

Rh-Sn および Ir-Sn/Y 型ゼオライト触媒を用いる メタノールのみからの酢酸 (酢酸メチル) 生成

Acetic Acid (Methyl Acetate) Synthesis from Methanol Alone with Rh-Sn/Y and Ir-Sn/Y Zeolite Catalysts

山 川 哲*・松 井 智 美**・増 田 剛***・大 西 武 士*・篠 田 純 雄****

Tetsu Yamakawa, Tomomi Matsui, Tsuyoshi Masuda, Takeshi Ohnishi and Sumio Shinoda

1. は じ め に

汎用化学製品である酢酸は、現在メタノールの一酸化炭素によるカルボニル化 (Monsanto 法) で製造されているが、著者らは Ru(II)-Sn(II) の直接結合をもつ異核クラスターが、メタノールのみを基質として脱水素過程を経て酢酸 (基質として大量に存在するメタノールによりエステル化をうけ、酢酸メチルとして検出) を生成する触媒となることを見出ししている。¹⁾ なかでも NaY 型ゼオライトの Na^+ を $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ でイオン交換後、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のメタノール溶液で処理した触媒を固気相不均一系で用いると、30 h の誘導期の後に 9% の酢酸メチル生成率 (200°C) を示し、活性が 100 h 以上持続する。¹⁾

一方、Ru(II) と等電子構造 (d_6) をもつ Rh(III)、Ir(III) は、Ru(II) と同様に SnCl_3^- 配位錯体が知られており、²⁻⁴⁾ これらはアルコール (2-プロパノール) の液相脱水素触媒となる。⁵⁻⁸⁾ ここでは、Rh(III)、Ir(III) を金属種として Sn(II) 配位異核クラスターを担持した Y 型ゼオライト触媒を調製し、メタノールのみからの酢酸生成を固気相不均一系で検討した結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 Rh-Sn/Y 触媒の調製

前駆体として用いた $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ は既報の方法に従い合成した。⁹⁾ イオン交換は、水を飽和吸着させた NaY 型ゼオライト (東ソー製、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 5.5) 1.0 g を、 $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 水溶液 300 ml (1.55 mM) 中に分散・懸濁させ、90°C で 24 h 攪拌して行った。濾過後、純水で十分に洗浄して塩化物イオンを除去し (AgNO₃ 水溶液により AgCl の

沈澱を確認)、室温で 5 h 真空乾燥した。ICP 分析より、Rh 含有量は、スーパーページあたり 1.0 個であった。このようにして得られた Rh/Y を以下の方法により Sn(II) 種で修飾した。(i) Rh/Y 中の Rh 含有量の 0.2 倍モルの $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の水溶液 (0.33 mM) に Rh/Y を加えた後、室温で 72 h 攪拌した。濾過後、室温 (4 h)、30°C (4 h)、50°C (1.5 h)、100°C (1 h)、150°C (1 h)、180°C (1 h) で真空乾燥した (触媒 Rh-A)。(ii) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の量を (i) の 2 倍とし、それ以外は全て同じ方法で調製した (触媒 Rh-B)。(iii) (i) と同様に $[\text{Sn}]/[\text{Rh}]$ 比が 2 となるように $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の水溶液 (1.13 mM) に Rh/Y を加えた後、50°C で 48 h、続いて 90°C で 48 h 加熱攪拌した。濾過後、室温 (4.5 h)、50°C (2 h)、100°C (2 h) で真空乾燥した (触媒 Rh-C)。(iv) Rh/Y 中の Rh 含有量の 0.2 倍モルの $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の水溶液 (0.94 mM) に Rh/Y を加えた後、35°C で 7 h かけて真空下で溶媒を除去した。その後、35°C (1 h)、50°C (1 h)、100°C (1 h)、150°C (1 h)、180°C (0.5 h) で真空乾燥した (触媒 Rh-D)。(v) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の量を (iv) の 2 倍とした以外は (iv) と全て同じ方法で調製した (触媒 Rh-E)。

2.2 Ir-Sn/Y 触媒の調製

Rh-Sn/Y と同様に水を飽和吸着させた NaY 型ゼオライト 5.0 g を、 $[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 水溶液 1200 ml (1.94 mM) 中に分散・懸濁させ、室温で 48 h 攪拌し、イオン交換を行った。濾過後、純水で十分に洗浄して塩化物イオンを除去した。その後、真空排気下 0.5°C/min で 100°C まで昇温し、5 h 保持した。得られた Ir/Y を以下の方法で Sn(II) 種修飾した。(i) Ir/Y 中の Ir 含有量の 10 倍モルの Cl₂ ガス (MnO₂ と濃塩酸により発生) を同伴させた Ar 気流を 200°C で 18 h 接触させた。その後、Ir の 3 倍モルの SnCl_2 と共に真空下にアンプル中に封じ、250°C で 7 日間保持した (触媒 Ir-A)。ICP 分析より、Ir 含有量は 5.6 wt%， $[\text{Sn}]/[\text{Ir}]$ 比は 0.16 であった。(ii) (i) と同様に Ir 含有量の 20 倍モルの

