

# 担持 Ru(II)-Sn(II) 異核クラスター触媒によるメタノールのみを原料とする酢酸 (酢酸メチル) の一段生成反応

One-step Formation of Acetic Acid (Methyl Acetate) from Methanol as a Sole Source with Supported Ru(II)-Sn(II) Heteronuclear Cluster Catalysts

山 川 哲\*・池之上 俊\*・篠 田 純 雄\*

Tetsu YAMAKAWA, Satoshi IKENOUE and Sumio SHINODA

## 1. はじめに

汎用化学製品である酢酸は、現在主としてモンサント法 (メタノールのカルボニル化反応,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ ) により製造されているが、①CO 製造のための付帯的設備・費用が必要となる、②装置腐食性のあるヨウ化物を助触媒として用いるため、プラントの建設・維持にコストがかかる、③触媒として用いる Rh が高価である、等の欠点が指摘されている。これに対し、筆者らは Ru(II)-Sn(II) 直接結合をもつ異核クラスター化合物 ( $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_5\text{L}]^{n-}$  ( $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{PPh}_3$ ;  $n = 3$ ,  $\text{L} = \text{SnCl}_3^-$ ;  $n = 4$ ),  $[\text{CpRu}(\text{SnX}_3)(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ),  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]$ ) が液相均一系または固気相不均一系で、メタノールのみを原料として一段で酢酸 (または酢酸メチル) を生成する触媒となることを見出した。<sup>1)~7)</sup> ここでは、 $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$  錯体を各種の無機担体に種々の方法で担持した触媒を調製し、固気相不均一系でメタノールのみからの酢酸の一段合成反応を試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 触媒調製

担体として、Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>8)</sup> ( $S_{\text{BET}} = 51\text{m}^2/\text{g}$ )、活性炭 (関西熱化学製、マックスゾーブ,  $S_{\text{BET}} = 3120\text{m}^2/\text{g}$ )、ハイドロタルサイト<sup>9)</sup> ( $\text{Mg}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $S_{\text{BET}} = 298\text{m}^2/\text{g}$ )、シリカ ( $S_{\text{BET}} = 849\text{m}^2/\text{g}$ ) を用いた。Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を担体とする触媒 (触媒 a) は、 $(\text{NMe}_4)_4[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{10)}$  (0.080g) のアセトニトリル溶液 (5.0ml) に担体 (1.00g) を分散後、50°C・72時間加熱・攪拌し、真空下で乾燥して調製した。活性炭を担体とする触媒 (触媒 b) も、所定量の  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$  のアセトニトリル溶液

から同様な方法で含浸担持して調製した。ハイドロタルサイトを担体とする触媒は以下の方法で調製した。すなわち、2N 塩酸水溶液 (10ml) 中で  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.50g) と  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4.30g) を 90°C・12時間加熱・攪拌することにより  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$  を調製し、陰イオン交換樹脂 (Dowex 1X-8) により不要イオンを除去した後、ハイドロタルサイト (4.00g) の層間テレフタル酸イオンとイオン交換した。その後、150°C・4時間・真空下で乾燥した (触媒 c)。ICP 分析の結果、Ru : Sn : Al : Mg = 1 : 6.5 : 4.7 : 7.9 と求められたので、 $\text{Mg}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$  の組成は妥当である。また、この担持触媒の層間隔は、XRD 分析により 1.7nm と求められた。この値は、 $(\text{NEt}_4)_4[\text{RuCl}(\text{SnCl}_3)_5]$  の X 線構造解析<sup>11)</sup> から推定される  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$  イオンの大きささと brucite 層の厚さ (0.49nm)<sup>9)</sup> の和 (1.74nm) にほぼ一致している。シリカ担持触媒は、 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.50g) と  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4.30g) から調製した  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$  の 3N 塩酸水溶液 (10ml) を陰イオン交換樹脂に通した後、この溶液に  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  (2.20g) を添加・攪拌してゲル化させて得た (ゾル-ゲル法)。得られたゲルは、40°C・15時間・Ar 気流中で乾燥した (触媒 d)。

### 2.2 触媒反応

反応は常圧・固定床流通反応装置を用い (触媒量 300mg, 200°C), He をキャリアガスとした。反応開始前に、He 気流中で 200°C・2 時間の前処理を行った後、飽和槽によりメタノール蒸気を He ガスに同伴させて供給した (5.0mol%)。生成物はガスクロマトグラフィーにより分析した (PEG-6000, TCEP, 活性炭カラム)。

