

《解説》

ルテニウム錯体担持ゼオライトによる
一酸化炭素の水素化反応

東京大学工学部合成化学科 辰 巳 敬

1. はじめに

ルテニウムは一酸化炭素の水素化反応にもっとも活性な金属のひとつであることは良く知られている。ルテニウムを担持した固体触媒は炭化水素を合成する触媒であり¹⁾、生成物は反応条件によってメタンからワックスにいたるまで幅広く変化する。一方、均一系のルテニウム触媒はメタノール、エタノール、エチレングリコールのような含酸素化合物の合成が可能である²⁾。エチレングリコール合成活性はロジウム、コバルトに特異であるとされていたが、ルテニウムがこの反応に高活性であることが明らかになったのは C1 化学プロジェクトの成果のひとつである^{3,4)}。

均一系 Ru 触媒による CO の水素化反応においては金属カルボニル（しばしばカルボニルクラスターまたはヒドリドカルボニルクラスター）を出発物質とするか、もしくは金属カルボニルが反応中に生成していると考えられる。さらに、メタノールやホルムアルデヒドを用いた間接法による C₂ 含酸素化合物の合成も均一系の金属カルボニル種により触媒される⁵⁻⁸⁾。以前、液相均一系でも CO 水素化反応により炭化水素が生成すると報告されたが⁹⁾、その後、完全に均一な系である場合には炭化水素は生成せず、含酸素化合物のみを与えることが明らかにされた¹⁰⁻¹²⁾。つまり、液相で錯体触媒を用いても、炭化水素が生成する場合には金属カルボニルの分解により金属粒子が生成し不均一系として作用していることになる。

ゼオライトはそのケージ内部に静電場を有し、一種の極性溶媒としばしばみなされる。このような見地から、錯体をゼオライト中に閉じ込め安定化する試みが多くなされている。また、ゼオライトは均一なサイズの細孔を持つことを特徴としている。なかでもフォージャサイトはスーパーケージと呼ばれる入口径 0.7 nm、内径 1.1 nm の細孔を有する。スーパーケージ中で錯体を合成し、入口径より大きなもの

とすれば、本来、合成後ではケージ内に入れることができないものを収めることができる。これは ship-in-a-bottle 合成と呼ばれる。この場合、スーパーケージを結ぶチャンネルを通じて移動することが出来ないため、凝集が防がれ安定化が期待される。

ゼオライトにはイオン交換によりアンミン錯体や水和錯体を導入することができる。これらの反応により各種の錯体が誘導される。この担持錯体を還元することにより、微小金属粒子担持ゼオライトとすることもできるが、錯体のまま、その触媒作用を利用する方向も興味深いと考えられる。担持金属錯体は一酸化炭素あるいは合成ガス雰囲気下で配位子交換や還元によりカルボニル錯体やカルボニルクラスター、ヒドリドカルボニルクラスターとなる。この過程についてはロジウムについて詳しく検討されている。予め合成した金属カルボニル(クラスター)を原料とすることもできるが、細孔径入口より大きなものでは都合が悪い。これらの担持金属種の変化を概念的に示すと図 1 のようになる。図 1 においては、全ての過程が可逆であるように示してあるが、それが実際に進み得るか否かは金属の種類によるところが大きい。

金属カルボニルクラスターがゼオライト中で安定化されることがしばしば見だされている。例えば、Al₂O₃ 担持 Rh₆(CO)₁₆ は空気に非常に敏感で速や

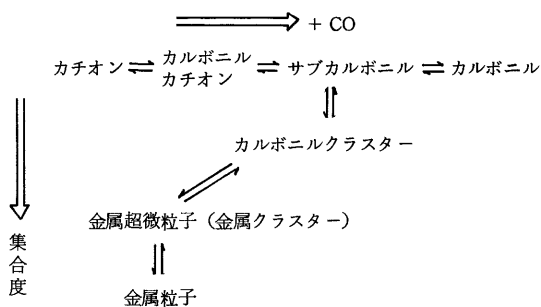


図 1 担持金属種の変化

かに Rh(I)(CO)₂ に転化される。これに対し、NaY に担持した場合、空气中、または水中 100℃ 処理により CO の脱離が起きるが、この際にもクラスター骨格が保たれることが CO の再吸着により明らかにされている¹³⁾。Goodwin らは Ru₃(CO)₁₂ を NaY, SiO₂, Al₂O₃ に担持し、真空下の分解挙動を調べた¹⁴⁾。いずれの担体上でも高分散金属触媒が得られるが、もとのクラスターの性質は Al₂O₃ < SiO₂ < NaY の順に良く保たれていることが IR より推定された。

これらの安定化の原因のひとつとして、ゼオライトの場合にはカルボニルクラスターがケージ中に存在しお互いに離れているためクラスターの成長、シンタリングによる金属粒子の生成が起こり難いことが挙げられている。このようなゼオライトの細孔構造に起因する幾何的要因の他に、ゼオライト骨格との静電的、電子的相互作用も考えられる。