* 東京大学生産技術研究所 物質・生命大部門
** 東京大学生産技術研究所 元大学院学生
*** 王子製紙(株) 釧路工場
**** 東京大学生産技術研究所 元教授

研 究 速 報

Cl₂ガスと接触させた以外は、全て同じ方法で調製した。ICP分析より、Ir含有量は6.6 wt%，[Sn]/[Ir]比は0.18であった。

2.3 反応

反応は常圧固定床流通反応装置を用いて行った。触媒(1.0 g)を石英製反応管に充填し、ヘリウム流通下に室温から反応温度まで1 hかけて昇温し、さらに、そのまま1 h保ち前処理した。メタノールの供給は、4°Cに温度制御されたメタノール飽和槽にヘリウムを通して行った(5.0 mol%，流速5.0 ml min⁻¹，W/F = 1520 g-cat h mol⁻¹)。分析は自動サンプリング装置を用い、on-line ガスクロマトグラフで行った(TCEP，活性炭，PEG-6000，Porapak-Tカラムを使用)。また、テールガスを冷却トラップし、ガスクロマトグラフ-四重極質量分析計による同定も行った(PEG-6000 キャピラリーカラム(25 m)を使用)。

3. 結果と考察

3.1 Rh-Sn/Y 触媒を用いた反応

図1に触媒Rh-Aを用いたときの酢酸メチル生成の経時変化を示す(180°C)。酢酸メチル生成率は40 h程度の誘導期の後に、最大値を示し、その後徐々に低下した。他の脱水素生成物(CO，ギ酸メチル，メチラール，ホルムアルデヒド)やメタンの生成は全て痕跡量であった。触媒Rh-B～EについてもRh-Aと類似の経時変化を示した。Ru-Sn/Yでの結果を考慮すると，¹⁾ 誘導期の中に(i)アンミン配位子の脱離，(ii)Sn(II)種の表面からゼオライト内部への拡散，(iii)Rh(III)-Sn(II)結合の形成，が起これると考えられる。一方，酢酸メチル生成が反応時間とともに減少する傾向は，Ru-Sn/Y触媒とは大きく異なる特徴であり，Rh種が生成した水素，メタノール，残存するアンミン配位子¹⁰⁾により還元されて0価金属となり，脱水素能を示さなくなったことを示唆する。

表1にRh-A～Eを用いた反応における酢酸メチル生成の最大転化率を示す。なお，Rh-D，Eでは酢酸メチルの他にホルムアルデヒドが少量みられた(D：1.4%，E：0.9%)。触媒Rh-A，C，Dは酢酸メチル生成率が6%前後であるのに対し，Rh-B，Eはこれらの約1/2となっている。[Sn]/[Rh]が少ない方が高い活性を与えたことは，過剰のSn種が凝縮し，ゼオライト細孔を塞いでSn種や基質メタノールの内部への拡散を妨げたことが原因の一つと考えられる。なお，Sn(II)処理をRu-Sn/Yと同様に，SnCl₂メタノール溶液で行った触媒では，酢酸メチル生成は1%以下に留まった。

3.2 Ir-Sn/Y 触媒を用いた反応

Ir-Sn/Yを調製する際に，Ru-Sn/YやRh-Sn/Yと同様に

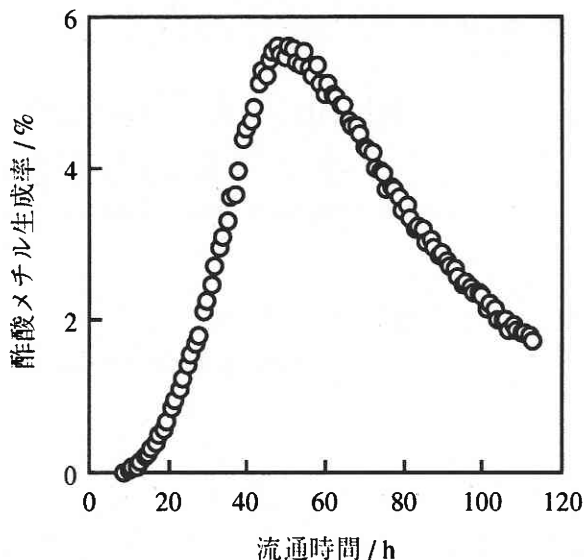


図1 Rh-Sn/Y触媒(Rh-A)によるメタノールのみからの酢酸メチル生成。

表1 Rh-Sn/Y触媒によるメタノールのみからの酢酸メチル生成^{a)}

触媒	[Sn]/[Rh]比	酢酸メチル生成率/%
A	0.2	5.6
B	0.4	2.9
C	0.2	6.7
D	0.2	6.1
E	0.4	3.4

a) 触媒1 g，反応温度180°C

水，メタノールを溶媒とするSn(II)処理した触媒では，いずれも酢酸メチル生成活性は極めて低かった(200°Cで0.1%以下)。ここで用いたCl₂ガスで予め処理する方法はRu-Sn/Yでも有効であり，¹¹⁾次に示す反応(1)



