

# Rh/SiO<sub>2</sub>系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

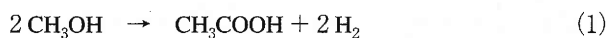
Acetic Acid (Methyl Acetate) Synthesis from Methanol Alone with Rh-based/SiO<sub>2</sub> Catalysis

山 川 哲\*・吉 田 正 樹\*\*・篠 田 純 雄\*\*\*

Tetsu YAMAKAWA, Masaki YOSHIDA and Sumio SHINODA

## 1. はじめに

正の酸化数をもつ Rh(III) をイオン交換で導入した後、SnCl<sub>2</sub> 蒸気で処理した Y 型ゼオライトは、メタノールのみを原料として酢酸を生成する触媒となる (式 (1)).<sup>1)</sup>



ここでは、Rh(III) と Sn(II) が直接結合したクラスターが活性種であると推定されている。

一方、SiO<sub>2</sub> に含浸担持・水素還元して調製した金属 Rh は、やや正に帯電しており、合成ガス (CO + H<sub>2</sub>) から酢酸を含む C<sub>2</sub> 含酸素化合物を生成する触媒となることが知られている。<sup>2)</sup> これにさらに他の金属種を添加することにより、酢酸生成能が向上する。<sup>2)</sup> 例えば、Li はメタン生成を抑制し、Zr や Ir を添加することにより C<sub>3</sub> 以上の生成物を押さえることができる。また、Mn の添加は CO + H<sub>2</sub> の転化率を上昇させる。しかしながら、これらの反応は 200 °C 以上、数 100 atm といった高温高压条件下で行われている。

本研究では、種々の金属種を添加した Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒を用い、合成ガスからの酢酸合成よりもはるかに温和な反応条件下で、メタノールのみを原料とした酢酸生成反応を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 Rh/SiO<sub>2</sub>系触媒の調製

触媒は、既報に従い Rh-Mn-Ir-Li/SiO<sub>2</sub> および Rh-Mn-Zr-Li/SiO<sub>2</sub> を調製した。<sup>3,4)</sup> SiO<sub>2</sub> (富士シリシア, 10–20 mesh, S<sub>BET</sub> = 719 m<sup>2</sup>/g) を真空排気下に 4 °C/min で 200 °C まで昇

温し、そのまま 2 h 保持して乾燥した。これを RhCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, IrCl<sub>3</sub> · 1.5 H<sub>2</sub>O, LiCl または RhCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, ZrCl<sub>4</sub>, LiCl の水溶液に加えて各金属種を含浸担持した。その後、乾燥空気気流中、室温で 2 h、続けて 80 °C で 20 h 乾燥し、触媒を得た。このような方法で、金属種の含有量が異なる 4 種類、すなわち、Rh 5 wt % で Rh : Mn : Ir : Li = 1 : 1/48 : 1/8 : 1/16 (触媒 A)、Rh 3 wt % で Rh : Mn : Zr : Li = 1 : 1/3 : 1/8 : 2/3 (触媒 B)、Rh 3 wt % で Rh : Mn : Zr : Li = 1 : 1/2 : 1/8 : 2/3 (触媒 C)、Rh 1 wt % で Rh : Mn : Zr : Li = 1 : 1/3 : 1/8 : 2/3 (触媒 D) を調製した。Rh の分散度は後述する水素還元後に H<sub>2</sub> 吸着により求めた。<sup>5)</sup>

### 2.2 反応

液相懸濁系反応はステンレス製オートクレーブを用い、Ar 下、触媒 1.5 g, メタノール 30 ml, 500 rpm, 200 °C で 72 h 行った。

固気相不均一系反応は固定床流通反応装置を用いて行った。触媒 (3.0 g) を石英製反応管に充填し、水素流通下 (20 ml/min) に室温から 450 °C まで 3 °C/min で昇温し、そのまま 2 h 保つ還元前処理を行った。その後、反応温度 (250 °C) まで冷却した後、He 流通下 (10 ml/min) で 1 h 保持した。メタノールは、定量ケミカルポンプで供給した後、気化して He と混合した。メタノールと He の総供給量は 20 ml/min に固定した。反応圧は 10 または 20 atm とした。生成物の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ァー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)。

\*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

\*\*\*東京大学生産技術研究所 元教授

## 研究速報

## 3. 結果と考察

## 3.1 液相懸濁系反応

触媒 **A** と触媒 **B** を用い、液相懸濁系でメタノール転化反応を検討した結果を表1に示す。なお、活性は Rh 重量当たりの生成速度で示した。いずれの触媒を用いても、主生成物はギ酸メチルであった。また、合成ガスからの酢酸生成の条件に比べて温和な条件であるが、酢酸メチルの生成もみられた。気相にギ酸メチルと酢酸メチルの総量の2倍モル量の水素が検出されたことから、メタノールの脱水素反応が進行している。表から明らかなように、触媒 **B** の酢酸メチル生成は、触媒 **A** の約 340 倍であり、本反応には、Zr の存在が極めて重要であることが示唆される。なお、ギ酸メチルの生成も触媒 **B** が約 100 倍多いことから、Zr は脱水素活性の向上にも寄与している。

## 3.2 固気相不均一系反応

液相懸濁系で活性の高かった Rh-Mn-Zr-Li 系触媒 (**B**, **C**, **D**) を用い、固気相不均一系で反応を検討した。いずれの触媒を用いても、主生成物は酢酸メチルであり、メタノール脱水素生成物 (ギ酸メチル, メチラール, ホルムアル

