

# 四塩化スズにより修飾した活性炭担持ルテニウムを触媒とする メタノールの転化反応

Reaction of Methanol with  $\text{SnCl}_4$ -modified Ruthenium/Active Carbon Catalyst

孟 寧\*・山川 哲\*・篠田 純雄\*

Ning MENG, Tetsu YAMAKAWA and Sumio SHINODA

## 1. はじめに

$\text{Ru}(\text{II})$  錯体は、液相均一系でメタノールを単純脱水素し、ホルムアルデヒド、メチラル (ホルムアルデヒドジメチルアセタール)、ギ酸メチルを生成するのに有効な触媒であるが<sup>1)</sup>,  $\text{SnCl}_3^-$  配位子を導入することにより、酢酸 (またはメタノールとの速いエステル化による酢酸メチル) が主生成物として得られるようになる<sup>2)</sup>. このような14族化合物による白金族触媒の修飾効果は、不均一系の金属触媒でもよく知られている. 例えば、 $\text{Pb}(\text{II})$  化合物で  $\text{Pd}$  を修飾した触媒は Lindlar 触媒として著名であり<sup>3)</sup>, また、 $^n\text{Bu}_4\text{Sn}^4$  や各種の  $\text{Sn}$  化合物<sup>5)</sup> による  $\text{Rh}$  触媒の修飾効果が報告されている.

一方、活性炭担持ルテニウム ( $\text{Ru}/\text{C}$ ) 触媒は、固気相不均一系ではメタノールの  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  への分解および  $\text{CO}$  の水素化による  $\text{CH}_4$  生成 (メタネーション) が起こるが、反応を液相中で触媒の懸濁または液膜状態で行うと、 $\text{CH}_4$  生成はみられない<sup>6)</sup>. また、反応条件により生成物が著しく異なり、部分脱水素生成物 (ギ酸メチル, メチラル) の生成比制御や比較的低温 ( $200^\circ\text{C}$ , 液膜) での  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  への高選択的分解が可能である. ここでは、このような  $\text{Ru}/\text{C}$  触媒を14族化合物である  $\text{SnCl}_4$  により修飾し、固気相不均一系におけるメタノールの転化反応を検討した.

## 2. 実験方法

### 2.1 触媒調製

$\text{Ru}/\text{C}$  触媒は日揮化学製 5 wt% 担持のものを用了.  $\text{SnCl}_4$  による  $\text{Ru}/\text{C}$  触媒の修飾は、図1に示すような装置で行った. すなわち、触媒 1 g を 2 時間、 $200^\circ\text{C}$  で真空排気後、 $0^\circ\text{C}$  に保った液体  $\text{SnCl}_4$  上の蒸気と 24 時間真空排気下に接触させ ( $200$  または  $400^\circ\text{C}$ )、放冷後ただちに反応

\*東京大学生産技術研究所 第4部

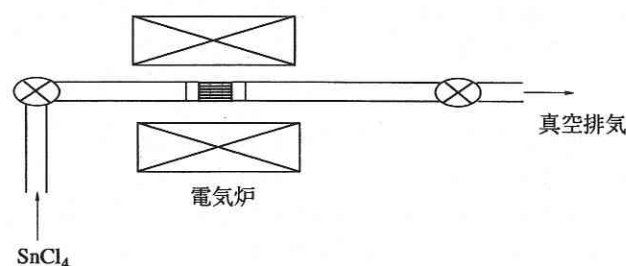


図1  $\text{Ru}/\text{C}$  触媒の  $\text{SnCl}_4$  修飾装置

に供した. なお、触媒の充填された石英ガラス部分 (内径 10 mm) を取りはずし、そのまま反応管として用いた.

### 2.2 反応

反応は、常圧固定床流通反応装置を用いて行った. 室温で、上記の反応管を含む反応系内をヘリウム気流により十分に置換した. その後、ヘリウム流通下 ( $40 \text{ ml min}^{-1}$ ) に室温から  $200^\circ\text{C}$  まで 1 時間かけて昇温し、さらに、そのまま  $200^\circ\text{C}$  で 1 時間保った. メタノールの供給は、 $4^\circ\text{C}$  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 ( $5 \text{ mol}\%$ , 流速  $7.23 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $\text{W}/\text{F} = 1130 \text{ g-cat h mol}^{-1}$ ).

