHDMの収率は最も高く78 %の収率でCHDMを得ることができた。

高温での焼成では金属粒子径の増大や2つの成分の分離（偏析）が進行しやすくなることが考えられる。そこで焼成温度による金属表面積の変化を調べるためにこれらの焼成および洗浄を行ったRu-Sn触媒のCOおよび水素の化学吸着量を測定した。結果をTable 3.6およびFig. 3.3に示す。

Table 3.6 Gas adsorption of the Ru-Sn/alumina catalysts ^{a)}

Run No.	Calcination	CHDM	Removed	Adsorption Capacity(Nml/g-cat.)	
	Temperature(°C)	Yield(%)	Cl (%)	CO	H ₂
1	none	0	0	0.05	0.05
2	400	56	85	0.05	0.05
3	600	57	87	1.00	0.50
4	800	29	100	3.76	1.00
5	400 and wash	78	100	1.30	0.30
6 ^{b)}	-	75	-	0.04	0.06
7	Ru/alumina	0	100	3.64	0.52

a) The catalysts were prepared from the method using SnCl₂ and alumina. Reactions were performed at 280 °C under 100 kg/cm² for 6 h.

b) The catalyst was prepared from (Bu₃Sn)₂O without calcination and washing.

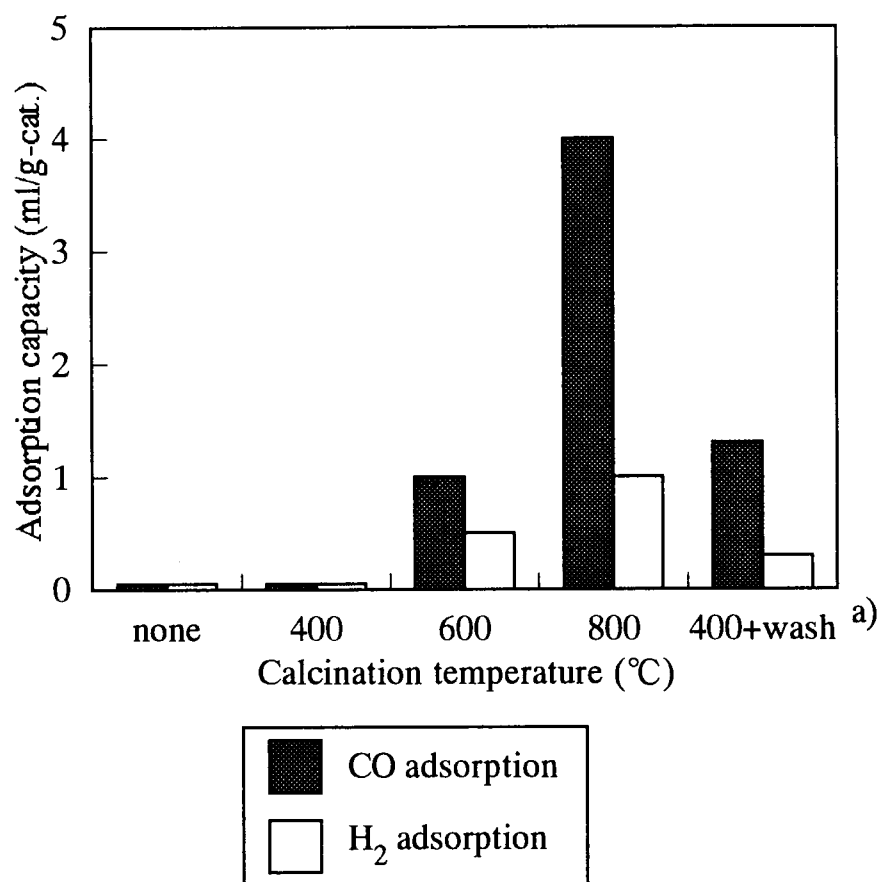


Fig. 3.3 Adsorption capacity of CO and H₂ on the Ru-Sn catalysts

a) The catalyst precursor, Sn/alumina, was washed by 0.1 N NaOH after calcination at 400 °C.

COや水素はSnやアルミナの表面に吸着しないことが一般に知られているので、これらの触媒系においてRuのみに吸着するものと考えられる。800℃で焼成を行った触媒ではCOと水素の吸着量は、600℃、400℃で焼成を行った触媒よりも多い。一方、400℃で焼成した後に洗浄工程を導入した触媒では、800℃で焼成のみを行った触媒よりも吸着量は少ない。一般にRu/アルミナ触媒等においてCOや水素の吸着量が多いということはRuの分散度が高まっていることを示す。正井らはRhとSnが合金を形成するとRhが本来持つ水素吸着能が低下すると報告した[1]。これらの知見より、ここで用いたRu-Sn触媒の場合にはSnの影響をうけたRuにはCOや水素は吸着することができないと考えられる。そのためこれらの二元系触媒においてCOや水素の吸着量が多いという結果から、Ruの分散度が上昇したと考えることはできない。むしろSnの影響を受けないRuの状態が多い、すなわち担体表面でRuとSnが互いに分離している状態で存在していると考えの方が妥当である。800℃で焼成した触媒ではほとんどのClは除去されているが、COと水素は高い吸着量を示しSnのないRu/アルミナのCO吸着量(3.64 Nml/g-cat.)に近い。このRu/アルミナではC=O結合の水素化反応は全く進まなかったことから、800℃で焼成した触媒においても表面でRuとSnが分離しCHDMの収率が低くなったと推察される。一方400℃で焼成した後に洗浄工程を導入した触媒ではほとんどのClが除去されているが、800℃で焼成のみを行った触媒とは異なり表面でRuとSnは混合してい

るために吸着量は少ないままで、CHDMの収率も高いと推察した。これらのことより、Cl量の多少とRu-Snの混合がCHDCの水素化活性に大きく影響するものと推定される。 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ を用いて焼成や洗浄を行わずに調製したRu-Sn/アルミナは高収率でCHDMを与えるが、この触媒のCOや水素の吸着量は少なく、 SnCl_2 を用い焼成および洗浄を行った触媒とは表面状態は異なると考えられる。

3.3.4 Ru-Sn触媒によるCHDCの水素化における担体の影響

SnCl_2 を用いて焼成およびアルカリによる洗浄工程を導入しClを除去して調製したRu-Sn触媒によるCHDCの水素化反応を行うための最適な担体を探索するために、担体の種類を変えてCHDCの水素化反応を行った。結果をTable 3.7に示す。

アルミナ担持触媒ではCHDMの収率は78 %であり (Run 1)、シリカアルミナ担持触媒では46 %であった (Run 2)。ジルコニア担持触媒ではCHDMの収率は25 %で (Run 3)、マグネシア担持触媒ではそれぞれ22 %および31 %であった (Run 4, 5)。既に第2章にて、Rh-Sn触媒においてシリカや活性炭ではほとんど反応は進まずアルミナとチタニアが有効な担体であること述べた。CHDCの水素化反応における含浸法で調製したRu-Sn触媒においてもアルミナとチタニアが有効な担体であった。水上ら[2]は、ゾル・ゲル法で調製したRu-Sn触媒を用いてオレイン

Table 3.7 Effect of support in the Ru-Sn catalysts on hydrogenation of CHDC^{a)}

Run No.	Support	CHDM yield(%)
1	alumina (neobead GB)	78
2	silica-alumina (kyowaad 700)	46
3	zirconia	25
4	magnesia (micromag)	22
5	magnesia (kyowamag)	31
6 ^b	titania (MC-90)	85

a) The catalysts were prepared from SnCl_2 with washing after calcination. Reactions were performed at 280 °C under 100 kg/cm² for 6 h.

b) The catalysts were prepared from $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ without calcination.

酸の水素化反応を行い、担持触媒の活性はアルミナ > ジルコニア > シリカ > チタニアの順で減少することを報告しているが明確な理由は述べられていない。本反応においてはジルコニア、マグネシア、シリカ、シリカーアルミナよりも、アルミナやチタニアの方がカルボン酸エステルの水素化反応には有効であった。

3.3.5 Ru-Sn/アルミナ触媒による種々のカルボン酸エステルの水素化反応

SnCl_2 より調製し、400 °Cで焼成した後に洗浄工程を導入した触媒を用いて種々

のカルボン酸エステルの水素化反応を行った。結果をTable 3.8に示す。

ラウリル酸メチルを水素化すると99 %の転化率、96 %の選択性でラウリルアルコールが得られた (Run 1)。シクロヘキサンカルボン酸メチルを水素化すると99 %の転化率、96 %の選択性でシクロヘキサンメタノールが得られた (Run 2)。イソ酪酸メチルを水素化すると60 %の転化率、98 %の選択性でイソブチルアルコールが得られた (Run 4)。オレイン酸メチルを水素化すると、C=C結合も水素化されたステアリルアルコールが99 %の転化率、98 %の選択性で得られた。安息香酸メチルはベンジルアルコールとシクロヘキサンメタノールへと水素化された。

Table 3.8 Hydrogenation of various carboxylates on the Ru-Sn/alumina catalysts^{a)}

Run No.	Substrate	Product	Conversion(%)	Selectivity(%)
1	methyl laurate	lauryl alcohol	99	96
2	methyl cyclohexane -carboxylate	cyclohexane methanol	99	96
3	methyl isobutylate	isobutylalcohol	60	98
4	methyl oleate	stearyl alcohol	98	98
5	methyl benzoate	benzyl alcohol	99	18
		cyclohexyl methanol		49
		toluene		32

a) The catalysts were prepared from SnCl₂ and alumina. Reactions were performed at 280 °C of temperature and 100 kg/cm² of pressure for 6 h.

これらの結果より、Ru-Sn触媒が一般的に脂肪酸エステルの水素化に有効であると考えられる。

一般にRu/アルミナ触媒ではおもに芳香環やC=C結合の水素化やO-Hの水素化分解反応が進行する[3]。我々がここで用いた含浸法で調製したRu-Sn触媒を用いるとオレイン酸メチルのC=C結合や安息香酸メチルの芳香環も水素化された。このRu-Sn触媒のCO吸着量はTable 3.6に示したように1.30 Nml/g-cat.であったことから、Snと混合していないRuがある程度存在していると考えられる。このRu粒子によってC=C結合および芳香環の水素化が起こったと考えられる。また、同じRu粒子がベンジルアルコールを水素化分解しトルエンを与えたと考えられる。

さらに5 wt%Ru-11.7 wt%Sn/アルミナおよび5wt%Ru-11.7%Sn/チタニア触媒を用

Table 3.9 Hydrogenation of methyl oleate dimer on Ru-Sn catalysts^{a)}

Run	Catalyst	HPLC(%)					GPC(%)		
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)~(5)	(6)	(7)
	Rh-Sn/alumina ^{b)}	0	22	50	9	11	82	18	0
	Ru-Sn/titania ^{c)}	0	15	46	18	3	89	11	0
	Ru-Sn/alumina ^{c)}	0	19	59	14	4	88	12	0

a) The catalysts were activated in hydrogen stream at 300℃ for 4 h. For the other conditions, see the footnote of Table 2.3. Reaction time, 7h titania, MC-90; alumina, neobead GB; b) The catalysts were prepared from Rh(acac)₃ and SnCl₂•2H₂O. c) The catalysts were prepared from Ru(acac)₃ and SnCl₂•2H₂O.

い第2章で反応原料に用いたオレイン酸メチル二量体の水素化反応を行い、Ru-Sn触媒のジカルボン酸エステル混合物に対する反応活性についても調べた。結果をTable 3.9に示す。

Ru-Sn/チタニア触媒、Ru-Sn/アルミナ触媒共にHPLCでは原料(1)は消失し、ジオール(2)-(4)は多く生成した。モノアルコール(5)はRh-Sn触媒の場合よりも少なく、GPCではエステル交換反応物の(6),(7)はRh-Sn触媒よりもかなり少なかった。これらの結果から、Ru-Sn触媒はジカルボン酸エステル混合物に対しても有効であると考えられる。

3. 4 結論

比較的低分子量のジカルボン酸ジエステルの温和な条件下での水素化を目的として、液相反応における担持Rh-SnまたはRu-Sn触媒の調製法とカルボン酸エステルのC=O結合の水素化活性について調べた。

(1) Rh-Sn系触媒よりもRu-Sn系触媒の方がカルボン酸エステルの水素化反応に有効であり、担体種がC=O結合の水素化活性に影響を与え、担体としてアルミナとチタニアがC=O結合の水素化に有効であった。

- (2) 触媒調製時のSn化合物の種類によってC=O結合の水素化活性は変化し、 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ と $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ がC=O結合の水素化に有効であった。 SnCl_2 から調製した未焼成の触媒では、1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジメチルエステルの水素化にほとんど活性を示さなかった。 SnCl_2 より調製するとClが触媒上に残存するためにSnが低原子価まで還元されにくく、Ruとの合金化も進まないためにC=O結合の水素化に活性を示さないと考察した。
- (3) SnCl_2 を用いて調製した触媒においては、600℃までは焼成温度の上昇とともにCl除去されC=O結合の水素化活性は上昇した。これはClが除去されるにつれてSnが還元されやすくなったために起こった現象であると考察した。
- (4) 焼成を行った後にアルカリで洗浄処理を行ったRu-Sn触媒がC=O結合の水素化にもっとも有効であり、78 %の収率で対応するジオールを得た。
- (5) 本触媒系では残存Cl量によりRu-Snの混合が影響されていると考察した。

3. 5 引用文献

- 1) 正井 満夫, 本田 邦彦, 大仲 信至, 安藤 哲郎, 前田 洋輔, 岸 興作, 池田 重良, 日本化学会誌, 1979, 1153.
- 2) K. Y. Cheah, T. S. Tang, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, Y. M. Choo, J. Am.

Oil. Chem. Soc. , 69 (5), 410 (1992).