例えば、金属カルボニル(クラスター)をプロトン型ゼオライトに担持した場合、金属カルボニルの酸化が起こり、プロトンは還元され、水素が CO と共に発生する。場合によっては CO がこのようにして発生した水素によって還元されることもある。この場合、金属カチオンはゼオライトの格子のアニオンと静電的な相互作用を持つ。つまりイオン交換による担持の場合と類似の形態をとるものと考えられる。これに対し、アルカリ型ではこのようなプロトンが存在しないので、前処理により CO のみが発生し、サブカルボニル(カルボニルから CO 配位子の一部が脱離したもの)や多核のカルボニルクラスターが生成するものと考えられる。このようにして生成したカルボニル種はアルカリイオンやゼオライトケージ中の Al 原子と相互作用し安定化するものと考えられる。一般に配位 CO の酸素末端の対電子はルイス酸と相互作用を起こしやすく付加物をつくることが知られている¹⁵⁾。このような場合赤外スペクトルの C-O 伸縮振動は大きく低波数にシフトすることが期待される。

市川らは NaY を RhCl₃・3H₂O を用いてイオン交換した後、H₂O-CO で処理することにより Rh₆(CO)₁₆/NaY を ship-in-a-bottle 合成した。その 3 中心橋かけ型カルボニルの赤外吸収位置は 1760 cm⁻¹ となり、フリーの Rh₆(CO)₁₆ に比べて 40 cm⁻¹ 低波数にシフトしていることからゼオライト細孔内のルイス酸点 (Al³⁺ や Na⁺) との相互作用を考えている¹⁶⁾。この際、末端カルボニルは 15 cm⁻¹ 高波数にシフト

する。ゼオライトケージ中の Al 原子がクラスターの構造にうまく合うように配置されていれば、このような安定化の効果は大きいものと考えられる。興味深いことにはゼオライト細孔外表面の Rh₆(CO)₁₆ の 3 中心橋かけカルボニルはほとんどシフトを起こさない。

ゼオライト担持 Ru 触媒において Ru₃(CO)₁₂ を Ru 源として用いることにより炭化水素生成の活性、選択性に優れた特徴を示す例が報告されているが^{17, 18)}、これらは金属 Ru が高分散担持された系となっており、金属カルボニルとしての性格は保持されていないようである。これらのことから、金属カルボニルを担体上に安定に保持することができれば固体触媒を用いて直接合成ガスから、もしくはメタノールやホルムアルデヒドと合成ガスから、含酸素化合物を合成する¹⁹⁾ことが可能になるものと考えられる。

このような観点から Y 型ゼオライトの細孔内に Ru のカルボニルクラスターを担持し、そのクラスター性格を保持した触媒による合成ガスの反応を行えば、通常の固体触媒とは異なった触媒性能が発現することが期待される。

2. ゼオライト担持ルテニウムカルボニルクラスターによる含酸素化合物の合成

400℃ で排気することにより脱水した NaY をアルゴン下 Ru₃(CO)₁₂ と混合し、120℃ に加熱することにより、Ru₃(CO)₁₂ をその蒸気圧を利用して気相担持することができる。この Ru₃(CO)₁₂/NaY (1) を流通反応器に入れ、(A) 1 気圧水素流通下、200℃、1 時間、(B) 1 気圧窒素流通下、200℃、1 時間、(C) 1 気圧 CO-H₂ 下、閉鎖系、200℃、1 時間の 3 種類の前処理を行った触媒について反応成績を比較すると表 1 のようになる^{20, 21)}。触媒性能は前処理条件に大きく依存し、また、特に反応初期において、活性、選択性の経時変化も大きい。(A) の前処理をした触媒 (1) では、活性が最も大きいが生産物は炭化水素のみである。活性は徐々に増大し、かつ炭素数分布も重たい方にシフトする。この反応成績は前処理温度を 400℃ とした場合とほとんどおなじであり、かつ、[Ru(NH₃)₆]Cl₃ でイオン交換後、還元した触媒 (2) とも、含酸素化合物が全く生成しないこと、炭素数分布が C₂ を極小とし、C₅ 以上の液体生成物が多い点において類似している。