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).

## 3. 結果と考察

既に報告したように、 $\text{Ru}/\text{C}$  触媒による固気相不均一系でのメタノール転化反応は、 $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  への分解とそれに続く  $\text{CO}$  のメタネーションが進行する<sup>6)</sup>. この結果は、金属  $\text{Ru}$  触媒に関する従来の見解<sup>7)8)</sup> とよく一致している.

図2に、 $200^\circ\text{C}$  で  $\text{SnCl}_4$  修飾した  $\text{Ru}/\text{C}$  触媒による反応の結果を示す (反応温度  $200^\circ\text{C}$ ). 反応初期にメチラル、

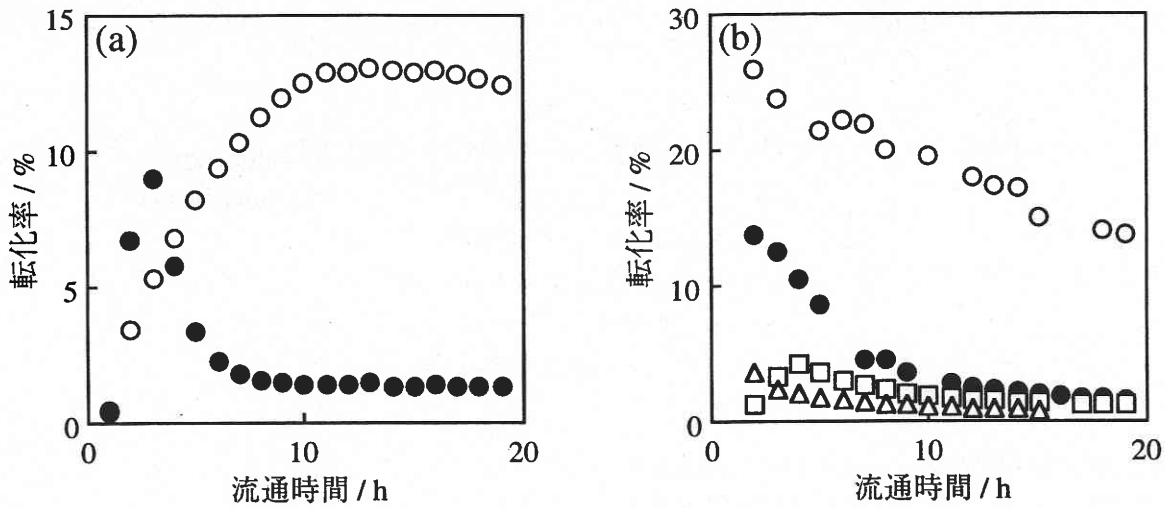


図2 200°CでSnCl<sub>4</sub>修飾したRu/C触媒によるメタノール転化反応(反応温度200°C). (a)○:ギ酸メチル, ●:メチラール, (b)○:H<sub>2</sub>, ●:CO, △:CO<sub>2</sub>, □:CH<sub>4</sub>