3) H. Greenfield, Ann. N.Y. Acad. Sci., 214, 233 (1973).

第四章 Ru-Sn担持触媒による

カルボン酸の水素化反応

4. 1 緒言

カルボン酸の水素化によるアルコールの合成は工業的に重要なプロセスである。しかしカルボン酸のカルボキシル基が安定であることおよび酸性の強さより、エステルの水素化に通常用いられる銅クロム酸化物触媒では困難である。そのため、カルボン酸を水素化してアルコールを得るためには、まずカルボン酸をエステル化し、1931年にAdkins[1]により詳しく研究された銅クロム酸化物触媒を用い高温、高圧の反応条件下でエステルを水素化する方法が現在でも工業的に大きな位置を占めている。そのため、カルボン酸を直接水素化することができれば反応工程を短縮することができ工業的に非常に有利である。

カルボン酸の直接水素化についてはいくつかの報告例がある。銅クロム酸化物をスピネル結晶型にすることによって耐酸性を付与し、高温、高圧条件下、カルボン酸の直接水素化を行う方法が特許で述べられている[2]。また、水上らによるゾル・ゲル法で調製したRu-Sn触媒を用いたオレイン酸の9-オクタデセン-1-オー

ルへ水素化する方法がある[3]。これらの方法は反応条件が過酷であったり、触媒調製法が特殊であるために工業化には至っていない。

前章までに温和な条件下でのジカルボン酸ジエステルの水素化反応を行うことを目的として、工業的な方法で調製可能なRh-Sn触媒およびRu-Sn触媒について報告した。しかし、銅クロム酸化物の例にも挙げられるようにエステルの水素化に高い活性を示した触媒が必ずしもカルボン酸の直接水素化に高い活性を示すとは限らない。

本章では、工業化可能なカルボン酸の直接水素化とその触媒を得ることを目的とし、前章までの知見をもとにRu-Sn触媒を用いて天然物のカルボン酸であるロジンおよびいくつかのカルボン酸の水素化反応を行った（なお、原料のロジンはFig. 4.2に示すようなアビエチン酸を主成分とし複数の構造を持つ混合酸である）。また、カルボン酸を高収率でアルコールに水素化する触媒を探索し、触媒調製法とカルボン酸のC=O結合（本章では以後C=O結合とのみ記す）の水素化活性および触媒表面状態と活性について考察した。

4. 2 実験

4.2.1 試薬

硝酸ルテニウムはエヌ・イー ケムキャット(東京)から、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、オクチル酸スズ(試薬特級)は和光純薬工業(大阪)から、スルファミン酸スズはキシダ化学から、 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ 、 Bu_3SnCl は東京化成工業(東京)から、 K_2SnO_3 および Na_2SnO_3 は日本化学産業より入手した。アルミナは水澤化学工業(東京)のネオビードGB-45タイプ、三菱化学のDC2282タイプ、住友化学のNKHDタイプおよび日本アエロジルのaluminum oxide Cタイプをそれぞれ用いた。シリカは、富士デヴィソン化学のCARIACT-15タイプ、日本アエロジルのAEROSIL200タイプ、日揮化学のシリカAタイプをそれぞれ用いた。チタニアは石原産業製のMC-90タイプを用いた。これらの担体の比表面積及び細孔容積のデータをまとめてTable 4.1に示した。

Table 4.1 Surface area and pore volume of various supports

Support		Surface area (m^2/g)	Pore volume (ml/g)
alumina	neobead GB	220	0.58
	DC2282	195	0.75
	NKHD	340	0.65
	aluminium oxide C	100	trace
silica	CARIACT-15	190	1.05
	AEROSIL200	200	trace
titania	MC-90	93	0.39

ラウリン酸、ヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸(以上試薬特級)は和光純薬より入手した。シクロヘキサンカルボン酸は東京化成より入手した。安息香酸、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル(以上試薬特級)はキシダ化学より入手した。

4.2.2 触媒調製法

5.4 gの K_2SnO_3 を50 mlの水に溶解し、これを15 gのアルミナに含浸し、12時間室温で放置した後にロータリーエバポレーターを用いて70 °Cで水を留去した。得られた粉末を300~900 °Cで空気気流下2時間処理した。次に得られた粉末に、18 gの硝酸ルテニウム溶液より過剰の硝酸を70 °Cで減圧留去し4 gまで濃縮した後に60 mlの2-プロパノール溶液を加え、室温で12時間放置した。ロータリーエバポレーターを用いて2-プロパノールを留去した後、得られた粉末を水素気流下300~800 °Cで2時間還元し、5 wt% Ru-11.7 wt% Sn/アルミナを得た。

4.2.3 水素化反応

回分式反応器：4.2.2で得られたRu-Sn/アルミナ3 gとロジン30 gと溶媒としてジ

エチレングリコールジメチルエーテル60 gを200 ml回転攪拌式オートクレーブに仕込んで、水素を充填し初期圧60 kg/cm²とした。反応温度260 °Cとなったところで反応圧力を100 kg/cm²に昇圧した。この時を反応開始時刻とし6時間反応を行った。

流通系反応器：反応器の概略図をFig. 4.1に示した。円筒式反応器の入口に水素ガスを導入するラインと原料の溶液を導入するポンプのラインを並列に接続した。また反応器の出口に反応液を取り出すラインとガスを取り出すラインを並列に接続した。20 mlの円筒形反応器(12 mm i.d. ×200 mm in length)に18 gの触媒を充填し、オープンにて260～280 °Cに調節した。水素の圧力を(10～25 kg/cm²)反応器にかけた。LHSVの調節は原料ロジンの溶液の流量の調整または複数の反応器を直列につなぐことによって調整した。この反応器にポンプにより原料ロジンの20 重量%の溶液を30 ml/minの量を連続的に流した。ジエチレングリコールジブチルエーテルを溶媒として用いた。水素は20 dm³/hの流速とした。反応液とガスは分けて取り出した。

4.2.4 水素化反応生成物の分析

4.2.3で得られた反応溶液を室温まで放冷した。オートクレーブより反応溶液を

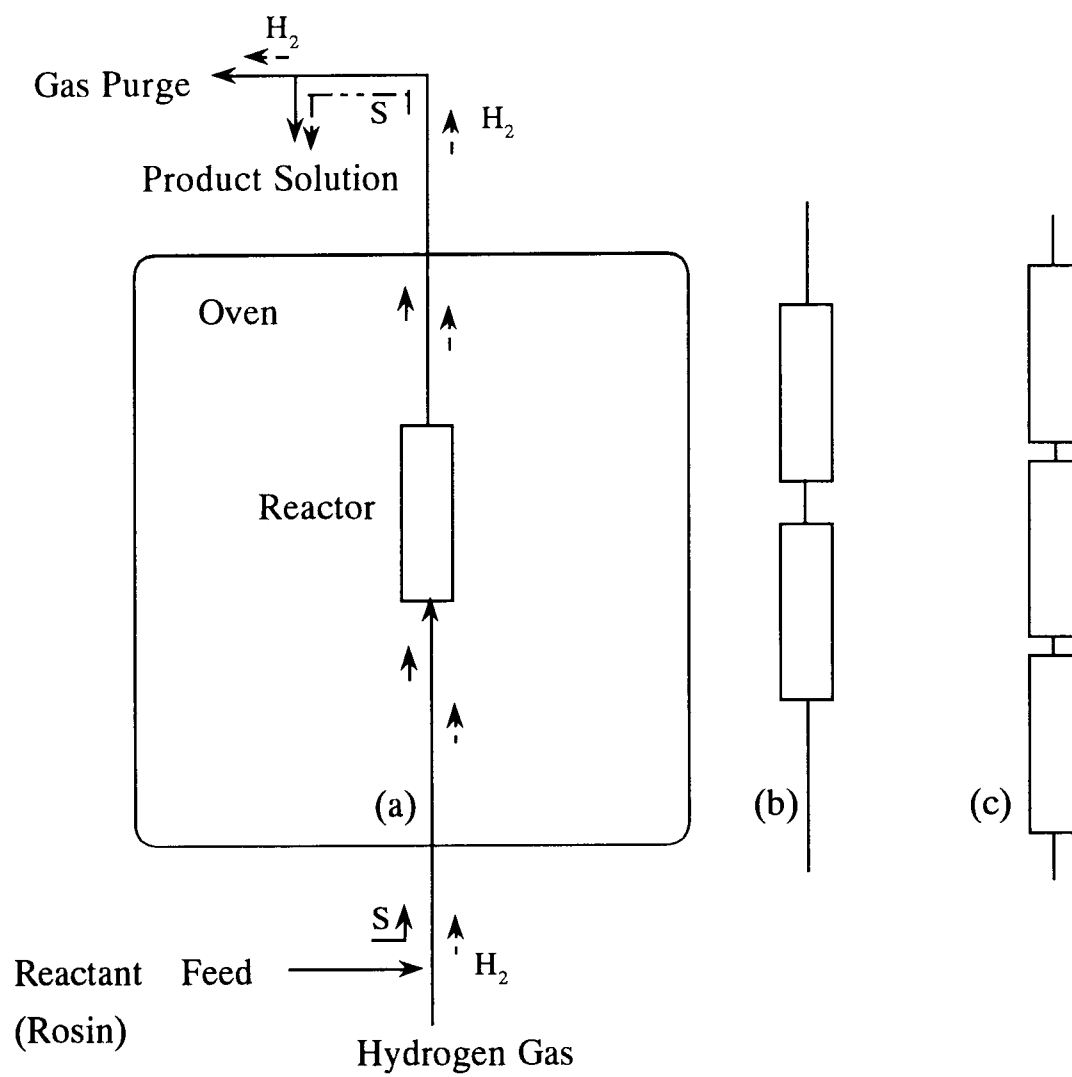


Fig. 4.1 Flow chart of the flow system

- (a) LHSV=1
- (b) LHSV=0.5
- (c) LHSV=0.33

取り出し活性白土にて触媒を凝集させてろ別した。濾液より溶媒をエバポレーターにより減圧除去し、残った反応生成物を酸価*および水酸基価*により分析した。なお、原料のロジンは種々の構造を持つ混合酸であり水素化生成物も多岐にわたる。ロジンの-COOHが水素化されたアルコール生成物を以後ロジンアルコールと称する。ロジンの転化率とロジンアルコールの選択性はこの酸価[4]および水酸基価[4]より下記の方法により計算した。

$$\text{ロジンの転化率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{反応生成物の酸価}}{\text{原料ロジンの酸価}} \right) \times 100$$

$$\text{ロジンアルコールの選択率(\%)} = \frac{\text{(生成物の水酸基価/水酸基価の理論値)}}{\text{ロジンの転化率}} \times 100$$

これ以外の生成物は生成したアルコールのC-O-H結合が切断した水素化分解物であると考えた。

*注：酸価とは試料1 g中に含有されている遊離脂肪酸、樹脂酸などを中和することによって定量する方法である。水酸基価とは、試料1 g中に含まれる水酸基の量をアセチル化することにより定量する方法である。

C=C結合の水素化率は¹H-NMRにより以下の方法により計算した。

$$\text{C=C水素化率(\%)} = \left(1 - \frac{\frac{\text{生成物の不飽和性水素の積分値}}{\text{飽和性水素の積分値}}}{\frac{\text{原料の不飽和性水素の積分値}}{\text{飽和性水素の積分値}}} \right) \times 100$$

流通系の反応生成物は高速液体クロマトグラフ(以下HPLCと略する)を用いて分析した。HPLCは島津製作所製のLC-10Aを用いた。詳細は以下に示す。

カラム ; ODP 6 mm i.d. × 250 mm in length

溶離液 ; MeOH : 水 : 酢酸 = 80: 20: 1

検出器 ; R.I., 流速 ; 0.5 ml/min

種々のカルボン酸の水素化生成物は日立製作所製のガスクロマトグラフ(以下GCと略する)G-3000を用いて分析した。詳細は以下に示す。

カラム ; DB-WAX, 0.32 mm i.d. × 30 m in length, film 0.25 μm

昇温条件: 60 °Cより5 °C/minで230 °Cまで昇温

4.2.5 特性X線分析による元素の定性

触媒に残存する元素の定性は堀場製作所製のエネルギー分散型エックス線分析装置EMAX-3000(以下EPMAと略する)を用いた。

4.2.6 一酸化炭素(CO)および水素吸着量の測定

COおよび水素吸着量の測定は§ 3.2.5ですでに述べた。

4. 3 結果と考察

4.3.1 Sn出発物質のロジンの水素化活性および選択性に及ぼす影響

水上らはゾル・ゲル法で調製したRu-Sn触媒でカルボン酸の直接水素化反応に成功している[3]。しかし、この方法は触媒調製法が特殊であり工業化が困難である。そこで工業的に製造が容易な含浸法で触媒を調製することを試みた。