ルデヒド) が副生した。また、これらの生成物の経時変化は触媒に依存せず同じ傾向を示した。すなわち、酢酸メチル, ギ酸メチル, メチラールは約 20 h の誘導期の後に生成して最大活性を示した後、やや減少しその後定常となった。また、ホルムアルデヒドは反応初期に痕跡量みられ、約 10 h で消失した。以上の結果から、酢酸メチル, ギ酸メチル, メチラールについて生成速度を反応開始後 100 h で求め、結果を表2にまとめた。触媒 **B** で 10 atm, 250°C で反応を行ったところ (Entry1), 液相懸濁系と異なり、ギ酸メチルの生成は大幅に抑制され、メチラルルの生成が認められた。なお、水素還元温度を 400°C として同じ条件で反応を行ったところ、同程度の酢酸メチル生成がみられたが、寿命が著しく低減し、約 40 h で失活した。反応圧を 20 atm にしても (Entry 2), 活性、選択性にほとんど差はないが、メタノール濃度を2倍にすると、酢酸メチル生成速度は約3倍に向上し、これに伴いギ酸メチル, メチラール生成も多くみられた (Entry 3)。Mn 添加量を1.5倍とする (Entry 4) と、Rh 分散度が約1.5倍となり、酢酸メチル生成が約4倍となった。ギ酸メチル生成も約2倍となったことから、Mn 成分は Rh の分散性を向上させるだけでなく、メタノール脱水素活性も高める効果があると考えられる。また、Entry 1 と各金属比を変えずに、Rh 含有量を 1 wt % とすると (Entry 5), Rh 分散度は約2倍になり、やはり酢酸メチル生成の向上がみられた。なお、Entry 4 と5を比較すると、ギ酸メチルの副生は Rh 担持量を減らすことにより抑制され、またメチラルルの副生が Entry 5 では約3倍となっている。

以上の結果から、酢酸メチル生成活性は Rh の分散度に依存するが、これは Rh 含有量および Mn 添加量によりコ

表1 Rh/SiO<sub>2</sub>系触媒によるメタノールのみからの酢酸生成 (液相懸濁系)

entry	触媒	生成速度 / 10 <sup>-5</sup> /mol · h <sup>-1</sup> · Rh-g <sup>-1</sup>	
		酢酸メチル	ギ酸メチル
1	<b>A</b>	0.0068	0.091
2	<b>B</b>	2.3	9.4

表2 Rh/SiO<sub>2</sub>系触媒によるメタノールのみからの酢酸生成 (固気相不均一系)

entry	触媒	反応圧 / atm	メタノール濃度 / mol%	Rh分散度 / %	生成速度 / 10 <sup>-5</sup> / mol · h <sup>-1</sup> · Rh-g <sup>-1</sup>		
					酢酸メチル	ギ酸メチル	メチラール
1	<b>B</b>	10	25	10.6	12.7	0.0	5.4
2	<b>B</b>	20	25	10.6	13.6	0.0	4.5
3	<b>B</b>	10	50	10.6	39.9	9.5	15.4
4	<b>C</b>	10	25	14.6	46.7	19.0	14.5
5	<b>D</b>	10	25	18.6	50.3	8.2	43.5

ントロールできることがわかった。また、この2つの因子を変えることにより、他の脱水素生成物も抑制される可能性が示唆された。

本反応は、(1) メタノール脱水素生成物であるホルムアルデヒド、ギ酸メチル、メチラールが副生、(2) 脱水素生成物が多く生成するときに酢酸メチル生成活性が高い、ことから、Rh(III)-Sn(II)/Y型ゼオライトやRu(II)-Sn(II)/Y型ゼオライトと同様に、メタノールの脱水素により酢酸が生成する機構が示唆される。<sup>1,6)</sup>

今後、脱水素活性を向上させたZr、MnとRhとのアンサンプルおよびそれに影響を与えると考えられるRh担持量の効果を分光学的に検討する必要がある。

#### 4. ま と め

合成ガス(CO + H<sub>2</sub>)から酢酸を生成する触媒となる種々の金属を添加したRh/SiO<sub>2</sub>を用い、メタノールのみを原料とした酢酸生成反応を検討した。Rh-Mn-Zr-Li/SiO<sub>2</sub>は液相懸濁系、固気相不均一系いずれも酢酸メチルを生成した。酢酸メチル生成にはZrが不可欠であり、また、Rhの分散度に依存した。Rhの分散度はRh含有量およびMn添

加量によりコントロールできることがわかった。他の脱水素生成物が副生し、これらが多く生成するときに酢酸メチル生成活性が高いことから、メタノールの脱水素により酢酸が生成する機構が示唆される。

(2000年11月24日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 山川 哲, 松井智美, 増田 剛, 大西武士, 篠田純雄: 生産研究, **52**, 559 (2000).
- 2) K. Sano and H. Kojima : Progress in C<sub>1</sub> Chemistry in Japan, Ed. The Research Association for C<sub>1</sub> Chemistry, Kodansha Ltd. (Tokyo), pp. 287-330 (1989).
- 3) T. Nakajo, K. Sano, S. Matsuhira and H. Arakawa : J. Chem. Soc., Chem. Commun., 647 (1987).
- 4) T. Nakajo, K. Sano, S. Matsuhira and H. Arakawa : Chem. Lett, 1557 (1986).
- 5) B. Coq, E. Crabb, M. Warawdeker, G. C. Bond, J. C. Slaa, S. Galragno, L. Mercadante, J. G. Ruiz and M. C. S. Sierra : J. Mol. Catal., **92**, 107 (1994).
- 6) S. Shinoda, T. Ohnishi and T. Yamakawa : Catalysis Surveys from Japan, **1**, 25 (1997) and references therein.