触媒 (1) に (C) の前処理を行った場合、メタノール、ジメチルエーテル、エタノールからなる含酸素

表1 NaY担持Ru (2 wt%) 触媒によるCO水素化^{a)}

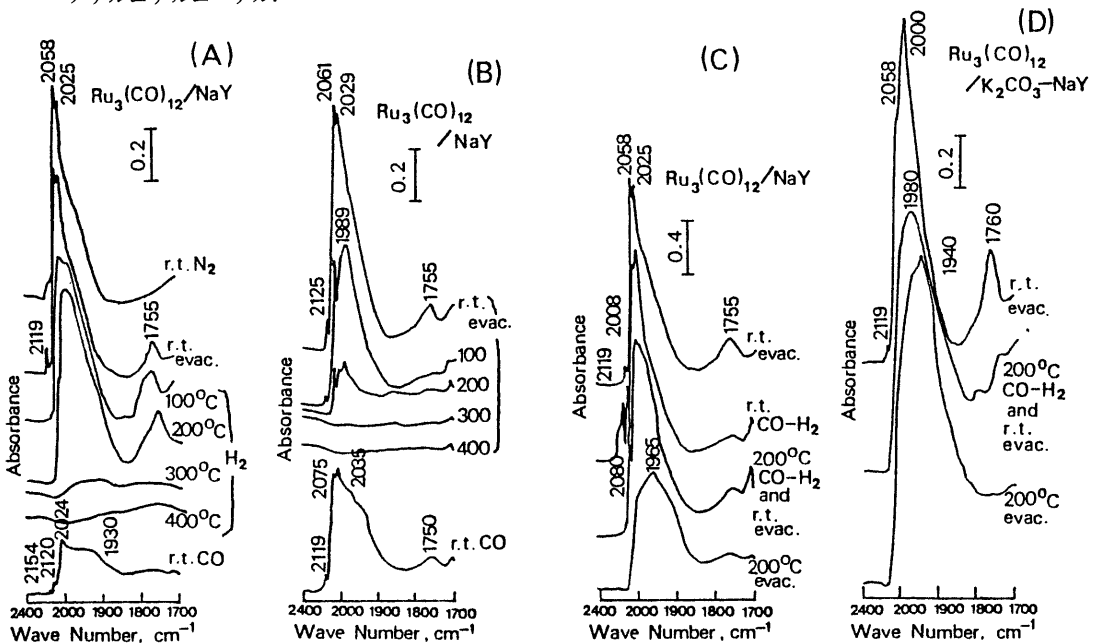
触媒 ^{b)}	前処理法 ^{c)}	時間 / h	CO転化速度 / mmol g-Ru ⁻¹ h ⁻¹		選 択 率 / C-atom %							
			HC	Oxy	CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₆ ⁺	MeOMe	MeOH	EtOH
(1)	(A)	5	8.8	0	25	4.3	16	20	34	0	0	0
		24	21.3	0	4.8	0.7	7.1	13	75	0	0	0
(1)	(B)	5	3.7	0.01	29	8.4	16	20	26	0.3	0	0
		24	7.6	0.35	8.4	5.4	10	16	56	3.2	tr.	1.2
(1)	(C)	5	0.7	0.09	38	27	15	6.7	2.3	4.3	4.9	2.4
		24	3.8	0.33	7.4	13	18	16	37	2.3	1.2	4.4
(2)	(A)	5	5.0	0	30	4.5	7.5	13	46	0	0	0
(3)	(C)	5	1.4	0	91	6.4	0.7	0	0	0	0	0
		24	2.9	0.26	64	12	1.0	0.3	0	14	6.9 ^{d)}	0
(4)	(C)	5	0.04	0	66	11	23	tr.	0	0	0	0
		24	0.05	0.08	29	6.2	6.1	tr.	0	59	0	0

^{a)} 200 °C, 1.5 MPa, H₂/CO=1, W/F=20 g-cat h/mol.

^{b)} (1) Ru₃(CO)₁₂/NaY, (2) [Ru(NH₃)₆]³⁺/NaY, (3) Ru₃(CO)₁₂/KI-NaY, (4) Ru₃(CO)₁₂/K₂CO₃-NaY.

^{c)} (A) 水素, 200 °C, (B) 窒素, 200 °C, (C) CO-H₂, 200 °C.

^{d)} メチルエチルエーテル.

図2 ゼオライト担持Ru₃(CO)₁₂のIRスペクトル

化合物が生成する。ただし、活性は(A)の処理の場合よりずっと小さい。(B)の処理ではこれらの中間の性質を示す。(C)の場合には反応後にも透過型顕微鏡による観察で粒子が観察されないのに対し、(A)の場合には2~3 nmの粒子に成長しているのが確認された。200 °Cという温和な条件でも水素下ではCO配位子の還元にともない金属粒子への凝集が

起こってしまうが、(C)の合成ガス下処理では少なくとも一部はクラスター性格が保たれているようである。

IRのCO伸縮振動領域の昇温時における変化を図2に示す。合成ガス中での前処理(C)により2080 cm⁻¹に新たな吸収が生じる。これはヒドリドカルボニルの生成によることが、H₄Ru₄(CO)₁₂や

H₂Ru₄(CO)₁₃ のスペクトルとの対比から示唆された(表2)。これを200℃で排気処理したのが(4)であるが、分子吸光係数が変わらないと仮定すると、もとのCOの50%が残存していることになる。これに対し、この処理をしないで排気処理をした場合[(B)の(3)], 17%しか残存していない。Ru₃(CO)₁₂を前処理しヒドリドカルボニルとすることにより安定化されたことになる。

(A)の処理と(B)の処理でもスペクトルに大きな差が生じる。(A)の処理後のCO吸着[(A)の(7)] 2154, 2120 cm⁻¹はイオン交換触媒から得られた高分散金属Ruへのpairとしての吸着, 2024, 1930 cm⁻¹は金属Ru粒子への吸着にあたる²⁶⁾。つまり、この処理では、担持Ruはイオン交換触媒の還元による高分散金属Ruと類似の状態をとっていることが分かる。これは反応結果とも一致している。(B)の処理後のCO吸着では、もとのRu₃(CO)₁₂からの高波数シフトが見られ、大きなクラスターとなっていることが示される²⁶⁾。電子顕微鏡観察も考え合わせると、CO-H₂<真空(窒素)<H₂の順に前処理によりクラスター性格が失われ、金属化していくことになる。表1にも見るように、カリウム塩を添加すると活性は低い含酸素化合物の選択性が向上する。とくにK₂CO₃添加ではそれが著しく、また、反応初