原料のロジンはFig. 4.2に示すようなアビエチン酸を主成分とし複数の構造を持つ混合酸である。アビエチン酸を例とした水素化反応経路をFig. 4.3に示す。

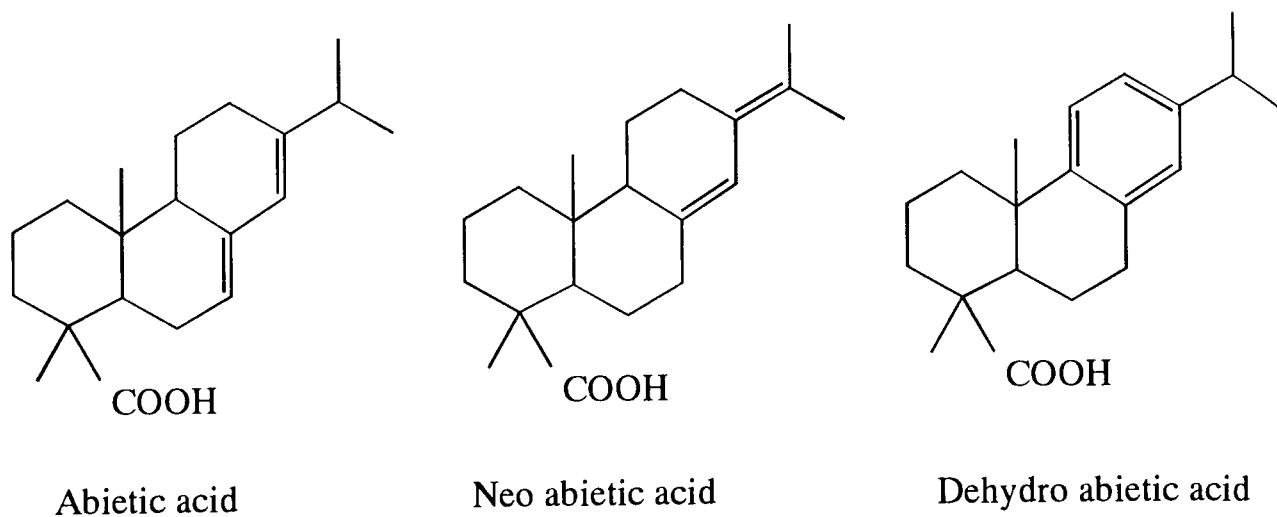


Fig. 4.2 Structure of rosin ^{a)}

a) Reactant of rosin is a mixture of abietic acids.
Major component is the abietic acid (left)

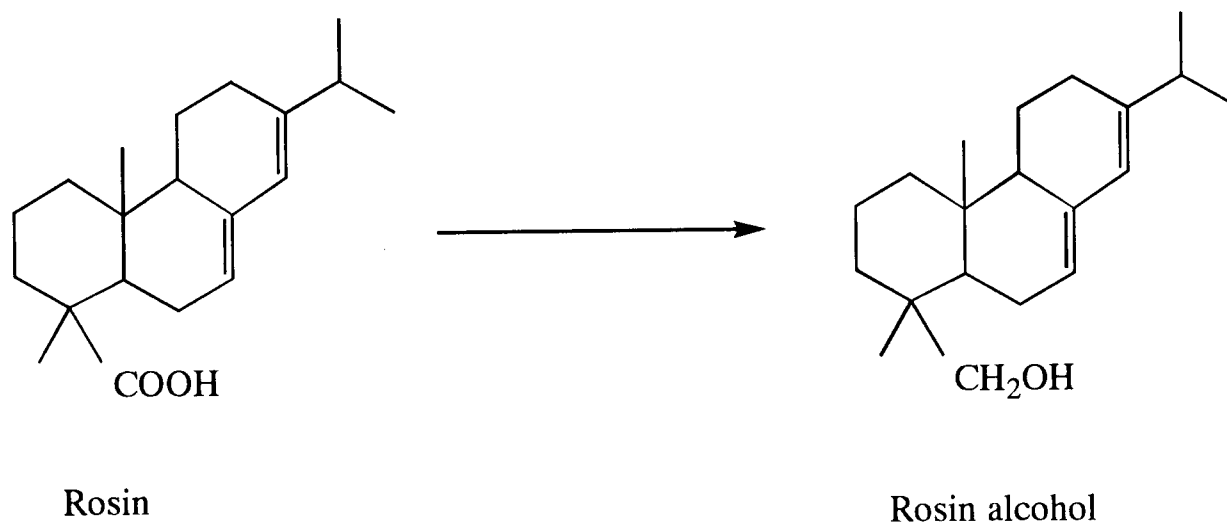


Fig. 4.3 Hydrogenation of rosin to rosin alcohol

種々のSn化合物により調製したRu-Sn/アルミナ触媒を用いたロジンの水素化活性を調べた。結果をTable 4.2に示す。

(Bu₃Sn)₂Oより調製したRu-Sn/アルミナ触媒は高収率でロジンアルコールを与えた(Run 1)。しかしながら(Bu₃Sn)₂Oは毒性が強く工業的に用いることは困難であるため次に毒性の低いSn化合物を用いて触媒調製し、その活性を調べた。SnCl₂およびスルファミン酸Snを用い調製した触媒ではロジンアルコールの収率は非常に低い結果となった(Run 2, 3)。しかしながらオクチル酸Sn、K₂SnO₃およびNa₂SnO₃よ

Table 4.2 Effect of Sn compound in Ru-Sn catalysts on hydrogenation of rosin^{a)}

Run	Sn compound	Conversion(%) ^{b)}	Selectivity(%)
1	(Bu ₃ Sn) ₂ O	99	81
2	SnCl ₂	42	53
3	Tin sulfamate	13	100
4	Tin octoate	82	83
5	K ₂ SnO ₃	88	95
6	Na ₂ SnO ₃	81	95

a) Rosin(30 g) /Catalyst(3 g) /diethyleneglycol dimethylether as a solvent (57 g) at 260 °C under 100kg/cm² of H₂ for 6 h. The catalysts were prepared from Ru(NO)(NO₃)₃, Sn compound and alumina (neobead GB). b) Detected by hydroxyl value and acid value

り調製した触媒では、 SnCl_2 およびスルファミン酸Snより調製した触媒よりも高い活性を示すことを見出した(Run 4～6)。ロジンの転化率は



の順に減少した。一方、ロジンアルコールの選択性は SnCl_2 以外の化合物ではいずれも高かった。特に K_2SnO_3 および Na_2SnO_3 を用いて調製した触媒は $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ のときと同等の活性を示すことが分かり、毒性の低いSn化合物を用いて高活性な触媒を得ることができた。EPMAを用いてこれらの触媒の元素定性分析を行った。結果をTable 4.3に示した。

SnCl_2 より調製した触媒上ではClが、スルファミン酸Snより調製した触媒上ではSがそれぞれEPMA法により検出された。一般に知られているように硫黄は貴金属

Table 4.3 Composition of the Ru-Sn/alumina catalysts prepared from various Sn compounds

Run No.	Sn compound	Composition
1	$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$	Ru, Sn, Al
2	SnCl_2	Ru, Sn, Al, Cl
3	Tin sulfamate	Ru, Sn, Al, S
4	Tin octoate	Ru, Sn, Al
5	K_2SnO_3	Ru, Sn, Al, K
6	Na_2SnO_3	Ru, Sn, Al, Na

触媒に対して触媒毒として働く[5]。本反応においてもスルファミン酸Snより調製した触媒ではS種がRuの触媒毒として働いている可能性を含んでいる。また前章でClを除去した触媒がカルボン酸エステルの水素化に有効であることを述べたが、本研究においても同様にSnCl₂より調製した触媒ではClがC=O結合の水素化を阻害しているのではないかと推察した。また、Sn出発物質の影響はSnの分解温度の違いに起因する可能性もある。K₂SnO₃およびNa₂SnO₃は413 Kで、SnCl₂は520 Kで分解する。すなわちSn出発物質の分解され易さが影響しているとも考えられる。

4.3.2 担体の影響

ロジンの水素化反応を行うための最適な担体を探索するために、担体の種類を変えてCHDCの水素化反応を行い、本反応における担体の活性に及ぼす影響について調べた。結果をTable 4.4に示す。

各種のアルミナの種類を変えて調製したRu-Sn/アルミナを用いてロジンの水素化を行った(Run 1-5)。いずれのアルミナを用いた場合でもロジンアルコールへの選択性は85～100 %と高かった。次に、各種のシリカの種類を変えて調製したRu-Sn/シリカを用いてロジンの水素化反応を行った(Run 6-8)。いずれのシリカを担体とした場合でもロジンアルコールの選択性は100 %と高いが、アルミナと比

Table 4.4 Effect of support in the Ru-Sn catalysts on hydrogenation of rosin^{a)}

Run	Support	Conversion ^{b)}	Selectivity ^{b)}
	(%)	(%)	(%)
1	neobead GB	88	95
2	NKHD	33	85
3	aerogil	42	100
4	DC-2282	63	100
5	sol-gel	31	96
6	cariact15	41	100
7	aerozil200	21	100
8	silicaA	25	100
9 ^d	MC-90	34	62

a) Rosin (30 g) /Catalyst (3 g) /diethyleneglycol dimethylether as a solvent (57 g) at 260 °C under 100kg/cm² of H₂ for 6 h. The catalysts were prepared from K₂SnO₃ and Ru(NO)(NO₃)₃ except Run 9. b) Detected by hydroxyl value and acid value c) Run 1-5:alumina, Run 6-8: silica, Run 9: titania d) The catalyst was prepared from (Bu₃Sn)₂O.

べるとロジンの転化率は低い。さらにチタニアを担体として調製した触媒を用いてロジンの水素化反応を行った(Run 9)。この場合転化率、選択性共にアルミナと比べるとかなり低い。第三章のジカルボン酸ジエステルの水素化反応において Ru-Sn/チタニア触媒が高い活性を示したが、カルボン酸の直接水素化反応においては低い活性であった。

担体によって適切な調製法や処理法が存在するが、ここで示した調製法で行うためにはアルミナが最も適切な担体であると考えた。

4.3.3 Sn/Ru比の影響

Sn/Ru比を変化させて調製したRu-Sn触媒を用いてロジンの水素化反応を行い、活性および選択性に及ぼす影響について調べた。結果をTable 4.5に示す。

Table 4.5 The relationship between Sn/Ru ratio and C=O or C=C hydrogenation activity^{a)}

Run No	Sn/Ru atomic ratio	C=O ^{b)}		C=C ^{c)}
		conversion %	selectivity %	conversion %
1	1	40	100	80
2	2	88	95	20
3	3	85	86	5
4	5	84	85	9

a) Rosin(30 g) /Catalyst(3 g) /diethyleneglycol dimethylether as a solvent (57 g) at 260 °C under 100 kg/cm² of H₂ for 6 h. The catalysts were prepared from Ru(NO)(NO₃)₃, Sn compound and alumina (neobead GB). b) Detected by hydroxyl value and acid value c) Detected by ¹H-NMR

Sn/Ru比とC=OおよびC=C結合の水素化活性との関係をFig. 4.4に示す。Sn/Ru比が1の触媒では、C=O結合の転化率は低く、C=C結合の転化率は高い。Sn/Ru比を2に上昇させるとC=C結合の転化率は減少しC=O結合の転化率は上昇した。さらにSn/Ru比を3～5に増加すると、C=O結合の転化率はSn/Ru比が2の場合よりも若干減少し、C=C結合はほとんど水素化されなかった。Narashimhanらは、Ru-Sn触媒を用いてオレイン酸メチルの水素化反応において、SnがC=O結合を優先的に活性化すると考察した[6]。またGalvagnoらはC=C結合を持つアルデヒドの水素化反応において、Sn/Ru比が減少するとC=O結合の水素化活性も減少することから、C=O結合は表面のSnに強く結合すると考察した[7]。酸化エンタルピーの点から考えても($\Delta H_{Ru}=-239.3$ $\Delta H_{Sn}=-285.8$ kJ/mol)、Snの方がRuよりも酸素に対して高い親和性を示す[8]。本研究においてもSn量を増加すると表面のSn量が増加し、カルボン酸のC=O結合と強く相互作用するのでC=O結合の転化率が上昇すると考えられる。またC=O結合の転化率はSn/Ruが2を越えると減少するが、これは表面のRuが過剰のSnによって覆われることによって解離吸着水素が減少したためであると推察した。C=C結合の水素化はRu上でのみ進行すると考えられるので、表面Ru量が減少するにつれて急激に減少するのであろう。

4.3.4 触媒前駆体の焼成温度および触媒の還元温度の影響

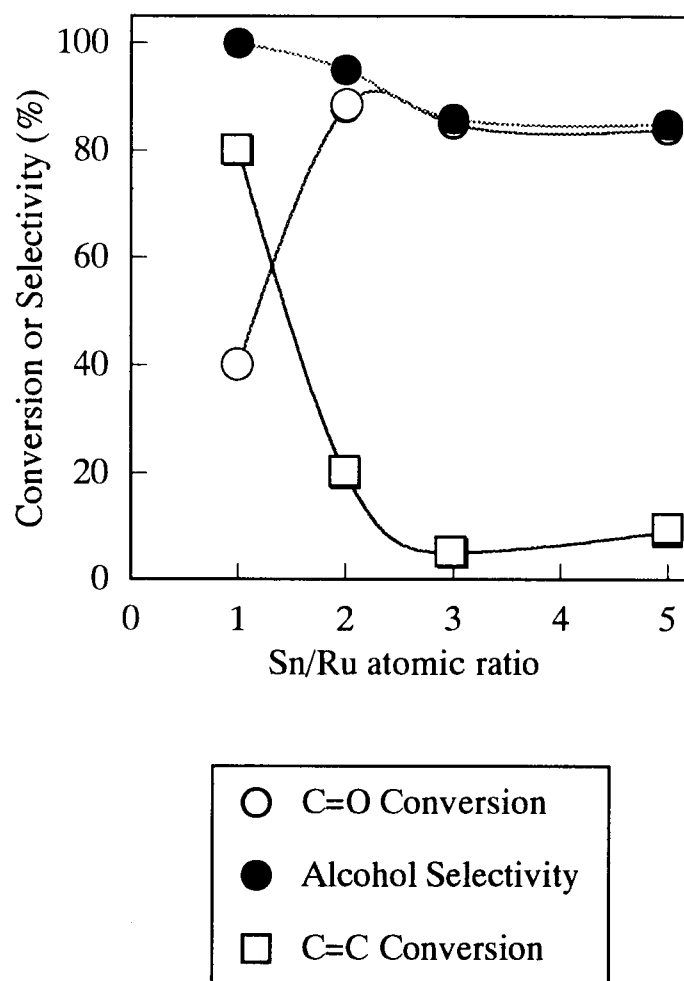


Fig. 4.4 Effect of Sn/Ru ratio in the Ru-Sn/alumina catalysts on hydrogenation of rosin