## 3. 結果と考察

表 1 に触媒 a ~ d による反応の生成物、およびそれらへ

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

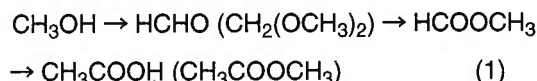
研 究 速 報

表 1  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$ 担持触媒による固気相不均一系でのメタノール転化反応<sup>a</sup>

触媒	担体	$[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$ (wt%)	転化率 <sup>b</sup> (%)			
			AA	MA	MF	ME
a	Cu-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.2	0	4.5	0.9	trace
b	活性炭	75	0	2.2	2.1	1.3
c	ハイドロタルサイト	67	4.2	0	3.0	4.6
d	シリカ	72	0	1.3	2.5	8.2

a) W/F=400 g-cat h mol<sup>-1</sup>. b) AA: 酢酸, MA: 酢酸メチル, MF: ギ酸メチル, ME: メチラール. c) W/F=220 g-cat h mol<sup>-1</sup>.

の初期転化率を示す。いずれの触媒でも、生成物として酢酸（または酢酸メチル）、メチラール（ホルムアルデヒドジメチルアセタール）、ギ酸メチルが得られた。酢酸メチルは、生成した酢酸と基質として大過剰に存在するメタノールとのエステル化反応により生成している。触媒 c のみがエステルではなく酢酸を生成した点は、ハイドロタルサイト担体自身のもつ塩基性と関連するものと考えられる。触媒 a はクラスター錯体担持量が最も少ないにもかかわらず、酢酸メチル生成の活性（4.5%）・選択性（83%）ともに最も高い値を示した。担体として用いた Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が、固気相不均一系・200°C でメタノールからギ酸メチルと水素を生成する高活性・長寿命の触媒として知られている<sup>8)</sup>ことを考え合わせると、酢酸メチルは、式(1)に示すようにギ酸メチルを経由する逐次反応により生成し、担体による複合効果が現れたものと考えられる。



このような担体による複合効果のない触媒 b について、定常的なメチラール・ギ酸メチル生成量の W/F 依存性を検討したところ、W/F の増加とともに、両者の生成量の和が単調に増加する一方、メチラール生成は減少し、ギ酸メチル生成は増加した（図 1）。このことは、式(1)の第 1 および第 2 の過程が逐次的に進行することを支持する。なお、メチラール、ギ酸メチルの生成速度は、ともにメタ

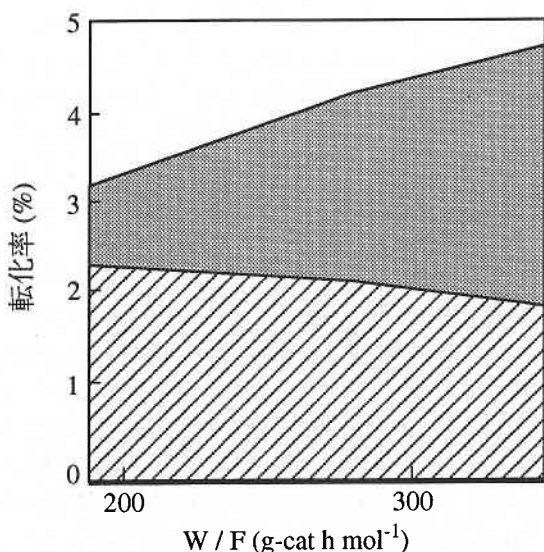


図 1 活性炭担持  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$ 触媒によるメタノール転化反応の W/F 依存性  
20 wt% 担持. : ギ酸メチル, : メチラール.