期に比べてその選択性は向上する。また、通常のフィッシャーートロプシュ触媒とは逆に連鎖成長が抑制される。図2(D)に見るように、IRのC-O伸縮振動が低波数にシフトしていることからカリウムを対カチオンとするアニオン性クラスターが生成していることが考えられる。注目されるのは排気処理を行ってもCOの吸収強度にほとんど変化がないことで、クラスターの分解が起こり難くなっていることが分かる。カリウムの添加によって、クラスター→金属の変化が阻害されるため、低活性ではあるが、含酸素化合物の選択性の大きい触媒が得られたことになる。

表3に示すようにAl₂O₃を担体としてRu₃(CO)₁₂を担持した触媒においても、CO-H₂下前処理を行うと、メタノール、ジメチルエーテルという含酸素化合物が生成する。しかし、ゼオライトの場合と異なり、含酸素化合物選択性は反応時間とともに次第に低下する傾向にある。これは、Al₂O₃上では反応条件下でクラスター→金属の変化が起こってしまうためと解釈される。実際、電子顕微鏡によると、こうして反応に用いた触媒では3~6 nmの粒子が観察された。さらにカリウムの添加によっても安定化は不可能で金属粒子の生成が起こる。

表2 Ruクラスター種のIRスペクトル

カルボニルクラスター	IR ν (CO)	文献
Ru ₃ (CO) ₁₂	2062 s, br, 2053 s, 2017 s, br, 1998 vs, 1987 vs, 1983 s, 1978 s	22)
H ₂ Ru ₄ (CO) ₁₃	2083 s, 2068 s, 2056 s, 2033 m, 2026 s, 2008 w, 1880 w	23)
H ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂ /Al ₂ O ₃	2080 w, 2037 m, 2018 s, 2002 s, 1978 sh	23)
HRu ₃ (CO) ₁₁ /MgO	2112 w, 2070 w, sh, 2018 s, br, 1770 m, br, 1608 m, br	24)

表3 Ru₃(CO)₁₂/Al₂O₃触媒によるCO水素化^{a)}

触媒前処理法	時間 /h	CO 転化速度 /mmol g-Ru ⁻¹ h ⁻¹		選 択 率 / C-atom %						
		HC	Oxy	CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₆ ⁺	MeOMe	MeOH
H ₂ , 200℃	5	15.6	0	13	14	10	13	63	0	0
	20	12.1	0	14	1.5	10	13	61	0	0
CO-H ₂ , 200℃	5	1.0	0.52	6.4	1.4	6.4	6.1	46	31	3.1
	18	0.60	0.11	13	2.3	11	11	47	16	tr.

^{a)} 200℃, 1.5MPa, W/F=20 g-cath mol⁻¹, H₂/CO=1, Ru=2 wt%.

3. ゼオライト担持ヨウ素修飾ルテニウムクラスター触媒によるエタンの合成

2で述べた方法により調製したRu₃(CO)₁₂/NaYにごく少量のヨウ化メチルを添加した触媒を反応に用いるとエタンの選択性が極めて大きいという興味深い結果が観察された²⁷⁾。オートクレーブ中においてバッチ式(5MPa)で行った場合にはC₂(ほとんどはエタン)の選択性は60%に達している。通常の担持ルテニウム触媒では生成した炭化水素の炭素数分布ではC₂が極小になるのとは対照的である。シュルツフローリー分布に従った場合にはC₂の選択率は最高30%と計算される²⁸⁾。図3に示すように、反応温度を上げるに従いメタン選択性が増大し、エタン選択性は240℃では37%となる。この選択性の発現にはCO-H₂下での処理が必要であり、水素下処理ではヨウ化メチルを加えていない場合と大差がない。

さて、このエタン生成経路であるが、ヨウ化メチルのメチル基カップリングによるエタン生成経路は、1)生成エタンの1割以下しか説明できない、2)水性ガスシフト反応により生成するCO₂の量が、COからの炭化水素生成にともなう酸素原子の排出量によく対応する、3)I₂などの他のヨウ素源を用いてもC₂の選択性が35%以上と、シュルツフローリー分布の最高値より高い、等の理由により大きな寄与はしていないとされる。

反応ガスにプローブモレキュールを添加した場合の生成物分布挙動から反応経路を推定することができる²⁹⁾。ヨウ化メチルを添加すると、添加しない場合に少量ながら生成していたメタノール、エタノールの生成が見られなくなる。そこで、メタノールを添加した合成ガスを反応させてみるとメタンが増加するのみで、エタンの増加は見られない(表4)。また、ヨウ化メチルがない系ではメタノールを添加してもこのようなメタンの増加は起こらないので、以下のような経路でメタノールの水素化分解(式(3))