一般的に触媒にRuを含む触媒は、昇華性の酸化ルテニウム($\text{RuO}_2, \text{Ru}_2\text{O}_7$)の生成を引き起こすために高温で焼成を行うことはできない。そこで、我々は焼成工程を導入するにあたって、RuとSnの担持を別々に行った。すなわち焼成はSnをアルミナに含浸した後にRuのない状態で行った。得られた触媒前駆体のSn/アルミナにRuを含浸し次いで還元を行いRu-Sn/アルミナを得た。

この方法で調製したRu-Sn触媒を用いてロジンの水素化を行い、ロジンの転化率およびロジンアルコールの選択性における焼成温度(触媒前駆体のSn/アルミナ)の影響について調べた。結果をTable 4.6に示す。

Snを含浸後乾燥しただけの焼成工程を導入しない触媒ではロジンアルコールの選択性は95 %であった。しかし工業的なプロセスを考えた場合、生産性などの問題からも100 %の選択性が望まれる。300～900 °Cで焼成工程を導入した触媒ではロジンアルコールの選択性は100 %に達した。焼成温度とロジンの転化率について着目すると、Fig. 4.5に示すように、300 °Cで焼成工程を導入した触媒ではロジンの転化率は75 %であったが、焼成温度を上昇するとロジンの転化率も上昇し、700～900 °Cで焼成工程を導入した触媒では約90 %に達した。

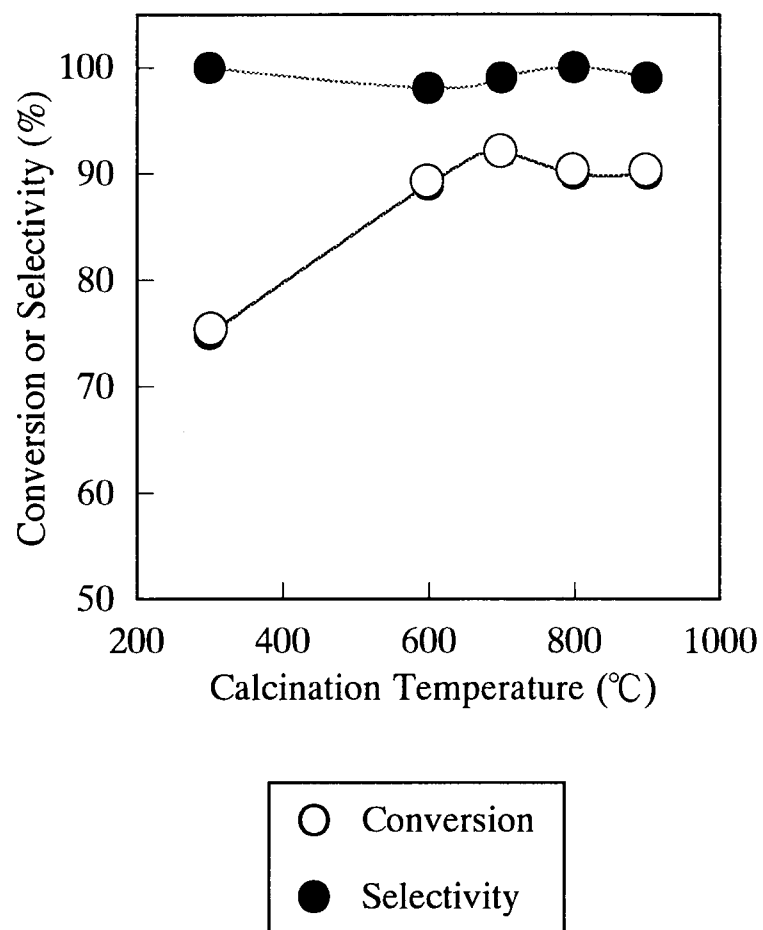


Fig. 4.5 Effect of calcination temperature of the catalyst precursor (Sn/alumina) on hydrogenation of rosin

Table 4.6 Effect of calcination temperature of the catalyst precursor (Sn/alumin)
on hydrogenation of rosin^{a)}

Run	Calcination	conversion	selectivity
No.	Temperature(°C)	(%)	(%)
1	none	88	95
2	300	75	100
3	600	89	98
4	700	92	99
5	800	90	100
6	900	90	99

a) Rosin (30 g) /Catalyst (3 g) /diethyleneglycol dimethylether as a solvent (57 g) at 260 °C under 100 kg/cm² of H₂ for 6 h. The catalysts were prepared from K₂SnO₃ and Ru(NO)(NO₃)₃. The catalysts were calcined after tin impregnation and reduced after Ru impregnation at 450 °C.

次にRu-Sn触媒の還元温度がロジンの水素化活性に及ぼす影響について調べた。

結果をTable 4.7およびFig. 4.6に示す。

300 °Cで還元した触媒では活性は低いが、還元温度を上昇するにつれてロジンの水素化活性は上昇した。西山らは担持Rh-Sn触媒によるクロトンアルデヒドのC=O結合の選択的水素化反応において、触媒表面に低原子価まで還元されたSnが濃縮した触媒がC=O結合の水素化に有効であると述べた[9]。本研究においても450～800 °Cで還元を行ったRu-Sn/アルミナ触媒ではSnは容易に還元されるが、

Table 4.7 Effect of reduction temperature of the Ru-Sn catalysts
on hydrogenation of rosin^{a)}

Run	Reduction	conversion	selectivity
No.	Temperature/°C	%	%
1	300	52	99
2	450	90	100
3	600	89	97
4	800	77	100

a) Rosin (30 g) /Catalyst (3 g) /diethyleneglycol dimethylether as a solvent (57 g) at 260 °C under 100 kg/cm² of H₂ for 6 h. The catalysts were prepared from K₂SnO₃ and Ru(NO)(NO₃)₃. The catalysts were calcined after tin impregnation at 800 °C and reduced after Ru impregnation.

300 °Cで還元を行った触媒ではSnは還元されにくく、すなわち反応に有効な低原子価になりにくい。しかしながら450 °Cで還元を行った触媒では水素化活性は最も高く、さらに還元温度を上昇すると水素化活性は若干減少した。これはRuは550 °C以上の高温ではシンタリング現象(凝集)を起こす事が知られておりこのため水素吸着解離能が低下しC=O結合の水素化活性が減少したと推察した。

触媒前駆体のSn/アルミナの焼成温度、また触媒の還元温度を変化させて調製したRu-Sn触媒の一酸化炭素(以下COと略する)および水素の吸着量を測定した。結果をTable 4.8に示す。

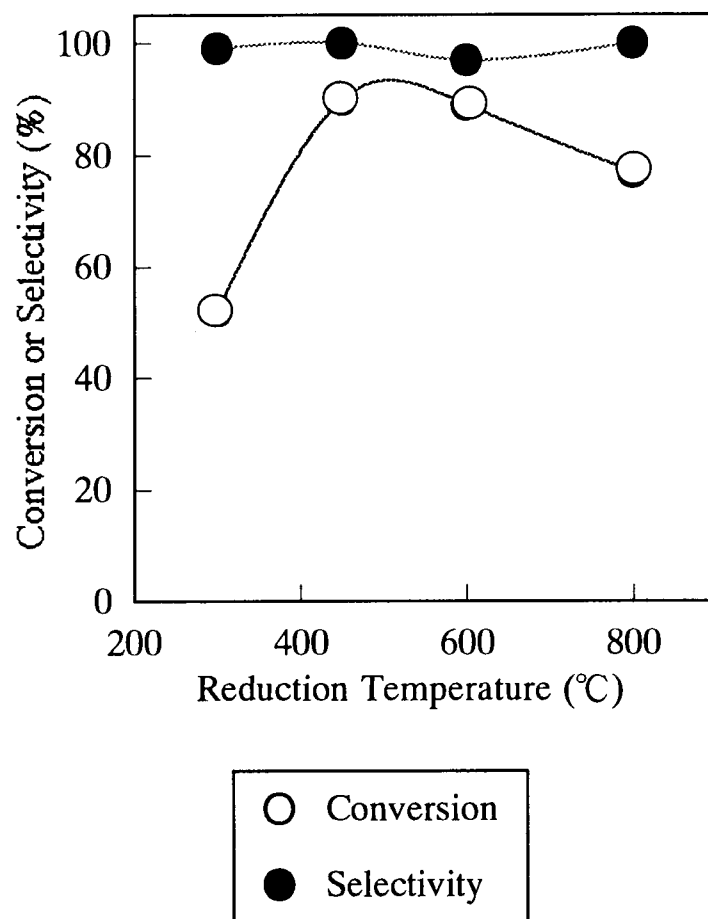


Fig. 4.6 Effect of reduction temperature of the Ru-Sn/alumina catalysts on hydrogenation of rosin

Table 4.8 Gas adsorption of the Ru-Sn catalysts

Run	Calcination	Reduction	Adsorption Capacity(Nml/g-cat.)	
No.	Temperature(°C)	Temperature(°C)	CO	H ₂
1	300	450	0.46	0.06
2	700	450	0.10	0.13
3	800	450	0.15	0.05
4	800	300	1.28	0.36
5	800	600	0.04	0.02
6	800	800	0.02	0
7	Ru/Al ₂ O ₃	-	3.64	0.52

COや水素はSnやアルミナに不可逆的には吸着しないことが一般に知られており、本研究においてもRuの有効表面原子数を測定する目的で触媒前駆体のSn/アルミナの焼成温度を300 °C～700 °Cまで変化させて調製した触媒、および、焼成温度を一定として還元温度を300 °C～800 °Cまで変化させて調製した触媒についてそれぞれCOと水素の吸着量を測定した(Figs. 4.7～8)。

300 °Cで焼成した触媒では、COの吸着量は0.46 Nml/g-cat.であったが、700 °Cで焼成を行った触媒は0.10 Nml/g-cat.と少なかった。焼成温度を上昇するにつれてCOの吸着量は減少した。一方300 °Cで還元を行った触媒はCOの吸着量は1.28 Nml/g-cat.であったが、還元温度を上昇すると、CO吸着量は減少した。水素についてもCOと同じ傾向を示した。Snを添加しないRu/アルミナ触媒においてCOや水

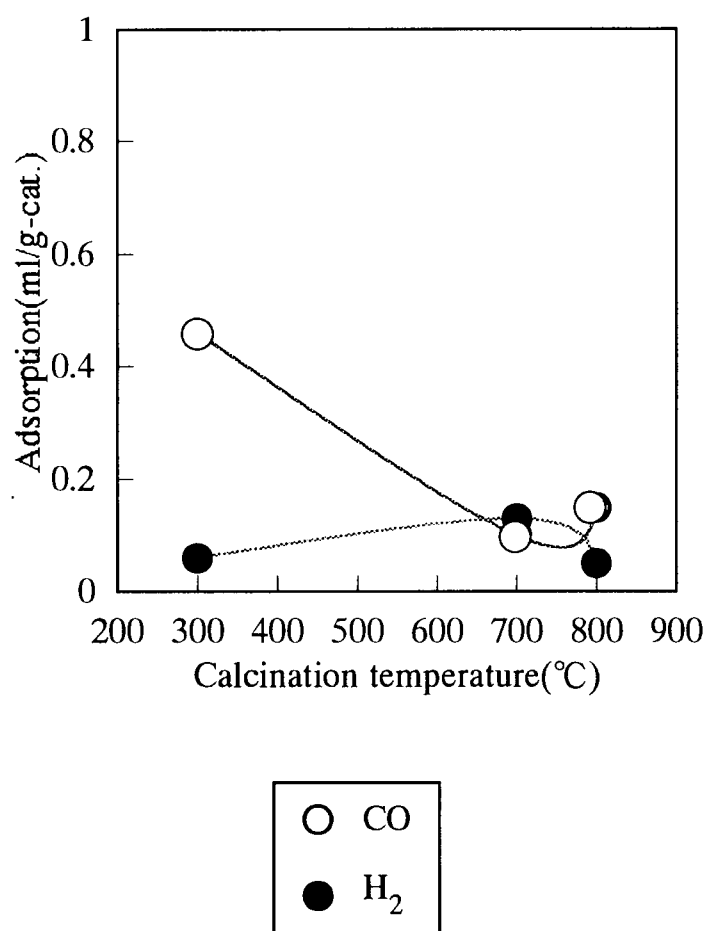


Fig. 4.7 Dependence of calcination temperature on adsorption capacity of CO and H₂ ^{a)}

a) The catalysts were reduced at 450 °C.

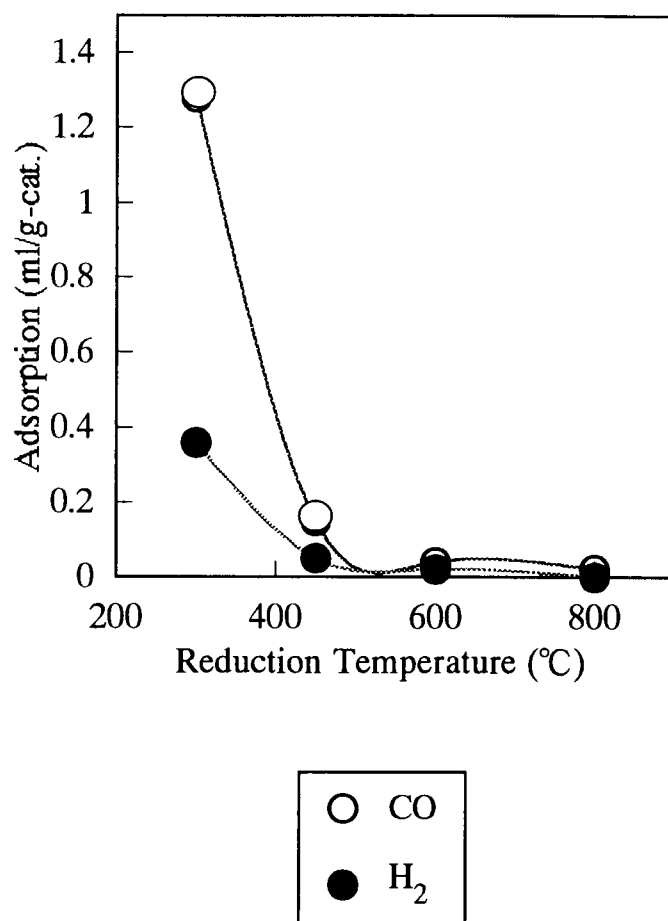


Fig. 4.8 Dependence of reduction temperature on adsorption capacity of CO and H₂^{a)}

a) The catalysts were calcined at 800 °C.