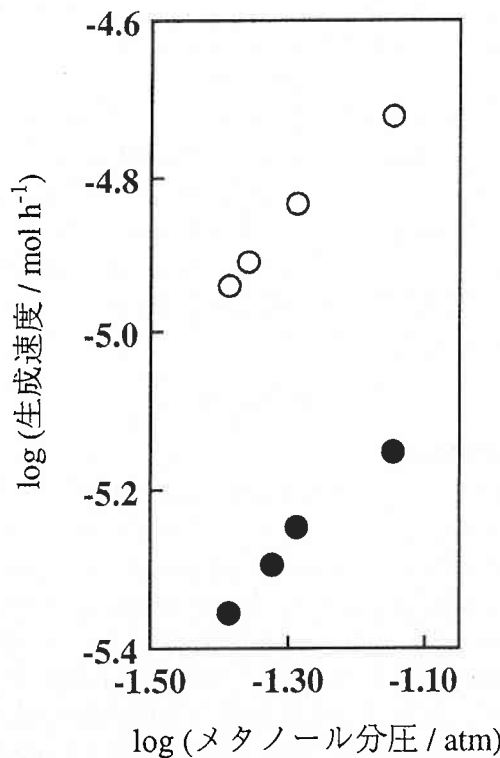


図 2 活性炭担持  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$ 触媒によるメタノール転化反応のメタノール分圧依存性  
50 wt% 担持. ○: ギ酸メチル, ●: メチラール.

表 2 活性炭担持  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$  触媒によるメタノール転化反応の温度依在性<sup>a</sup>

反応温度 (°C)	転化率 (%)	
	メチラール	ギ酸メチル
170	2.7	1.7
190	2.5	2.6
220	2.4	9.2

a) 50 wt% 担持.  $W/F=400 \text{ g-cat h mol}^{-1}$ .

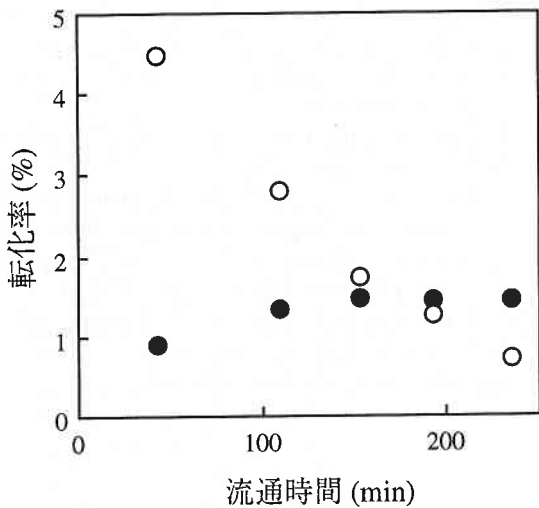


図 3 Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$  触媒によるメタノール転化反応の経時変化

○: 酢酸メチル, ●: ギ酸メチル.

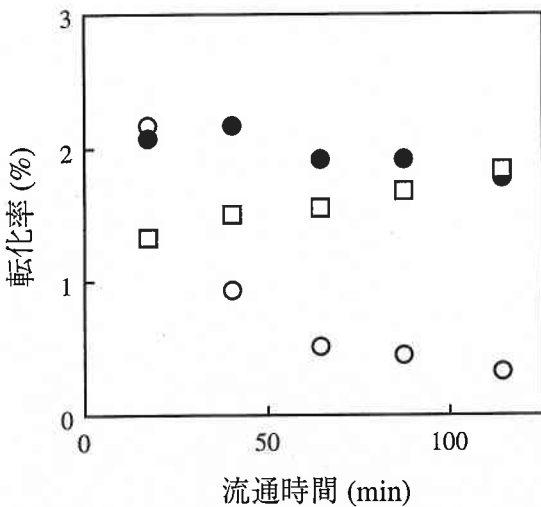


図 4 活性炭担持  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$  触媒によるメタノール転化反応の経時変化

○: 酢酸メチル, ●: ギ酸メチル, □: メチラール.

研究速報  
ノール分圧に1次となったので(図2),式(1)の第2の過程は速いと考えられる. また,反応温度の上昇に従い,メチラール生成はやや減少し,ギ酸メチル生成が著しく増加した(表2).高温において,式(1)の第2の過程がより促進されたためと考えられる.

触媒aの活性の経時変化を図3に示す.酢酸メチルへの転化率は反応時間と共に減少するが,ギ酸メチル生成は時間と共にやや増加した後,一定となった.ギ酸メチルが定常的に生成した点は,担体自身のメタノール脱水素触媒活性によるものと考えられる.触媒bでも,酢酸メチル生成

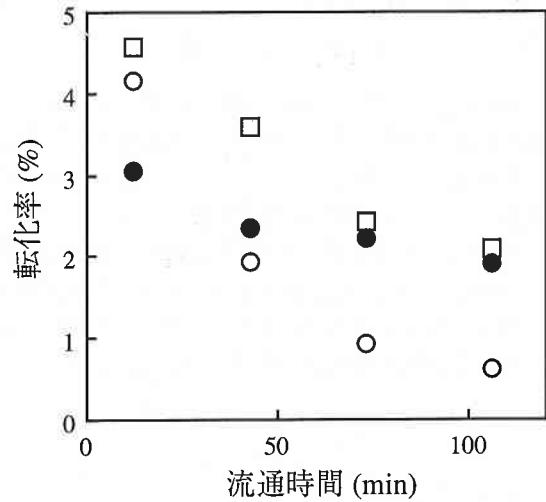


図 5 ハイドロタルサイト担持  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$  触媒によるメタノール転化反応の経時変化

○: 酢酸, ●: ギ酸メチル, □: メチラール.

