Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-07-17

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
(JaLCDOI)
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。

氏名・(本籍)　田原勝彦（たはらかつひこ）　(長崎県)

博士の専攻分野の名称　博　士（工　学）

学位記番号　博ろ第161号

学位授与の要件　学位規則第4条第2項該当

学位授与の日付　平成9年9月17日

学位論文題目　Ru-SnおよびRh-Sn触媒によるカルボン酸類の水素化反応

審査委員　主査　教授　鶴谷　滋　　教授　曽谷紀之
　　　　　　　　教授　山村公明

論文内容の要旨

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$SnEt_4$と$SnCl_2$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$SnCl_2$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，$(Bu_3Sn)_2O$とSn $(OEt)_4$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，$(Bu_3Sn)_2O$，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%に達成した。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，10Kg/㎠の水素圧で260℃にて40ｄ㎥/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。

論文審査の結果の要旨

本論文は，担持Rh-Sn触媒およびRh-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，カルボン酸およびカルボン酸エステルの水素化に対して工業的に利用可能な水素化触媒の製造法確立するとともに，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，反応機構について考察し，２元金属触媒設計への指針を与えたものである。

第１章ではカルボン酸の水素化反応に用いられている既存の工業触媒について概観し，これまでの水素化プロセスの問題点について議論した。

第２章では，高分子量のジカルボン酸ジエステル混合物の水素化を温和な条件下で行うことを目的として，担持Rh-Sn触媒による液相反応におけ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。調製時における原料Sn化合物は活性に影響を及ぼし，中でもSnE_4と$SnCl_2$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察した。$Rh(acac)_3$と$SnCl_2$を用いて含浸法で調製したRh-Sn/アルミナ触媒で，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。

第３章では，比較的低分子量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。特に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た。

$(Bu_3Sn)_2O$と$Sn(OEt)_4$がC＝O結合の水素化に有効であった。担体の違いが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残留塩素が除去されC＝O結合の水素化活性は増加した。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結合の水素化に最も有効であり，78％の収率で目的のジオールをあたえることがわかった。

第４章では，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，様々な方法でSnを担体に含浸した担持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，$(Bu_3Sn)_2O$，K_2SnO_3とNa_2SnO_3が水素化に有効であった。Sn/Ru比が増大すると，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減少し，C＝O結合の水素化活性は増加した。触媒調製時の焼成温度と還元温度の増加とともに，C＝O結合の水素化活性は増加した。Snを含浸した後に高温で焼成を行うことにより，Sn出発塩の分解および担体上での分散が進行し，その後にRuを含浸するとRuとSnの接触が容易になり，C＝O結合の水素化が促進されると考察した。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，ロジンの転化率90％，選択率100％に達成した。また，このRu-Sn触媒は流通反応系においてもカルボン酸を水素化することができ，10Kg/㎠の水素圧，260℃，40ｄ/㎥hの水素流量という温和な条件下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％に達成した。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。

第５章では，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。アルコールへの水素化反応に高活性を示す触媒では，担体表面での分散粒子がRuとSnの良好に混合した粒子から成るのに対し，低活性は触媒では担体表面上でRu粒子とSn粒子が分離して存在することがＥＰＭＡ分析より明らかになった。昇温還元実験から，低活性の触媒の昇温還元スペクトルはRu単独のRu/Al_2O_3とSn単独のSn/Al_2O_3の加算スペクトルであるのに対し，高活性触媒ではRuとSnの混合酸化物の還元に帰属される新たなピークが観測され，Sn単独の還元ピークは観測されなかった。これは，RuとSnの緊密な相互作用により，Sn種がより低温で還元されたことを示唆する。

第６章における総括では，２～４章までの反応結果と第５章での詳細な触媒の分析について総合的に考察した。カルボン酸およびカルボン酸エステルの水素化反応に対する最適な触媒の表面状態は，担体上で水素化に活性な金属（ここではRhおよびRu）とSnが高度に混合したもので，Snサイトによるカルボニル化合物の活性化とRuからの水素の供給が良好であるため，カルボニル基の水素が容易にかつ高選択的に進行すると考察した。

本研究は，カルボン酸およびカルボン酸エステルの水素化反応における，最適な工業用触媒の開発について研究したものであり，高活性，高選択的不均一水素化触媒の製造法を確立し，その触媒のキャラクタリゼーションから触媒設計についての重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって，学位申請者は，博士（工学）の学位を得る資格があると認める。