素の吸着量はRu粒子の粒子径に依存している。すなわち高い吸着量は、小さいRu粒子としてRuが高分散していることを示す。しかし、Ru-Sn二元系のような場合はSnの影響を受けたRuはCOや水素を吸着することができないので、吸着量が多いということはSnの影響を受けないRuが多く、担体表面でRuとSnが分離していると考えられることについて三章で述べた。焼成温度依存性 (Fig. 4.7)に示したように300 °C程度の焼成ではSn種と担体アルミナとの反応が十分でなく多くのCOを吸着しており(Table 4.7 Run 1)、表面にSnの影響を受けないRu量が多い、すなわちSnとRuが分離して存在していると考えられる。700～800 °Cで焼成を行った触媒ではCOの吸着量は少ない(Table 4.7 Run 2-3)。これは高温での焼成がアルミナ上でのSnO₂の担体上への分散を促進し、結果的にその後含浸されたRuとSnの接触が容易になりCO吸着量が低下したと推察した。また、300 °Cで還元を行った触媒ではSnの還元が非常に遅いためCO吸着量も多いと推察した。高温焼成時と低温焼成時のSnとRuのアルミナ上での担持される過程の模式図をFig. 4.9に示した。

4.3.5 Ru-Sn/アルミナ触媒による種々のカルボン酸の水素化反応

700 °Cでの焼成工程を触媒前駆体のSn/アルミナに導入して調製したRu-Sn/アルミナ触媒を用いて種々のカルボン酸の水素化反応を行った(Table 4.9)。

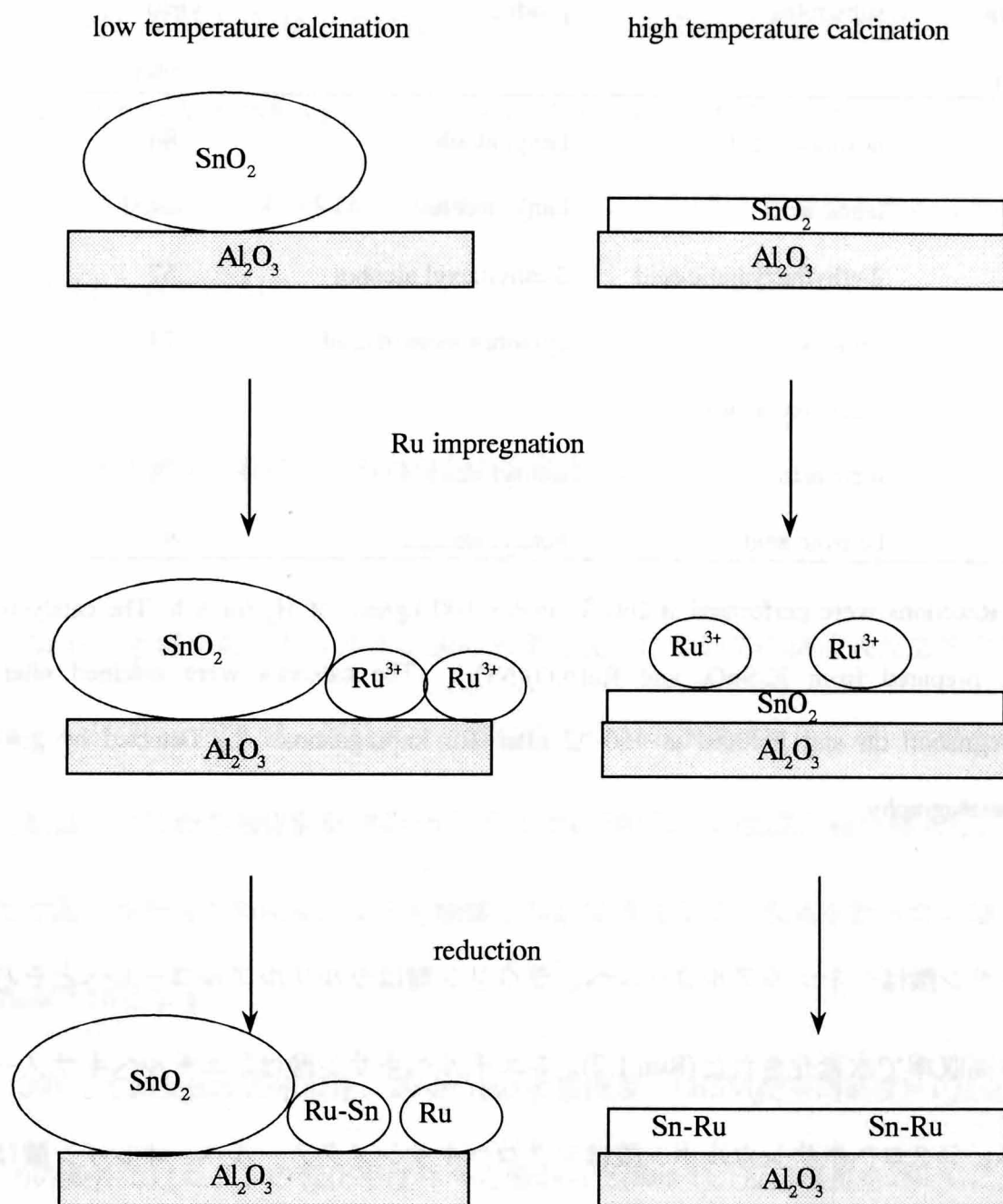


Fig.4.9 Scheme of supported process of Sn and Ru on alumina^{a)}

a) The catalysts were prepared from K₂SnO₃.

Table 4.9 Hydrogenation of various carboxylic acids on the Ru-Sn-alumina catalyst^{a)}

Run	substrates	product	yield ^{b)}
No.			(%)
1	hexanoic acid	hexyl alcohol	86
2	lauric acid	lauryl alcohol	94
3	2-ethylhexanoic acid	2-ethylhexyl alcohol	67
4	cyclohexane -carboxylic acid	cyclohexanemethanol	74
5	oleic acid	stearyl alcohol	76
6	benzoic acid	benzyl alcohol	94

a) Reactions were performed at 260 °C under 100 kg/cm² of H₂ for 6 h. The catalysts were prepared from K₂SnO₃ and Ru(NO)(NO₃)₃. The catalysts were calcined after impregnation tin and reduced at 450 °C after Ru impregnation. b) Detected by gas chromatography

ヘキサン酸はヘキシルアルコールへ、ラウリン酸はラルリルアルコールへとそれぞれ高収率で水素化された(Run 1,2)。2-エチルヘキサン酸は2-エチルヘキサノールへ、シクロヘキサンカルボン酸はシクロヘキサンメタノールへ、オレイン酸はステアリルアルコールへとそれぞれ水素化されたがヘキサン酸やラウリン酸の場合と比べると若干活性は低い(Run 3-5)。直鎖のカルボン酸は脂環式のカルボン酸や枝分かれした二級のカルボン酸などと比べると対応するアルコールの収率は高い。オレイン酸の水素化では、C=C結合も水素化されたステアリルアルコールが

生成した。一般にRu/アルミナ触媒上ではフェニル基は水素化される[10]。しかし、ここで用いたRu-Sn触媒上では安息香酸のフェニル基は水素化されずベンジルアルコールが高収率で得られた。RuとSnの混合の度合いの高いゾル・ゲル法で調製したRu-Sn触媒上ではC=C結合は水素化されず、またCOの吸着能も極めて低いことが報告されている[3]。

4.4 流通式反応器におけるロジンの水素化反応

Ru-Sn系触媒を用いたカルボン酸の水素化反応についての流通式反応器の例はほとんどない。我々は、回分式反応器にてロジンの水素化反応に高い活性を示した触媒、すなわち触媒前駆体のSn/アルミナに700℃での焼成工程を導入し、450℃で還元を行ったRu-Sn/アルミナ触媒を用いて流通系での反応を行った。結果をTable 4.10に示す。

260℃で25 kg/cm²の水素圧、20 dm³/hの水素流量、LHSV(液空間速度)=1(反応器1つ)の条件ではロジンの転化率は38%と低かった(Run 1)。反応温度を280℃に上昇するとロジンの転化率は76%まで上昇した(Run 2)。次に260℃の温度にてLHSVを0.5(反応器2つを直列に接続)とするとロジンの転化率は83%まで上昇し(Run 3)、さらにLHSV=0.33(反応器を3つを直列に接続)の条件ではロジンの転化率は86%、

Table 4.10 Hydrogenation of rosin with the Ru-Sn-alumina catalysts in the flowing system^{a)}

Run. No	temperature (°C)	pressure (kg/cm ²)	L H S V ^{b)} (h ⁻¹)	H ₂ flow (dm ³ /h)	conversion (%)	selectivity (%)
1	260	25	1	20	38	97
2	280	25	1	20	76	91
3	260	25	0.5 ^{c)}	20	83	95
4	260	25	0.33 ^{d)}	20	86	95
5	260	25	0.33 ^{d)}	40	100	99
6	260	10	0.33 ^{d)}	40	100	100
7	260	25	0.5 ^{e)}	40	100	100
8	260	25	0.33	40	100	100

a)The catalysts were calcined at 700 °C. b)LHSV (liquid hourly space velocity)

c) two reactors were connected d) three reactors were connected

e) three reactors were connected and the flow rate was increased by a factor of 1.5.

ロジンアルコールへの選択性は95 %であった(Run 4)。次にRun 4と同条件にて水素流量を2倍の40 dm³/hとするとロジンの転化率、ロジンアルコールへの選択性共に上昇し、100 %に達した(Run 5)。同様の条件で水素の圧力を10 kg/cm²まで減少しても活性、選択性は減少しなかった(Run 6)。次に260 °Cで25 kg/cm²の水素圧、20 dm³/hの水素流量、LHSV=0.5 (反応器を3つを直列に接続し原料の流量を1.5倍)の条件でも活性、選択性共に高く(Run 7)、原料の流量を調整しLHSVを0.33とし

ても活性、選択性とも非常に高かった(Run 8)。

また、Run 6の条件では30時間以上反応を継続しても活性は低下せず、触媒の劣化は認められなかった。

これらの結果よりLHSVと水素流量が大きく水素化活性に関わることがわかった。水素流量によって活性が大きく変化することは流通系反応器においては水素の拡散が律速となっている可能性があることを示唆している。また着目すべきは10 kg/cm²の水素圧、260 °C、40 dm³/hの水素流量という非常に穏和な条件でもロジンの水素化活性は非常に高く、ロジンの転化率はほぼ100 %に達したことである。

4. 5 結論

工業化可能なカルボン酸の直接水素化触媒を得ることを目的として、含浸法の種々の工程を変化させた担持Ru-Sn触媒を調製し液相反応におけるカルボン酸のC=O結合の水素化活性について調べた。

(1) 触媒調製時のSn化合物の種類によってC=O結合の水素化活性は変化し、(Bu₃Sn)₂O、K₂SnO₃とNa₂SnO₃がC=O結合の水素化に有効であった。

(2) Sn/Ru比を上昇するにつれて、C=O結合の水素化活性は上昇しC=C結合の水

素化活性は減少した。

(3) 触媒調製時の焼成温度と還元温度を上昇するとC=O結合の水素化活性は上昇した。Snを含浸した後に高温で焼成を行うとSnの分散が容易となり、その後にRuを含浸するとRuとSnの接触が容易になったと考察した。また、高温での還元はSnの還元と引き続くRuとの合金化が促進されていると考察した。

(4) 高温での焼成を行ったRu-Sn触媒は種々のカルボン酸の水素化反応にも有効であり、ロジンの転化率90 %、選択率100 %に達した。

(5) 高温での焼成工程を導入したRu-Sn触媒は流通系においてもカルボン酸を水素化することができ、10 kg/cm²の水素圧で260 °Cにて40 dm³/hの水素流量という非常に温和な条件でもロジンの水素化活性は非常に高く、ロジンの転化率はほぼ100 %に達した。また、30時間以上反応を継続しても触媒は劣化しなかった。

4. 6 引用文献

1) R. Connor, K. Folkners, and H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. , 53, 2012 (1931).

2) ヨアヒム ポール, フランツ ヨーゼス カルドウック,

ゲルト ゲーベル, 特開昭63-232851 (1988).

- 3) K. Y. Cheah, T. S. Tang, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, and Y. M. Choo,
J. Am. Oil. Chem. Soc. , 69(5), 410 (1992).
- 4) The hydroxyl value and the acid value are defined by Japanese Industrial Standard,
K0070 (1966).
- 5) T. Keii, "Shokubai-Kagaku" ed. by Tokyo Kagaku Dojin, 1981, p. 235.
- 6) V. M. Deshpande, K. Ramnarayan, and C. S. Narasimhan,
J. Catal. ,121, 174 (1990).
- 7) S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, and R. Pietropaolo, Catal. Lett. , 8, 9 (1991).
- 8) 日本化学会編, " 化学便覧 (基礎編Ⅱ)" 改訂2版, 丸善 (1975) p.963.
- 9) 西山 覚, 山本 郁夫, 島崎 雅夫, 鶴谷 滋, 正井 満夫, 第72回 触媒
討論会, 1H106, 西宮 (1993) ; S. Nishiyama, H. Hayashi, I. Yamamoto, S. Tsuruya
and M. Masai, International Symposium on Supported Reagent Chemistry , p 8, York
(1991).
- 10) H. Greenfield, Ann. N.Y. Acad. Sci., 214, 233 (1973).