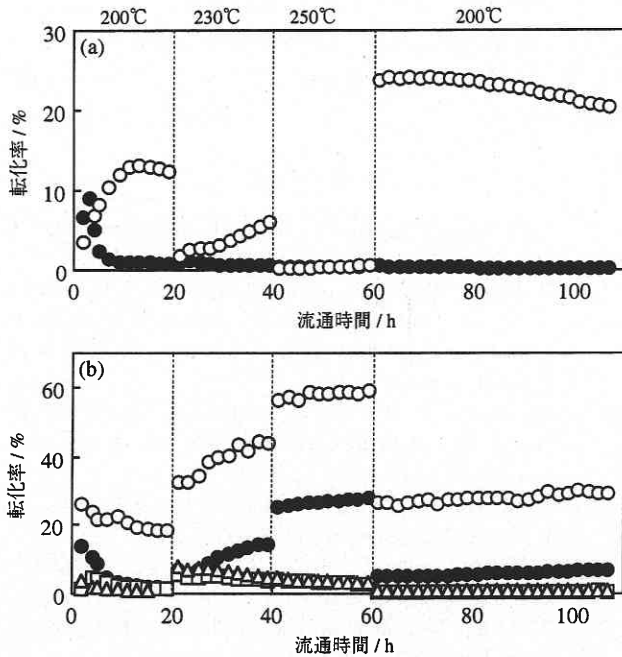


図3 200°CでSnCl<sub>4</sub>修飾したRu/C触媒によるメタノール転化反応の反応温度による生成物分布の変化. (a)○:ギ酸メチル, ●:メチラール, (b)○:H<sub>2</sub>, ●:CO, △:CO<sub>2</sub>, □:CH<sub>4</sub>

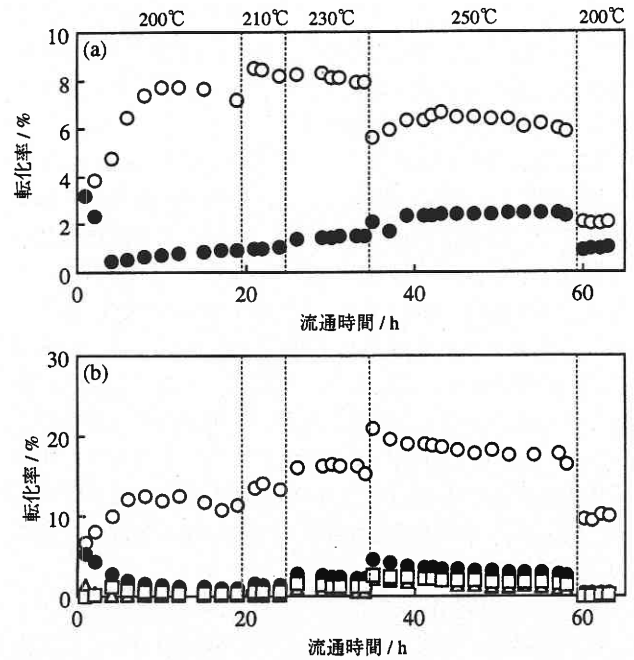


図4 400°CでSnCl<sub>4</sub>修飾したRu/C触媒によるメタノール転化反応の反応温度による生成物分布の変化. (a)○:ギ酸メチル, ●:メチラール, (b)○:H<sub>2</sub>, ●:CO, △:CO<sub>2</sub>, □:CH<sub>4</sub>

CO, CO<sub>2</sub>の生成が顕著であり, またメチラール, CH<sub>4</sub>には極大がみられるが, 8時間を過ぎる辺りからギ酸メチルおよびH<sub>2</sub>が主生成物となっている. CO生成は, ギ酸メチル生成がほぼ定常となった後も2%程度から徐々に減少

し続けており, 類似の反応条件における未修飾Ru/C触媒<sup>6)</sup>に比べてずっと少ない. このように部分脱水生成物(ギ酸メチル)が優勢となったことは, SnCl<sub>4</sub>によるRu表面の修飾効果といえる.

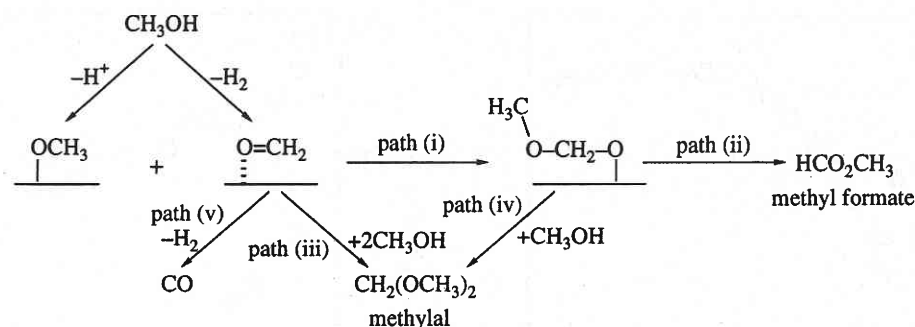


図5 メタノール転化反応の推定経路

図3は、同じ  $\text{SnCl}_4$  修飾  $\text{Ru}/\text{C}$  触媒を用い、反応温度を  $200^\circ\text{C}$ ,  $230^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  と順次変化させた結果である。 $230^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  では  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  の生成が著しいが、ギ酸メチル生成量は  $200^\circ\text{C}$  の時よりも少なくなっていることから、これらの生成物はギ酸メチルが2次的に分解して生じたものと考えられる。反応温度を  $250^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  に下げると、ギ酸メチル生成活性は最初の  $200^\circ\text{C}$  での値の約2倍となっている。これは、高温での反応を経験させることにより、ギ酸メチルを生成する活性点の量または質が変化したことを意味する。