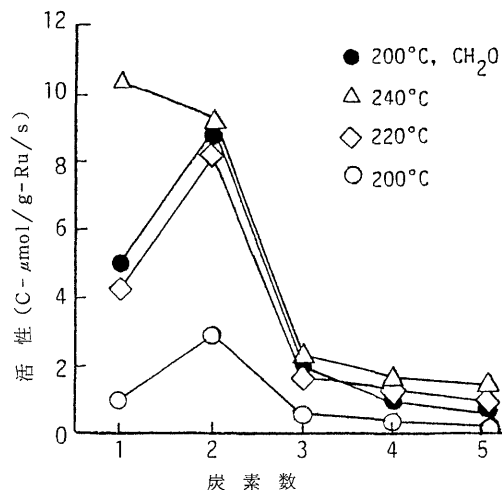
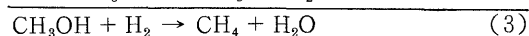
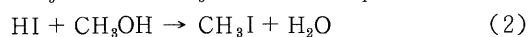
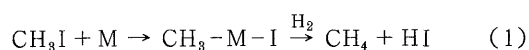


図3 Ru₃(CO)₁₂-MeI/NaY触媒での炭素数分布の温度依存性

(2 wt% Ru, 5MPa, H₂/CO=1, MeI/Ru=1.6, CH₂O/Ru=30, 3時間)

表4 プローブモレキュールの添加^{a)}

触媒前処理法	添加物	活性 (carbon-μmol/g-Ru/s)				
		MeOH	EtOH	CH ₄	C ₂	C ₃ ⁺
未処理	None	0.014	0.019	1.2	0.24	0.67
	CH ₂ O ^{b)}	2.5	2.0	1.2	0.16	0.12
200℃, N ₂	None	0.17	0.14	1.1	0.9	3.2
	CH ₂ O ^{b)}	4.4	2.5	1.1	0.1	0.2
	MeOH ^{b)}	—	1.3	0.8	0.2	0.7
200℃, H ₂	None	0	0	1.5	1.2	14.3
	CH ₂ O ^{b)}	4.2	0	1.5	0.3	2.7
MeI-促進 ^{c)}	None	0	0	0.8	2.8	1.1
	CH ₂ O ^{b)}	0.11	0	4.4	8.7	3.6
	MeOH ^{b, d)}	—	0	17.5	2.6	2.1
	EtOH ^{b, d)}	0	—	2.4	23	5.0

a) Ru₃(CO)₁₂/NaY (2 wt% Ru), 200℃, 5MPa, H₂/CO=1, 反応時間3-5時間.

b) 添加物/Ru (モル比)=30.

c) MeI/Ru (モル比)=1.6.

d) MeOH/MeI or EtOH/EtI=37.

が進むものと考えられる。

均一系CO水素化における含酸素化合物生成の中間体としてホルムアルデヒドがいったん生成しているとする考えが有力視されている。ホルムアルデヒドを加えた合成ガスを用いた結果が図3の破線であって、C₁~C₄がおしなべて増加している。このことから、このゼオライト担持ヨウ素修飾ルテニウムクラスター触媒系においてもホルムアルデヒドが、

C₁~C₄ 炭化水素, とくにエタン生成, の中間体として介在していることが示される。一方, ホルムアルデヒドが単純水素化されるとメタノールを經由してメタンに転化すると考えられる。

4でも述べるようにヨウ化メチルを添加しない Ru₃(CO)₁₂/NaY を触媒とした場合には, ホルムアルデヒドと合成ガスからエタノールが生成する。ホルムアルデヒドと金属ヒドリドから生成したメチル-金属結合に CO が挿入することによりエタノールまたはエタノール類似の C₂ 含酸素化合物中間体が生成する可能性があり, ヨウ化メチル添加系では, それを經由してエタンが生じることは十分考えられる。実際, この系ではエタノールを添加するとエタンが増加する。また, 均一系において, ヨウ素が CO の挿入を促進するという知見も得られている。従って, ヨウ化メチルの存在する系では, 均一系と同様に, 合成ガスからのホルムアルデヒドを經由した C₂ 含酸素化合物の生成が促進されるものの, ヨウ素とゼオライトの組合せによる酸性の増大³⁰⁾のために, 脱水が起こり, 結果的に炭化水素の生成のみが観察されたことになる。

それでは C₂ が極大になる理由は何であろうか。オレフィンのヒドロホルミル化において, オレフィン炭素数の増加に従い反応性が低下することが見いだされている³¹⁾。このようなことから, メチル-金属結合への CO 挿入速度に比べてエチル-金属結合へのそれが十分に小さく, かつ, 水素化過程の速度が炭素数にあまり依存しなければ C₂ に極大が生じ得る。通常のフィッシャー-トロブシュ反応での連鎖成長過程とされるアルキル-金属結合へのカルベン挿入ではこのようなアルキル基の大きさによる依存性が小さいために, 成長/停止の速度比が一定というシュルツ-フローリー分布の条件を満足することが多いと考えられる。

図4の IR スペクトルを見ると, ヨウ化メチルを加えた影響は室温では全く現れないが, 200℃, CO-H₂ 処理後では, 高波数(2145, 2124 cm⁻¹)に吸収が現れ, 一部は Ru(CO)₄I₂³²⁾, Ru₂(CO)₆I₄³³⁾ などのヨウ化カルボニルに転化していることが示される。また, 先にも述べたように, この触媒系は水性ガスシフト反応にも活性であり, これはルテニウム錯体としての性質の反映と思われる。