第五章 含浸法Ru-Sn触媒における調製条件と

触媒表面のキャラクタリゼーション

5. 1. 緒言

前章までは工業化可能なカルボン酸またはカルボン酸エステルの水素化触媒を得ることを目的とし、ロジンやCHDCを初めとした種々のカルボン酸およびカルボン酸エステルの水素化反応を行うための含浸法によるRu-Sn/アルミナ触媒の開発を行ってきた。触媒調製条件と活性および選択性について調べた結果、調製時のSn種や担体種を選択すること、焼成工程および洗浄工程を導入することによって高活性な触媒を得ることができ、Snの還元状態、RuおよびSnの分散度、Ru-Snの合金形成を推察してきた。本章ではこれらの触媒について一酸化炭素、水素および酸素の化学吸着法、走査型電子顕微鏡(Scanning transmission electron microscopy, 以下SEMと略する)、透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscopy, 以下TEMと略する)、X線マイクロアナライザー(Electron probe microanalyzer, 以下EPMAと略する)、昇温還元法(Temperature programmed reduction, 以下TPRと略する)によるキャラクタリゼーションを行い、触媒表面構造および

活性種について考察する事を目的とした。

5. 2. 実験

5.2.1 一酸化炭素 (CO)、水素および酸素吸着量の測定

COおよび水素吸着量の測定は § 3.2.5ですでに述べた。酸素吸着量の測定は湯浅アイオニクス製のパルス型反応装置 (カンタソープ) を用いて室温でパルス流通法によって測定した。いずれのサンプルも 250 °C 水素気流下還元した後に He 気流下で室温まで放冷する前処理を行った。

測定条件; 触媒 0.5 g, キャリアガス(He)流速 100 ml/h,

導入圧 0.7 kg/cm², パルスサイズ 0.225 STP-cc

5.2.2 TPRの測定

Altamira Instruments製の触媒キャラクタリゼーションシステム(The AMI-1)を用いた。焼成したSn/アルミナにRu(NO)(NO₃)₃を含浸し未還元Ru-Sn/アルミナを用いて測定した。

測定条件；触媒 0.02 g, 還元用ガス 9.8 % H_2 (in Ar) ,

昇温 室温より5 °C/minで600 °Cまで昇温,

検出器 熱伝導度検出器 (Thermal Conductivity Detector) 以下TCDと略す

なお、Fig. 5.8に示すグラフは、触媒層温度に対してキャリアガス中の水素濃度をプロットしたものである。

5.2.4 TEMおよびTEM-EPMA測定

TEMおよびTEM-EPMAは日本電子製のJEM100Cを用いて測定した（測定電圧；200 kV, エネルギー分散型検出器）。サンプルは応研商事製のマイクログリッドを炭素で蒸着し、水に懸濁したサンプルをマイクログリッド上に分散させた後に乾燥して調製した。

5.2.5 除去Cl量の測定

除去したClの量はEPMA (堀場製作所製 EMAX-3000)を用いて測定した（エネルギー分散型検出器, 20 kV, 10 mA)。SnCl₂より調製し焼成を行わない触媒前駆体 Sn/アルミナのCl/Alの高さを基準として、Cl/Alのピーク高さの比により求めた。

5.2.6 SEMおよびSEM-EPMAの測定

SEMは日立製作所製S-800を用いた（20 kV, 10 mA）。またSEM-EPMAはS-800と堀場製作所製 EMAX3000を用いた。

5.2.7 X線回折(XRD)の測定

XRDは、理学電機株式会社製のCN4148B2標準型RU-200Bを用いた。X線はNiフィルターを通じたCuK α を用い、電圧40 KV、電流50 mAにて測定した。走査速度10 deg/minにて、 2θ が20～90 degの範囲を測定した。

5. 3. 結果および考察

5.3.1 化学吸着法およびXRDによるRu-Sn/アルミナ触媒の

キャラクタリゼーション

第3章および第4章において、触媒調製において高活性な触媒を得る指針として水素ならびにCO吸着測定を行った。その結果、

1) Clが触媒上に存在するとSnが還元されにくくC=O結合の水素化に活性を示さないこと、すなわち還元されたSnが活性に関与している可能性が示唆されたこと

2) C=O結合の水素化に活性を示す表面ではSnとRuの相互作用が強いことが示唆された。

本章では、これらのRu-Sn触媒の表面ならびに活性点の構造を調べる目的でCO、水素の吸着量に加えて酸素の化学吸着量の測定を行った。吸着測定結果をTable 5.1およびTable 5.2に示した。

Table 5.1 CHDM yield and adsorption capacity of the Ru-Sn/alumina catalysts prepared from SnCl_2 with calcination and washing^{a)}

Run No	Calcination Temperature (°C)	CHDM yield(%)	Removed Cl(%)	Adsorption Capacity (ml/g-cat.)		
				CO	H ₂	O ₂
1	none	0	0	0.05	0	3.24
2	400	56	85	0.05	0.05	5.34
3	600	57	87	0.96	0.02	10.76
4	800	29	100	3.76	0.22	9.82
5 ^{b)}	400 and wash	78	100	1.31	0.14	9.79

a) The catalysts were prepared from SnCl_2 and alumina. Reactions were performed at 280 °C under 100 kg/cm² for 6 h. Sn/Ru atomic ratio is 2.

b) The catalyst precursor, Sn/alumina, was washed by 0.1 N-NaOH after calcination at 400 °C.

Table 5.2 Adsorption capacity of Ru-Sn/alumina catalysts and hydrogenation activity of rosin^{a)}

Run	Sn	Sn/Ru	Calcination	Reduction	Adsorption Capacity (ml/g-cat.)			Rosin Alcohol ^{b)}
	Compound	atomic ratio	Temperature(°C)	Temperature(°C)	CO	H ₂	O ₂	Yield(%)
1	(Bu ₃ Sn) ₂ O	2	none	450	0.04	0.06	8.82	81
2	SnCl ₂	2	none	450	0.05	0	3.24	22
3	Tin octoate	2	none	450	0.04	0.01	6.76	69
4	Na ₂ SnO ₃	2	none	450	0.02	0.03	4.07	77
5	K ₂ SnO ₃	2	none	450	0.23	0.02	10.68	84
6	K ₂ SnO ₃	1	none	450	0.46	0.11	10.49	40
7	K ₂ SnO ₃	3	none	450	0	0	2.12	73
8	K ₂ SnO ₃	5	none	450	0	0	1.73	71
9	K ₂ SnO ₃	2	300	450	0.46	0.06	7.38	75
10	K ₂ SnO ₃	2	700	450	0.10	0.13	8.39	91
11	K ₂ SnO ₃	2	800	450	0.15	0.05	7.92	89
12	K ₂ SnO ₃	2	800	300	1.28	0.36	7.97	51
13	K ₂ SnO ₃	2	800	600	0.04	0.02	7.00	86
14	K ₂ SnO ₃	2	800	800	0.02	0	5.89	77
15	SnCl ₂	2	800	450	3.76	0.22	9.82	23

a) Rosin (30g)/ Catalyst (3g)/ diethyleneglycoldimethylether (57g). The reaction was performed at 260 °C under 100kg/cm² of H₂ for 6 h.

b) Detected by the hydroxyl value and the acid value

これまでも述べたように、COと水素はSnやアルミナの表面に不可逆的に吸着せずにRuのみに吸着すると考えられる。一方、酸素はRuとSnの両方に吸着すると思われるが、Ru(0)よりもSn(0)の方が酸化エンタルピーは大きく（酸素1原子あたりRu=-239.3, Sn=-285.8 kJ/mol）還元されたSnの方が酸素に対してより大きな親和性を示す[1, 2]。従ってSnが還元されると、Ru上で解離された酸素がSn上にスピルオーバーしてSnにも吸着するために吸着量が多くなることが考えられる。これらのことから酸素吸着の結果を考察するとC=O結合の水素化活性の低い触媒すなわちSnCl₂を用い焼成および洗浄工程を導入しないで調製したRu-Sn/アルミナ触媒では酸素吸着量が少なく、Clの存在によりSnが還元されにくく活性が低い状態にあると考えられる(Table 5.1 Run 1, Table 5.2 Run 2)。また、SnCl₂を用い800℃での焼成を導入した触媒ではClが除去されているにも関わらずC=O結合の水素化活性は低い(Table 5.1 Run 4, Table 5.2 Run 15)が、この触媒ではCOや水素の吸着量が多いことから、表面に露出しているRuが多く、高温での焼成によってRuとSnが分離してアルミナ上に存在しているためと思われる。Fig. 5.1のXRDパターンに示したように、焼成温度が高くなるにつれてSnO₂の回折ピークの半値幅が減少し、800℃で焼成を行った触媒ではSnO₂の結晶が大きく成長していることがわかった。Ruの結晶については担持率が低いため回折ピークは観測されなかった。これらの結果からSnCl₂を用い高温で焼成するとSnO₂の結晶が成長するためにアルミナ上で

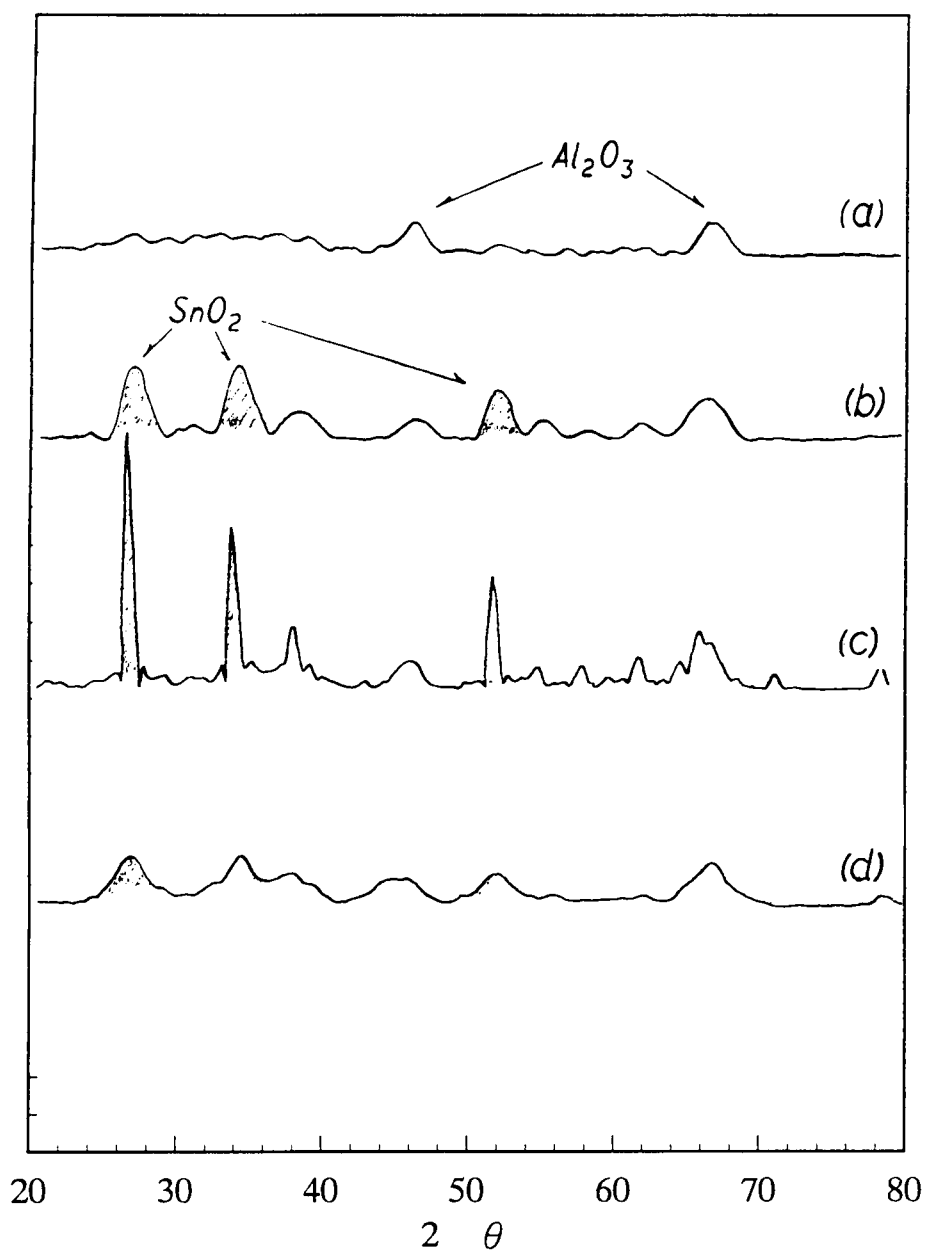


Fig. 5.1 XRD pattern of the Ru-Sn/alumina catalysts prepared from $SnCl_2$ with calcination and washing

- (a) 400 °C Calcination
- (b) 600 °C Calcination
- (c) 800 °C Calcination
- (d) washing after 400 °C Calcination

RuとSnが分離して担持されたと考えられる。

次にC=O結合の水素化活性の高い触媒について注目すると、 SnCl_2 を用い低温の400℃で焼成を行った後に洗浄を行ってClを除去した触媒では酸素吸着量は多く、COと水素の吸着量は少ない傾向を示している。この触媒のXRDパターンは、800℃で焼成を行った触媒と異なり、回折ピークは中広で SnO_2 の結晶の成長性は低い。これはClを除去するために、高温の熱による処理を行わなかったため、 SnO_2 の結晶が大きく成長しなかったことによると推定した。