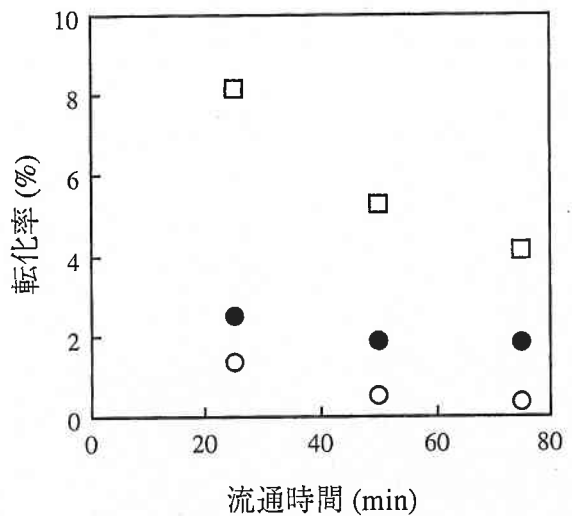


図 6 シリカ担持  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$  触媒によるメタノール転化反応の経時変化

○: 酢酸メチル, ●: ギ酸メチル, □: メチラール.

研究速報  
は時間と共に減少するが、メチラール・ギ酸メチル生成は反応開始直後からほぼ定常的に進行した(図4)。一方、触媒 c, d については、酢酸(酢酸メチル)・メチラール・ギ酸メチル生成のいずれもが、時間の経過と共に単調に減少する傾向を示した(図5, 6)。

触媒 b で、生成物により触媒活性の経時変化が異なったことは、複数の触媒活性点の存在を示唆する。触媒 b の担体として用いた活性炭は、主として細孔径が 2nm 程度の細孔をもつとともに、<sup>11)</sup> 電子授受機能を有している。これらのことと合わせ、今後、触媒活性点の構造を明確にしていくことが必要であろう。

#### 4. ま と め

[Ru(SnCl<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 錯体は、固気相不均一系でメタノールから一段で酢酸(酢酸メチル)を生成する触媒として機能することがわかった。特に、メタノールのギ酸メチルへの脱水素触媒となる Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を担体とすることにより、酢酸メチルへの初期転化率 4.5%・選択率 83% という比較的高い値が得られた。反応はメタノール→ホルムアルデヒド→ギ酸メチル→酢酸の逐次過程で進行すると考えられ、今後、長寿命触媒の開発、<sup>4)</sup> W/F・反応温度などの反応条

件の最適化により、より高い性能が期待される。

(1994年6月16日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) S. Shinoda and T. Yamakawa : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1990), 1511.
- 2) T. Yamakawa, P. Tsai and S. Shinoda : Appl. Catal. A, 92 (1992), L1.
- 3) T. Ohnishi, T. Suzuki, T. Yamakawa and S. Shinoda : J. Mol. Catal., 84 (1993), 51.
- 4) 山川 哲, 広井正幸, 畑中英利, 篠田純雄 : 触媒, 35 (1993), 418.
- 5) 篠田純雄, 山川 哲 : 化学と工業, 46 (1993), 1423.
- 6) H. Einaga, T. Yamakawa and S. Shinoda : J. Coord. Chem., 32 (1994), 117.
- 7) T. Yamakawa, M. Hiroi and S. Shinoda : J. Chem. Soc., Dalton Trans., in press.
- 8) 三菱ガス化学 : 日本公開特許公報 84-33418 (1984).
- 9) M. A. Drezdson : Inorg. Chem., 27 (1988), 4628.
- 10) H. Moriyama, P. S. Pregosin, Y. Saito and T. Yamakawa : J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1984), 2329.
- 11) L. J. Farrugia, B. R. James, C. R. Lassigne and E. J. Wells : Can. J. Chem., 60 (1982), 1304.
- 12) 音羽利郎 : 科学と工業, 67 (1990), 331.