さらに興味深いことにはこのようなヨウ化メチル添加による C₂ の選択的合成はゼオライトを担体とした場合に限られる。上述のようにアルミナ担持

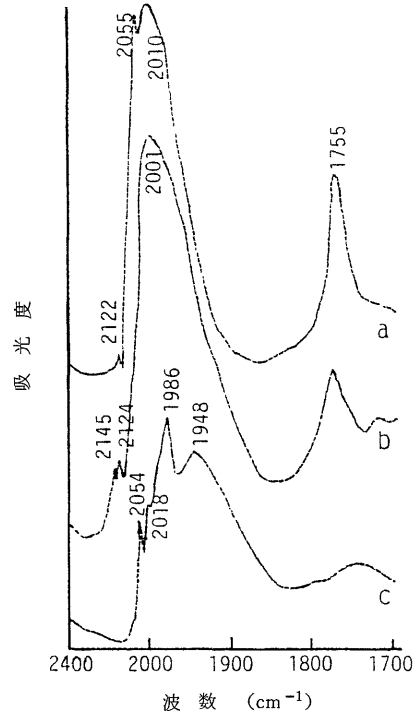


図4 Ru₃(CO)₁₂-MeI/NaY触媒の IR スペクトル

a : 室温排気後, b : 200℃ CO-H₂ 処理後室温排気, c : 引続き 200℃ 排気.

Ru₃(CO)₁₂ 触媒ではルテニウム金属粒子特有の液状炭化水素を生成する系となるが, この系にヨウ化メチルを添加するとメタンが主生成物となる。また, 水性ガスシフト反応も起こらず, ルテニウム錯体の特徴が見られない。

4. ホルムアルデヒドと合成ガスの反応

このように CO-H₂ 反応の中間体としてのホルムアルデヒドがエタノールを經由して C₂ 化合物に転化していることが示されたので, ホルムアルデヒドを出発物質として, 合成ガスとの反応による C₂ 含酸素化合物の合成をこころみ³⁴⁾。ホルムアルデヒド源にはトリオキサンを使用した。

Ru₃(CO)₁₂/NaY を流通窒素下 200℃ で処理したものを触媒とし H₂/CO=1 の合成ガスの反応を行うと, 表5に示すように主生成物は C₁-C₄ の炭化水素であるが, 他にメタノール, エタノールが微量得られる。この系にホルムアルデヒド(CH₂O/Ruモル比=30)を添加すると, 単純水素化生成物であるメタノールの生成速度が26倍に増加するととも

表5 Ru₃(CO)₁₂/NaY 上でのホルムアルデヒド(メタノールまたはジメチルエーテル)-CO-H₂反応^{a)}

添加物 (mmol)	収量 (carbon-mmol)											
	炭化水素				含酸素化合物							
	CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄ ⁺	MeOH	EtOH	Me ₂ O	MeOEt	HCOO•Me	CH ₂ •(OMe) ₂	CO ₂	
なし	0	0.84	0.06	0.78	1.3	0.12	0.10	0	0	0	0	5.6
CH ₂ O	7.9	0.90	0.12	0.04	0.04	1.8	1.5	0	0	0	0	2.0
CH ₂ O	12	0.84	0.04	0.06	0.05	3.2	1.8	0	0	0	0	3.2
CH ₂ O	30	0.36	0.08	0.12	0.07	9.7	0.09	0.56	0	0.20	14	4.6
CH ₂ O	120	0.52	0.01	0.04	0.03	24	0.01	2.0	0	6.6	20	13
CH ₂ O 120 ^{b)}	0	0	0	0	0	3.0	0	0.11	0	3.0	17	0
CH ₂ O 12 ^{c)}	11	0.47	0.16	0.23	0.23	0.20	0	0	0	0	0	0
MeOH	12	0.55	0.14	0.24	0.12	—	0.72	0.18	0	0	0	13
Me ₂ O	5.9	0.32	0.01	0.01	0.00	1.0	0.01	—	0.06	0	0	0.6

a) 触媒: Ru₃(CO)₁₂/NaY (2 wt % Ru) 2g 200℃窒素下 18時間処理, CO:180mmol (オートクレーブ), 反応時間: 5時間, 反応条件: 200℃, 初圧 5.0MPa (H₂/CO=1).

b) 触媒: NaY 2g.

c) 反応ガス: H₂/N₂=1.

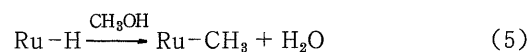
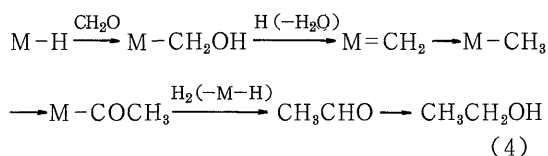
に, エタノールのそれが 18 倍となる。炭化水素について見るとメタンの生成速度は変化がない一方, C₂以上の炭化水素の収量は大きく減少した。なお, ホルムアルデヒドを添加した場合にもしない場合にも, この反応系においては, 炭化水素, アルコールの生成にともなう水は観察されず, CO₂のみが得られた。Ru₃(CO)₁₂ は均一系の水性ガスシフト反応触媒であり⁸⁵⁾, Y型ゼオライト中の Ru カルボニル錯体も高い活性を示すことが報告されている⁸⁶⁾ことから, 生成する水は速やかに水性ガスシフト反応により CO₂に転化されたものと思われる。さらに, CO₂の生成量は炭化水素, アルコールの生成にともなうはずの水の量より多いが, ゼオライトに吸着した水によるものである。