また、 K_2SnO_3 を用い高温での焼成を行った触媒や、高温で還元した触媒でも酸素吸着量は多くCOや水素の吸着量は少ない(Table 5.2 Run 10, 11, 13, 14)。これらの K_2SnO_3 を用いて高温で焼成を行った触媒のXRDパターンを測定したところ、 SnCl_2 を用いて高温で焼成を行った触媒と異なり、 SnO_2 の結晶の成長は観察されなかった (Fig. 5.2)。これらの知見より、Snの前駆体として K_2SnO_3 を用いて高温で焼成を行った触媒では SnCl_2 を用いて高温で焼成を行った触媒とは異なりアルミナ上でSnが表面でよく分散しているとともに、還元されていると考えられる。第4章でも述べたが、 K_2SnO_3 を含浸後高温で焼成を行うと SnO_2 が表面によく分散し、これにRuを含浸すると、RuとSnの接触が容易になると考察した。さらに高温で還元活性化するとSnの融点の低さも考えあわせるとRuとSnがよく混合し、よくSnが還元されるために酸素吸着量が多く、COや水素の吸着量が少なくなるので

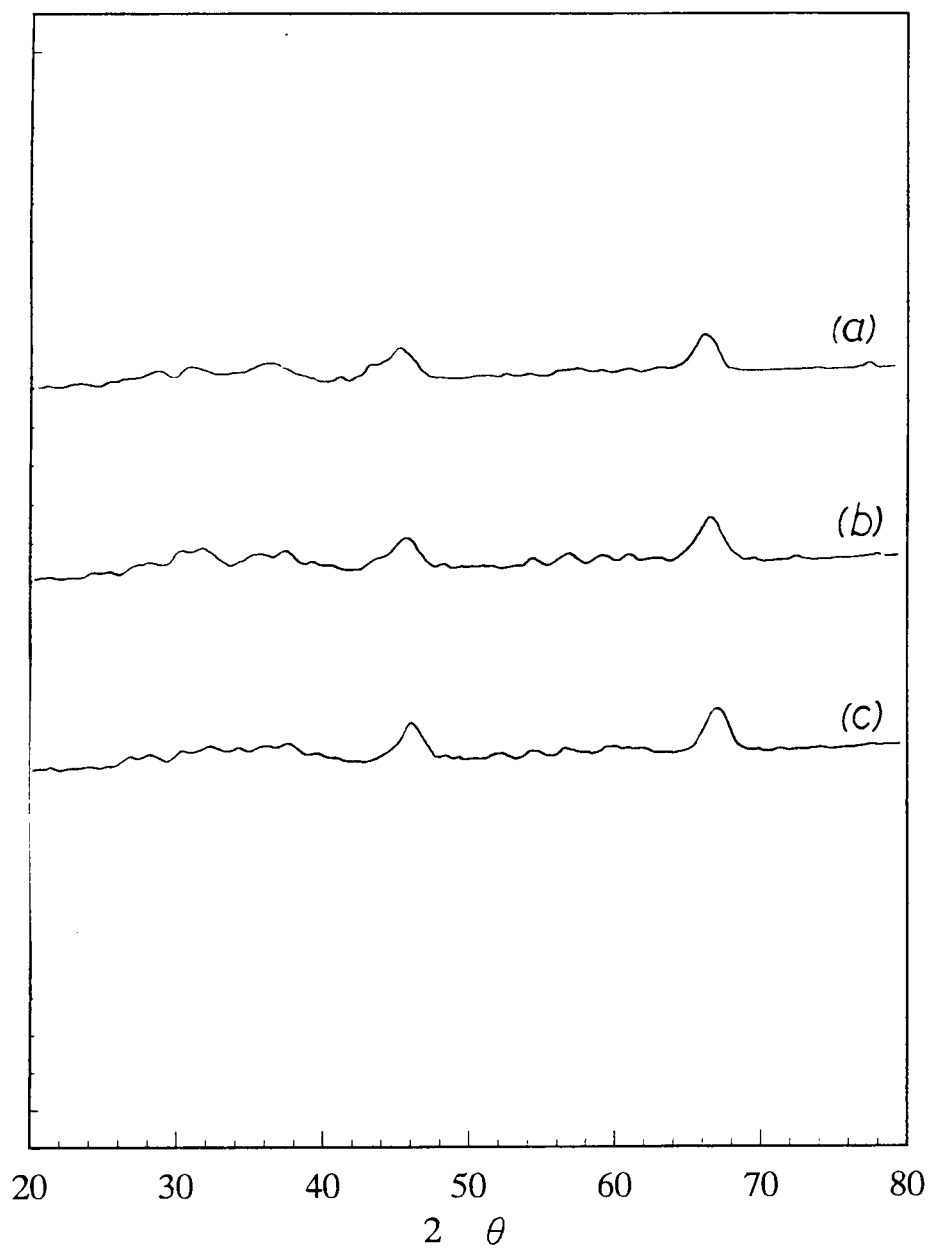


Fig. 5.2 XRD pattern of the Ru-Sn/alumina catalysts prepared from K_2SnO_3 with calcination

- (a) 300 °C Calcination
- (b) 700 °C Calcination
- (c) 800 °C Calcination

はないかと考えた。

これらの吸着量と活性との傾向を詳しく見るために、CO、酸素吸着量およびC=O結合の水素化活性との関係について等高線グラフの形で示した。結果をFig. 5.3に示した。その結果、一酸化炭素の吸着量が少なく酸素吸着量の多い触媒が高活性を示すという明確な傾向が得られた。

以上の結果より、酸素吸着量が多い触媒はSnが還元されやすく、引き続きSnとRuの合金化が起こりやすい為にCOや水素の吸着量が少なくなり、この表面状態がカルボニル基の水素化に有効であると考えた。

5.3.2 走査型電子顕微鏡（SEM）および透過型電子顕微鏡（TEM）による触媒表面構造の分析

ロジンの水素化反応に高い活性を示した $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ を用いて調製した触媒（Table 5.2 Run 1）およびロジンの水素化反応に低い活性を示した SnCl_2 を用いて調製した触媒（Table 5.2 Run 2）についてそれぞれ、10,000倍の倍率でSEM観察ならびにRuとSnの分散状態を知るためにEPMAを用いて元素分析を行った。結果をFig. 5.4および5.5にそれぞれ示す。いずれの触媒でもRuとSnは表面全体から検出され、数 μm の粒子上ではRuとSnが均一に分散していることが示唆された。次に透過型

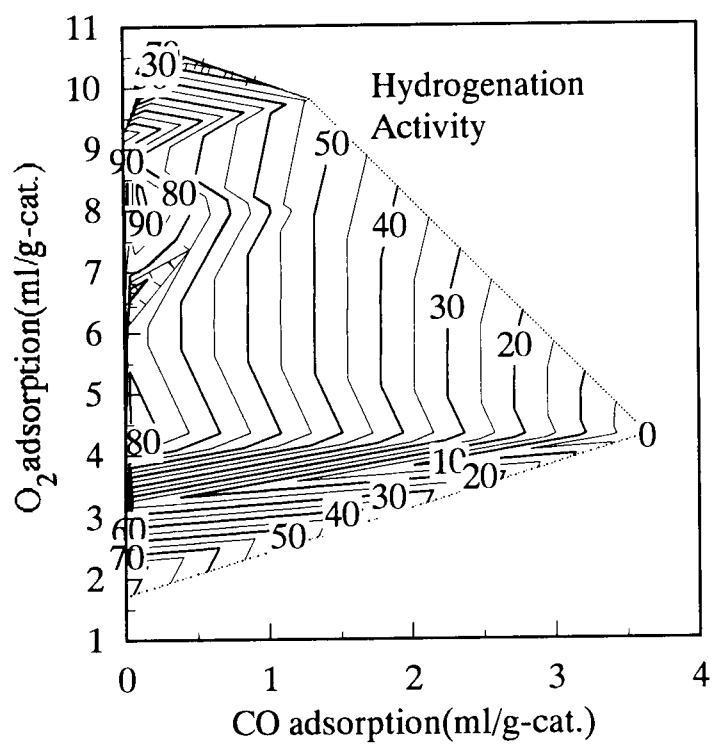


Fig. 5.3 Relationship of CO adsorption, O₂ adsorption and hydrogenation activity for rosin

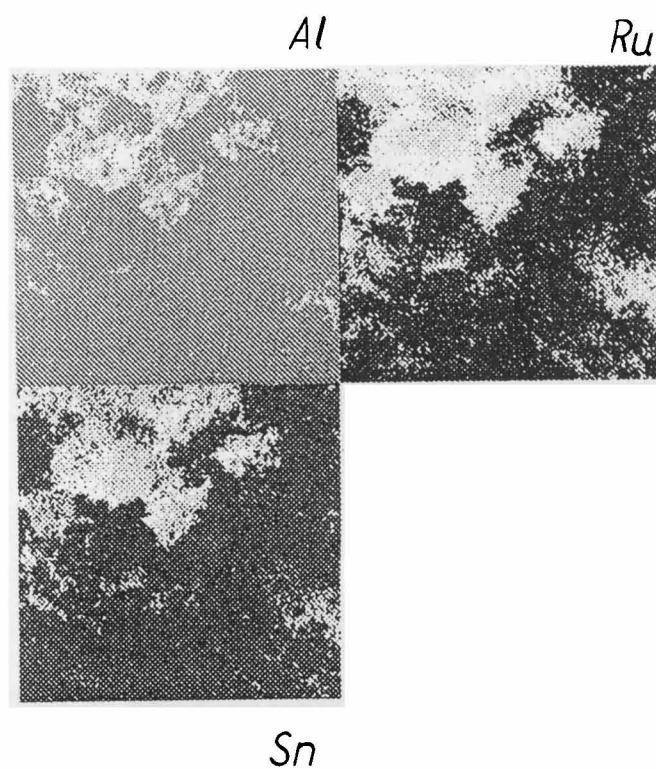


Fig. 5.4 SEM-EPMA images of the Ru-Sn catalyst prepared from $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ ($\times 10,000$)



Fig. 5.5 SEM-EPMA images of the Ru-Sn catalyst prepared from SnCl_2 ($\times 10,000$)

電子顕微鏡 (TEM)を用いて高倍率の触媒の表面状態の観察を行った。結果をFig. 5.6に示す。500,000倍の像を観察すると $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ を用いて調製した触媒では、表面に細かい粒子が多数存在していたのに対し、 SnCl_2 を用いて調製した触媒では結晶が成長していることが示された。

高倍率で得られた粒子についてTEM-EPMAで粒子一つ一つの元素分析を行った。Table 5.2のRun 10の触媒 (K_2SnO_3 を用い高温での焼成工程を導入した触媒) とC=O結合の水素化反応にほとんど活性を示さないTable 5.2のRun 15の触媒 (SnCl_2 より調製し高温で焼成を行った触媒) について、それぞれの写真をFig. 5.7(a)と(b)に示す。高活性な触媒では10~20 nmの小さい粒子が表面に多数存在していたのに対し、低活性な触媒では50~100 nmの大きな粒子が表面に存在していた。さらに、これらの粒子のTEM-EPMAによる分析結果をFig. 5.7 (a)および(b)に示した。局所的に元素分析 (10×10 nm) を行ったところ高活性な触媒ではFig. 5.7(a)に示すようにRuとSnの両方の元素が同程度観察されたのに対し低活性な触媒ではFig. 5.7(b)に示すようにRuのみが観察された。これらの結果から、C=O結合の水素化反応に高活性を示した触媒ではRuとSnが良好に混合しているのに対し、C=O結合の水素化反応にほとんど活性を示さない触媒では大きなRu粒子が観察され、表面でRuとSnが分離していることが明らかになった。