でアンミン配位子が除去されると考えられる。

図2にIr-AおよびBを用いて反応を行なった結果を示す(200°C)。いずれの場合も生成物は酢酸メチルのみであり，他の脱水素生成物およびメタンは痕跡量であった。酢酸メチル生成には10～20 h程度の誘導期を伴うが，同様の方法で調製したRu-Sn/Yに比べて(約50 h)著しく短縮された。¹¹⁾(1)の反応およびそれに続くM-Cl + SnCl₂ → M-SnCl₃が，Ruの場合よりも効率よく起きると考えられる。なお，Ru同様，¹¹⁾Cl₂処理温度を150°Cとすると全

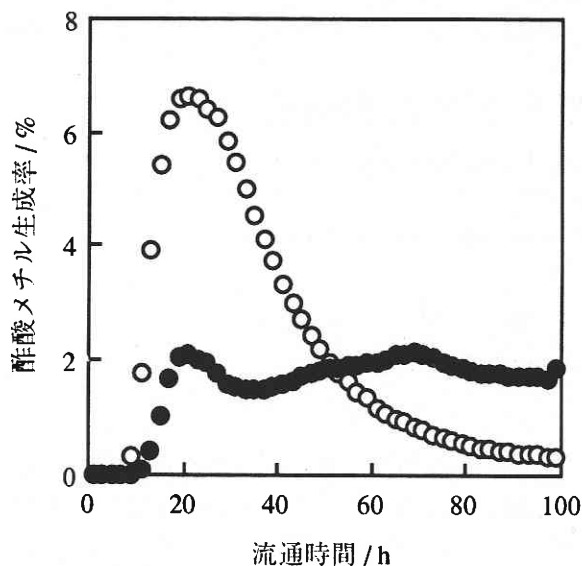


図2 Ir-Sn/Y触媒によるメタノールのみからの酢酸メチル生成。
○: Ir-A, ●: Ir-B

く活性を示さなかった。

酢酸メチル生成の最大転化率は Cl_2 処理時の Cl_2 供給量に大きく依存した (Ir-A 6.7%, Ir-B 2.1%)。20 倍モルの Cl_2 で処理した Ir-B では, Ir の酸化が進行し, 平均酸化数が 3 以上になった可能性が考えられる。このため, Sn(II) 処理を行っても, 生成した Ir(III)-Sn(II) 活性種が Ir-A に比べて少量であったと考えられる。

また, Ir-A では最大転化率を示した後, 速やかに活性が速やかに低下したのに対し, Ir-B では誘導期後 100 h 以上活性が持続した。Ir-A では Cl_2 処理段階でアンミン配位子の除去が不十分で, 残存したアンミン配位子により Ir が還元され凝集が促進されたことが一因と考えられる。一方, Ir-B では量としては少ないものの, 安定な Ir(III)-Sn(II) 活性種が形成されたと考えられる。

4. ま と め

Ru(II) と等電子構造の Rh(III) および Ir(III) を用い, Y 型ゼオライト担時触媒を調製することにより, 固気相不均一系でメタノールのみを基質とし, 酢酸 (酢酸メチル) を生成することが明かとなった。Ru-Sn/Y と比較して, 活性が徐々に低下する点が対照的であり, Rh(III)-Sn(II), Ir(III)-Sn(II) 活性種の生成機構や安定性と関連すると考えられる。活性が調製法に大きく依存することとあわせ, これらの点を分光学的に解析することが今後の検討課題である。

(2000 年 8 月 3 日受理)

文 献

- 1) S. Shinoda, T. Ohnishi and T. Yamakawa: *Catalysis Surveys from Japan*, **1**, 25 (1997) and references therein.
- 2) H. Moriyama, T. Aoki, S. Shinoda and Y. Saito: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 639 (1981).
- 3) H. Moriyama, P. S. Pregosin, Y. Saito and T. Yamakawa: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2329 (1984).
- 4) T. Yamakawa, S. Shinoda, Y. Saito, H. Moriyama and P. S. Pregosin: *Magn. Reson. Chem.*, **23**, 202 (1985).
- 5) H. Moriyama, T. Aoki, S. Shinoda and Y. Saito: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 369 (1982).
- 6) T. Yamakawa, H. Miyake, H. Moriyama, S. Shinoda and Y. Saito: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 326 (1986).
- 7) T. Matsubara, Y. Saito, T. Yamakawa and S. Shinoda: *J. Mol. Catal.*, **66**, 171 (1991).
- 8) T. Matsubara, Y. Saito, T. Yamakawa and S. Shinoda: *J. Mol. Catal.*, **67**, 175 (1991).
- 9) M. Hancock, B. Nielsen and J. Springborg: *Inorg. Synth.*, **7**, 220 (1963).
- 10) K. K. Bando, N. Ichikuni, H. Arakawa and K. Asakura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 81 (1999).
- 11) 大西武士, 井上智美, 原美永子, 山川 哲, 篠田純雄: 第 84 回触媒討論会 A, 4 H 14 (1999, 秋田).