表5より, 合成ガスの代わりに N₂/H₂=1 のガスを用いてホルムアルデヒドを反応させると, メタンへの水素化が主に起こりメタノールも少量得られるが, エタノールは全く生成しなくなることが分かる。このことから, 合成ガスへのホルムアルデヒドの添加により増加したエタノールは一分子のホルムアルデヒドと一分子の CO から生成したことが示唆される。

表5に示したようにホルムアルデヒドの代わりにメタノールを用いたところエタノールの生成は約 60%減少した。このことから, ホルムアルデヒドからのエタノールの生成は水素化生成物のメタノールを経由して逐次得られたものではないと推論できる。

Costa は均一系触媒による合成ガスからのアセト

アルデヒド, エタノールの合成はホルムアルデヒドを中間体とするとし⁸⁷⁾, 式(4)のような経路を考えた。すなわち, ホルムアルデヒドが M-H に挿入してヒドロキシメチル錯体を生成し, メチリデン錯体を経てメチル錯体となり, CO 挿入を受ける。



これに対し, メタノールのホモロゲーションによるエタノールの生成は通常, ヨウ素化合物による活性化を必要とすることはよく知られている。これは式(5)のような反応が起こるためには HCo(CO)₄のような強い酸性のヒドリドであることが必要であるためとされる⁸⁸⁾。ヨウ素化合物が存在するとメタノールはヨウ化メチルに転化され, これが酸化付加をすることによりメチル錯体を容易に与えることがヨウ素の促進作用の原因とする考えが多いが, ヨウ素が Ru の配位子として存在すると, CO 挿入を進行しやすくするとの考え方も提出されている^{89, 40)}。本反応系のようにヨウ化メチルが存在しない系でメタノールのホモロゲーションがある程度起こるのは, ゼオライトの静電場により, 酸性を有するヒドリドが安定化されているためと考えられる。

合成ガス-ホルムアルデヒドの反応に対する,

表6 ホルムアルデヒド-CO-H₂反応触媒の前処理効果^{a)}

触媒	前処理法	収量 (carbon-mmol)						
		炭化水素				含酸素化合物		
		CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄ ⁺	MeOH	EtOH	CO ₂
Ru ₃ (CO) ₁₂ /NaY	200℃ N ₂	0.84	0.04	0.06	0.05	3.2	1.8	3.2
Ru ₃ (CO) ₁₂ /NaY	300℃ N ₂	1.0	0.16	0.50	1.1	1.4	0.01	5.2
Ru ₃ (CO) ₁₂ /NaY	200℃ H ₂	1.1	0.18	0.66	2.3	3.0	0	8.8
[Ru(NH ₃) ₆]/NaY	未処理	0.22	0.04	0.08	0.10	1.8	0	13.2
[Ru(NH ₃) ₆]/NaY	400℃ H ₂	0.78	0.12	0.20	1.6	1.6	0	5.2

^{a)} 触媒 2g (2wt% Ru), 前処理: 18時間, ホルムアルデヒド: 12mmol, CO: 180mmol (オートクレーブ), 反応時間: 5時間, 反応条件: 200℃, 初圧 5.0MPa (H₂/CO=1).

表7 ホルムアルデヒド-CO-H₂反応の担体効果^{a)}

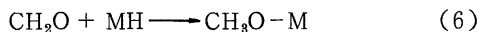
担体	収量 (carbon-mmol)											
	炭化水素				含酸素化合物							
	CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄ ⁺	MeOH	EtOH	Me ₂ O	MeOEt	Et ₂ O	HCOO•Me	CH ₂ (OMe) ₂	CO ₂
NaY	0.84	0.04	0.06	0.05	3.2	1.8	0	0	0	0	0	3.2
CaY	1.1	0.10	0.10	0.02	1.6	0.10	1.7	3.4	0.01	0.18	1.6	5.4
CaY ^{b)}	0.34	0.01	0.01	0.00	1.0	0	—	4.1	0.08	0	0	0.6
Al ₂ O ₃	0.30	0.01	0.06	0.04	0.78	0	3.5	0	0	0	0	4.2
Carbon	0.32	0.02	0.04	0.02	2.6	0	0	0	0	0	0	1.3
なし	0.13	0	0	0	0.13	0	0.67	0	0	0.01	0	0

^{a)} Ru₃(CO)₁₂/担体 (2wt% Ru) 2g 200℃窒素下18時間処理, ホルムアルデヒド: 12mmol, CO: 180mmol (オートクレーブ), 反応時間: 5時間, 反応条件: 200℃, 初圧 5.0MPa (H₂/CO=1).

^{b)} ジメチルエーテル: 6mmol.