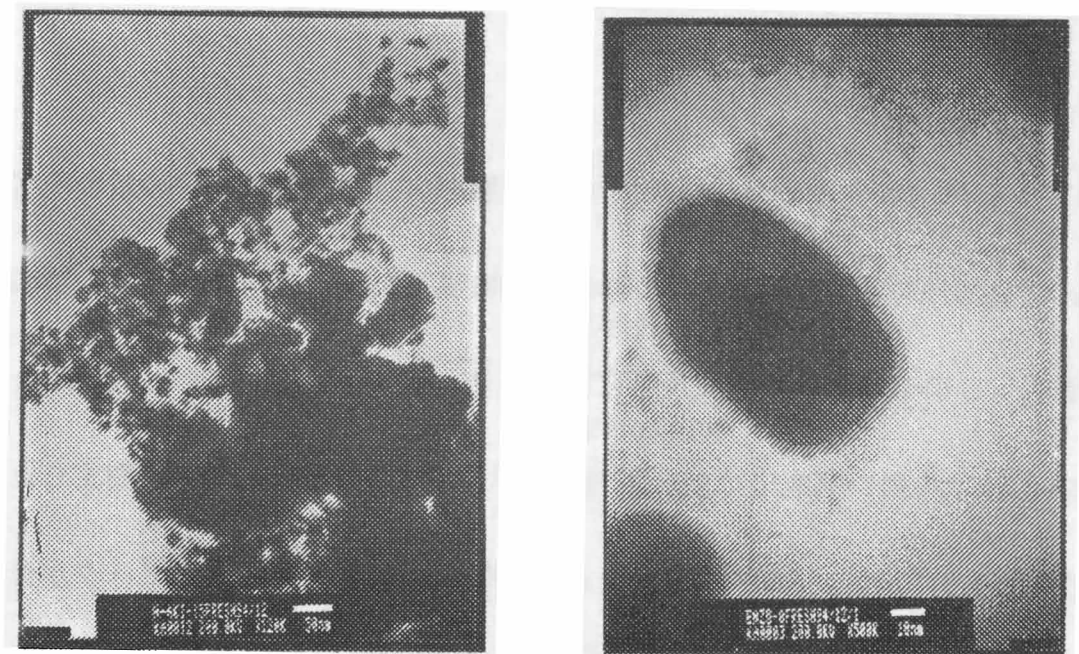


Prepared from SnCl_2

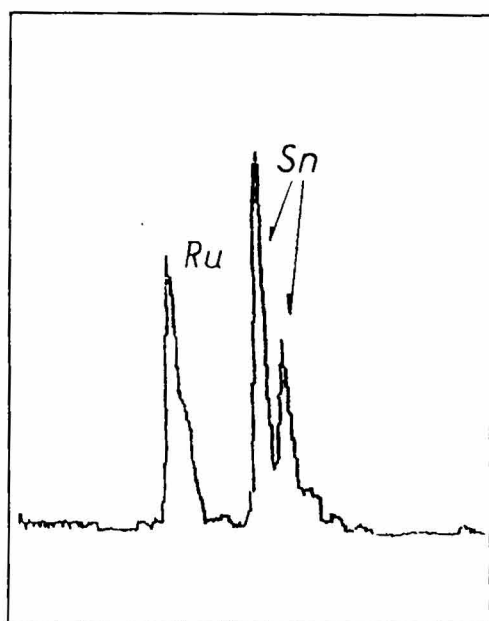


Prepared from $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$

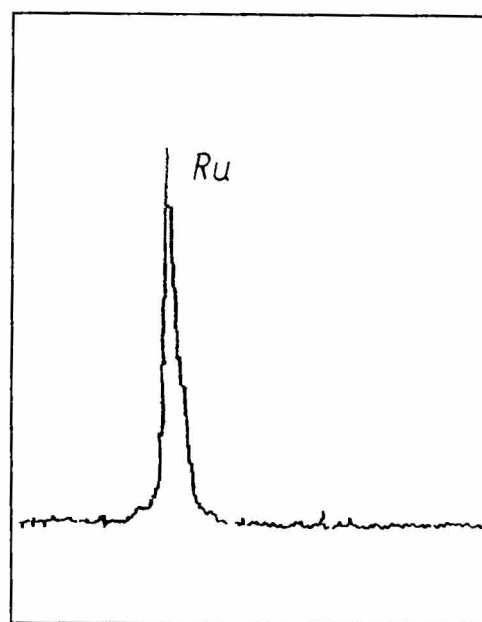
Fig. 5.6 TEM images of the Ru-Sn catalysts ($\times 500,000$)



TEM image



X-ray energy



X-ray energy

EPMA analysis

(a)

(b)

Prepared from K_2SnO_3

Prepared from $SnCl_2$

Fig. 5.7 TEM-EPMA analyses of the Ru-Sn catalysts

5.3.3 TPRによるRu-Sn金属種の分析

Ru/アルミナ、Sn/アルミナ、ゾルゲル法で調製したRu-Sn触媒、C=O結合の水素化反応に高活性を示したTable 5.2のRun 10の触媒（ K_2SnO_3 を用い高温での焼成工程を導入）、C=O結合の水素化反応にほとんど活性を示さないTable 5.2のRun 15の触媒（ $SnCl_2$ を用い高温での焼成工程を導入）の5つの触媒のTPRを測定した。結果をFig. 5.8に示す。Ru/アルミナでは、200 °Cにシャープな還元ピークが見られたのに対し、Sn/アルミナでは400 °C～600 °Cにブロードな小さな還元ピークが見られた。これに対し、C=O結合の水素化反応に高活性を示したRun 10の触媒では200 °CにRuが還元されるピークの他に、220 °Cに新たな還元ピークが見られた。これはRuが200 °Cで還元された後に、RuとSnの合金もしくは複合酸化物がやや高温で還元されたのではないかと推察される。一方、C=O結合の水素化反応にほとんど活性を示さないRun 15の触媒では200～210 °CにRuと思われるシャープな還元ピークがみられ、300～500 °CにSnと思われるブロードな還元ピークが見られた。同じく示したRu/アルミナとSn/アルミナとのスペクトル和に等しく、表面上ではRuとSnが分離して担持されていることを示唆する。一方ゾル・ゲル法で調製した触媒はRuおよびSnのピークは消失し、200～300 °Cにブロードなピークが観察された。ゾル・ゲル法で調製した触媒はその調製法の特徴として含浸法で調製した

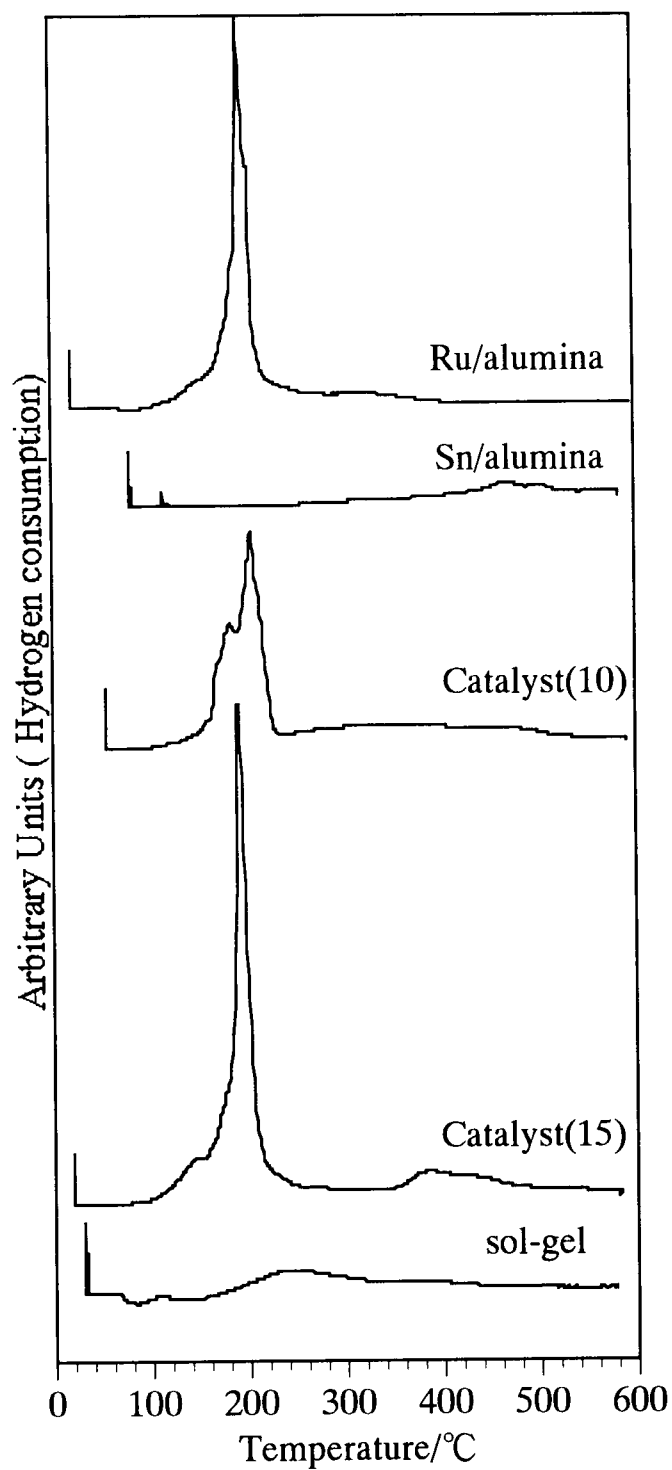


Fig. 5.8 Temperature programmed reduction of the Ru-Sn catalysts^{a)}

a) H_2 concentration = 9.8 % (in Ar)
 Heating rate : 5 °C/min
 Detector: TCD

触媒よりもRuとSnの分散が非常に高いことが一般に知られており、RuとSnとの合金が形成されやすいものと考えられる。そのためにRu/アルミナやSn/アルミナのようなピークは観察されず、RuとSnの様々な合金様物質が生成し、この様なブロードな還元ピークが存在すると思われる。§ 5.3.3のTEM-EPMAの結果もあわせて考えると高活性を示したRun 10の触媒ではRuとSnの混合が高まりRu-Sn合金が生成しているのに対し、低活性なRun 15の触媒ではRuとSnが表面で分離していると考えられる。これらのことより、高活性な触媒の220 °Cの還元ピークはRu-Snの合金によるものと考えることができる。

5. 4 結論

化学吸着法、TPR、およびTEM-EDXの表面分析の結果を総合的に考察すると、本水素化触媒について以下のような知見を得ることができる。すなわち、活性の良好な触媒ではRuとSnの合金が生成し、これがカルボキシル基のC=O結合の水素化活性種であると考えられる。

5. 5 引用文献

- 1) 日本化学会編, " 化学便覧 (基礎編Ⅱ) " 改訂2版, 丸善(1975) p.963.
- 2) M. Masai, K. Nakahara, M. Murata, S. Nishiyama, and S. Tsuruya, Studies in Surface Science and Catalysis, G.M.Pajonk, VOL.17 (Spillover of Adsorbed Species), pp. 89~99, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1983).

第六章 総括

ジカルボン酸 ジエステルの温和な条件下での水素化を行うことを目的として、液相反応における担持Rh-SnまたはRu-Sn触媒によるカルボン酸エステルのC=O結合の水素化活性について調べた。RhやRuのみではC=O結合の水素化に活性を示さないが、Snの量を増加するとC=O結合の水素化活性も上昇した。触媒調製時のSn化合物の種類、担体の種類、還元温度、焼成温度などは、C=O結合の水素化に大きく影響した。Snが還元され、RuまたはRhとの相互作用が大きくなるとC=O結合の水素化に高い活性を示した。

液相反応における担持Ru-Sn触媒によるカルボンのC=O結合の水素化活性について調べた。その結果、触媒調製時のSn化合物の種類によってC=O結合の水素化活性は変化し、 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ 、 K_2SnO_3 と Na_2SnO_3 がC=O結合の水素化に有効であった。Sn/Ru比を上昇するにつれて、C=C結合の水素化活性は上昇しC=O結合の水素化活性は減少した。触媒調製時の焼成温度と還元温度を高めるとC=O結合の水素化活性は上昇した。高温での焼成工程を導入したRu-Sn触媒は種々のカルボン酸の水素化反応にも有効であった。また、このRu-Sn触媒は流通系においても非常に温和な条件下でカルボン酸を水素化することができた。

これらのRu-Sn触媒の触媒について化学吸着法、TPRなどのキャラクタリゼーショ

ンを行い、触媒表面構造および活性種について調べた。その結果一酸化炭素、水素の吸着がほとんどなく酸素吸着量が多い触媒で高活性を示すこと、C=O結合の水素化活性種はRu-Snの合金が大きく関与していることが示された。

これらの結果から導いた触媒活性種のモデル図をFig. 6.1に示す。担持Ru-SnやRh-Sn触媒におけるカルボン酸やカルボン酸エステルの水素化反応において、Ru、Rhは水素の吸着解離を行いSnを還元するとともに水素化のための活性な水素を供給し、Snはカルボキシル基の酸素を吸着し活性化しているが、RuとSnの混合度が高まった触媒ではSnが還元されやすく、C=O結合の水素化反応も進みやすいことが明らかになった。

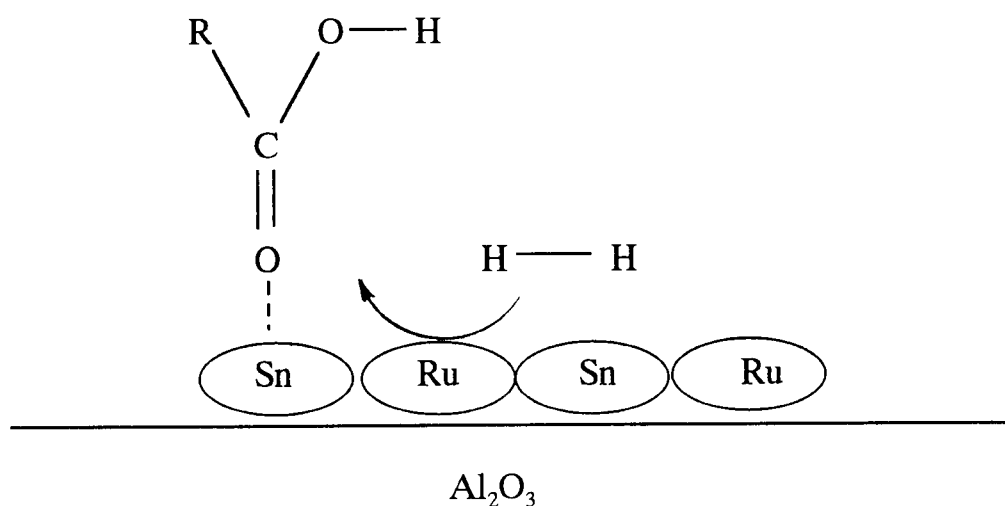


Fig. 6.1 Hydrogenation of carboxylic acid on Ru-Sn catalyst

謝辞

本研究を行うにあたり、懇切なご指導と適切なご助言をくださった神戸大学名誉教授 正井 満夫先生、同大学工学部教授 鶴谷 滋先生ならびに同大学工学部助教授 西山 覚先生に感謝いたします。

本研究を始めるきっかけを与えてくださり、かつ、適切なご指導、ご助言をくださった前荒川化学工業株式会社研究所所長 小川 隆敏氏、同研究所研究部部长 東 憲治氏に感謝致します。

また報文の作成等、荒川化学工業株式会社研究所 薬学博士 糸井 泰氏に御協力を頂きました。その他、いろいろご協力くださった方々に感謝いたします。