図4は、 $\text{SnCl}_4$  修飾を行う温度を  $200^\circ\text{C}$  よりも高温 ( $400^\circ\text{C}$ ) にしたときの結果である。最初の反応温度である  $200^\circ\text{C}$  で、誘導期後にギ酸メチル、 $\text{H}_2$  が主生成物となった点は  $200^\circ\text{C}$  修飾の触媒と変わらないが、 $210\sim 250^\circ\text{C}$  と昇温しても  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  の生成量は相対的に少なく、また、ギ酸メチル生成量にも大きな変化がない。高温で  $\text{SnCl}_4$  修飾を行うことにより、ギ酸メチルの分解活性が抑制されたものと考えられる。なお、ギ酸メチル生成活性は、 $210^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$  の昇温によりかえって低下しており、また反応温度を  $200^\circ\text{C}$  に戻してもこの活性は元に戻っていない。従って、この触媒では高温でギ酸メチル生成の失活が起こると考えられる。

メタノールの転化反応については、図5のスキームのような反応経路が提案されている<sup>9)10)</sup>。未修飾の  $\text{Ru}/\text{C}$  触媒は、path (v) によりメタノールを  $\text{CO}$  と  $\text{H}_2$  に分解するが、 $\text{SnCl}_4$  修飾によりこの分解反応が抑制され、path (i), (ii) を経由するギ酸メチルが主生成物となるものと考えられる。

#### 4. ま と め

$\text{Ru}/\text{C}$  触媒を  $\text{SnCl}_4$  で修飾することにより、メタノールの  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  への分解および  $\text{CH}_4$  生成を抑制し、主として部分脱水素反応 (ギ酸メチル生成) を進行させることができた。また、 $\text{SnCl}_4$  の修飾効果は、修飾を行う温度にも依存した。この修飾により、Lindlar 触媒の場合のように強い活性点が被毒されるのか、あるいは異種金属のアンサンプルに基づく新たな活性点が生成するのか、などが今後の検討課題である。  
(1996年12月20日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) L.-C. Yang, T. Ishida, T. Yamakawa and S. Shinoda : J. Mol. Catal. A, 108, 87 (1996) and references therein.
- 2) H. Einaga, T. Yamakawa and S. Shinoda : J. Mol. Catal. A, 97, 35 (1995) and references therein; S. Shinoda, T. Ohnishi and T. Yamakawa : Catalysis Surveys from Japan, 1, in press.
- 3) M. Akada, S. Nakano, T. Sugiyama, K. Ichitoh, H. Nakao, M. Akita and Y. Moro-oka: Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 1511 (1993).
- 4) B. Didillon, C. Houtman, T. Shay, J. P. Candy and J. M. Basset: J. Am. Chem. Soc., 115, 9380 (1993).
- 5) 田原勝彦, 糸井 泰, 西山 寛, 鶴谷 滋, 正井満夫 : 日本化学会誌, 100 (1995).
- 6) N. Meng, T. Yamakawa and S. Shinoda : React. Kinet. Catal. Lett., 58, 341 (1996).
- 7) D. W. McKee: J. Catal., 8, 240 (1967); Trans. Faraday Soc., 64, 2200 (1968).
- 8) J. Hrbek, R. A. dePaola and F. M. Hoffmann: J. Chem. Phys., 81, 2818 (1984).
- 9) K. M. Tawarah and R. S. Hansen: J. Catal., 87, 305 (1984) and references therein.
- 10) T. Yamakawa, T. Ohnishi and S. Shinoda : Catal. Lett., 23, 395 (1994).