Ru₃(CO)₁₂/NaY 触媒の前処理条件の効果を表6に示す。2でも述べたように金属粒子の析出が観察される条件では, ホルムアルデヒドのメタノールへの水素化は起きるがエタノールは生成しなくなる。エタノールを生成する200℃窒素下処理の触媒では金属粒子の生成は観察されず, 反応後も金属クラスター性が保持されている。

Ru₃(CO)₁₂をNaYの代わりに各種担体に担持した場合の反応成績を表7に示した。CaYでは酸性の影響により, メチルエチルエーテルならびにジエチルエーテルの生成が見られる。これに対し, アルミナでは全くエチル基を有する含酸素化合物は得られず, ホルムアルデヒドの単純水素化とその縮合によりメタノールとジメチルエーテルが得られるにとどまった。活性炭を用いると炭化水素の生成が減少する一方, メタノールへの水素化が促進されることが分かる。Ru-Hへのホルムアルデヒドの挿入には式(4)のタイプの他に²⁾, 式(6)の仕方があり, 式(6)



の場合メタノールやギ酸メチルの生成につながるも

の, エタノール等のC₂+含酸素化合物の生成は引き起こさないものと考えられる。ホルムアルデヒドの極性を考慮すると式(4)のタイプの反応が起こるためには, ヒドリドの酸性が必要であると考えられる。ゼオライトに担持した場合, アルミナや活性炭の場合と異なりエタノール, メチルエチルエーテルを与えるのは, ゼオライト内部ではその静電場により酸性を有する活性Ruヒドリド種(おそらくはヒドリドカルボニルクラスター)が安定化存在しているためである可能性がある。このことおよび, 上述の様にアルミナはNaYに比べRu₃(CO)₁₂を安定化保持する能力に乏しく, 金属粒子への成長が起こり易いことが, ホルムアルデヒドからのC₂+含酸素化合物の生成をもたらさない理由であろう。

5. おわりに

水素の関与する反応では金属カルボニルが金属粒子に転化する危険性を必ず伴う。このため, 溶液反応ではCO高分圧の条件がルテニウムのカルボニルやヒドリドカルボニルの金属への変化を防ぐために

必須であるが、ゼオライト細孔内に担持すれば、中圧条件でもそれらの安定化が果たされ、特徴のある生成物を与える系が実現される。

参考文献

- 1) R. B. Anderson, "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press, 1984.
- 2) B. D. Dombek, *Adv. Catal.*, **32**, 325 (1983).
- 3) S. Yoshida et al., *J. Mol. Catal.*, **42**, 215 (1987).
- 4) Y. Kiso et al., *J. Organomet. Chem.*, **309**, C26 (1986).
- 5) A. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, **194**, 113 (1980).
- 6) A. S. C. Chan et al., *J. Mol. Catal.*, **19**, 377 (1983).
- 7) 鈴木他, 日化誌, 1357 (1982).
- 8) K. Murata et al., *J. Mol. Catal.*, **42**, 389 (1987).
- 9) C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.*, **17**, 61 (1976).
- 10) J. S. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7419 (1979).
- 11) B. D. Dombek, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6855 (1980).
- 12) M. J. Doyle et al., *J. Organomet. Chem.*, **174**, C55 (1979).
- 13) P. Gelin, *J. Catal.*, **59**, 357 (1979).
- 14) J. G. Goodwin, Jr. and C. Naccache, *Appl. Catal.*, **4**, 145 (1982).
- 15) A. Alich et al., *Inorg. Chem.*, **11**, 2976 (1972).
- 16) 福岡他, 日化誌, 561 (1989).
- 17) M. Ichikawa, "Tailored Metal Catalysis", ed. by Y. Iwasawa, D. Reidel, 1986, p. 183.
- 18) J. Phillips and J. A. Dumesic, *Appl. Catal.*, **9**, 1 (1984).
- 19) R. Pierantozzi et al., *J. Mol. Catal.*, **21**, 189 (1983).
- 20) 辰巳他, 触媒, **28**, 84 (1986).
- 21) T. Tatsumi et al., *Chem. Express*, **1**, 705 (1986).
- 22) J. I. Bruce et al., *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.*, **7**, 427 (1968).
- 23) V. L. Kuznetsov et al., *J. Catal.*, **65**, 374 (1980).
- 24) J. M. Basset et al., *J. Mol. Catal.*, **21**, 95 (1983).
- 25) J. G. Goodwin, Jr. et al., *J. Catal.*, **64**, 482 (1980).
- 26) J. G. Goodwin, Jr. et al., *J. Mol. Catal.*, **14**, 259 (1982).
- 27) T. Tatsumi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 207 (1985).
- 28) G. Henrici-Olive and S. Olive, "Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide", Springer Verlag, 1984.
- 29) T. Tatsumi et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 1301 (1989).
- 30) I. M. Kolesnikov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **45**, 965 (1971).
- 31) H. Arai, *J. Catal.*, **51**, 135 (1978).
- 32) F. Calderazzo and F. L'Eplattenier, *Inorg. Chem.*, **6**, 1220 (1967).
- 33) B. F. G. Johnson et al., *Nature*, **213**, 901 (1967).
- 34) 辰巳他, 日化誌, 481 (1989).
- 35) R. M. Laine et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 252 (1977).
- 36) J. J. Verdonck et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 181 (1979).
- 37) L. S. Costa, *Catal., Rev. Sci. Eng.*, **25**, 325 (1983).
- 38) J. A. Roth and M. Orchin, *J. Organomet. Chem.*, **172**, C27 (1979).
- 39) T. Mizoroki and N. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1628 (1968).
- 40) H. Bahrmann and B. Cornils, "New Synthesis with Carbon Monoxide", ed. by J. Falbe, Springer Verlag, 1980, p. 227.