

C₂-含酸素化合物の直接合成

Direct Synthesis of C₂-Oxygenated Compounds from Syngas

市川 勝*
Masaru Ichikawa

1. C₂-含酸素化合物とC₁化学プロセス¹⁾

有機化学工業で用いるアルコール、アルデヒドや有機酸などの含酸素化合物製品は、通常、石油のナフサ分解で得られるエチレン(C₂⁼), プロピレン(C₃⁼), ブテン(C₄⁼)などの軽質オレフィンを経由して合成される。具体的には、図-1に示されるようにナフサを基点としたオレフィン原料から様々な石化誘導品が系統的につくられており、これら石化誘導品の組立ての上に繊維、プラスチックなどの高分子産業やファイン化学産業が営まれている。ところが、石油資源には限りがあり、急速な需要の増加に伴い、石油やナフサは高価で貴重な化学原料となりつつある。石油由来のオレフィンに代って、他の炭素原料、例えば石炭などから供給されるCO、メタノール(CH₃OH)、ホルムアルデヒド(HCHO)などのC₁原料を用いて、有用な石化誘導品を合成する触媒プロセス(いわゆる“C₁化学”)が近年注目されているのも、こうした背景による。なかでも、プロセス開発の波及性が高く、代替効果の上から期待が大きいものは、ナフサ消費の内訳で中心を占める「エチレン」の誘導品であるC₂-含酸素化合物、すなわちエチレングリコール(EG)、酢酸(及びアセトアルデヒド)、エタノールなどを、C₁原料から合成することにあるかと思われる。

また、合成ガス(石炭などのガス化により大量に生産されるCOとH₂の混合ガス)から、これらC₂-含酸素化合物を直接合成する触媒プロセスに関心ももたれている。すなわち、原料事情の変化に対応した炭素資源の質的制約や変動を受けることなく、原料コストを目安にガス源を選択でき、また過度的にはナフサの節約や原料の多様化の潜在技術として、将来的にはC₂-含酸素化合物製品の“脱石油化”に結びつくことが期待されるためである。

C₁化学プロセスが石油化学法に対して充分な競争力

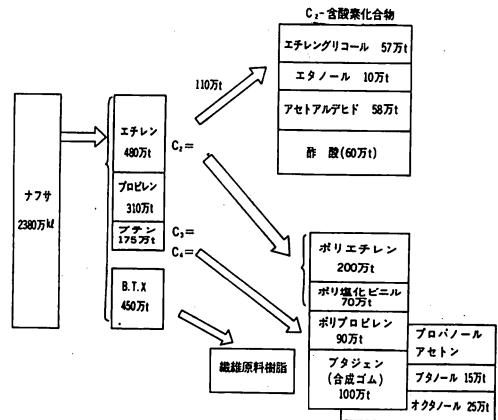


図-1 我が国のオレフィンの消費パターンに占めるC₂-含酸素化合物製品の位置づけ

をもつためには、上述した原料価格や供給体制などの問題も大きいですが、まず、生産効率の高い新規な触媒系の開発が前提となろう。

我が国のエチレン総量約500万tの1割程度を消費している酢酸(アセトアルデヒドを含む)の合成の場合、図-2に示されるように、従来法では、アセチレン

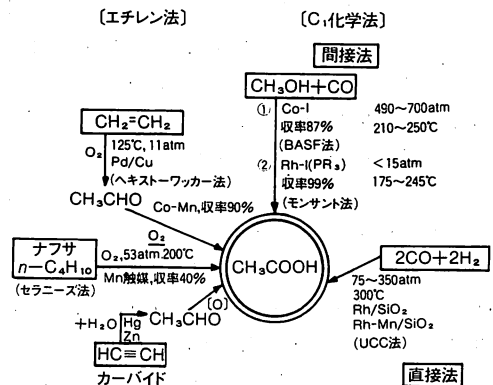


図-2 酢酸合成における石油化学法およびC₁化学法のプロセス図

* (財)相模中央化学研究所 主任研究員

〒242 神奈川県相模原市西大沼4-4-1

表1 すでに工業化されているCOを利用した含酸素化合物の合成プロセスの例

生成物	C ₁ 原料および反応	触媒系	反応条件	プロセス名
酢酸	CH ₃ OH+CO →CH ₃ COOH	Co ₂ (CO) ₈ -I RhCl(CO) ₂ PR ₃ -I	240°C, 500atm 175°C, 15~35atm	(BASF法) (モンサント法)
	高級アルコール RCH=CH ₂ +CO+H ₂ →RCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Co-PR ₃ Rh-I-PR ₃	200°C, 200atm 100°C, 7~25atm	(オキシ法)
シュウ酸	2CO+2ROH+1/2O ₂ COOR → +H ₂ O COOR	Pd/carbon RONO	90°C, 80atm	(宇部興産法)
無水酢酸 ^{a)}	CH ₃ COOCH ₃ +CO →(CH ₃ CO) ₂ O	RhCl ₃ -I-Cr(CO) ₆	175°C, 25atm	(イーストマン-ハルゴン法)

a) 1983年より稼働開始予定.

の水と反応やエチレンの接触酸化で得られるアセトアルデヒドを経由する2段階が主流であった。ところが1970年モンサント社によって、高活性、高選択性のRh錯体触媒を用いるメタノールとCOからの間接法C₁化学プロセスが開発されて、エチレン価格の高騰とも合まり、経済的なプロセスとして完成された。

1980年代の酢酸の製造プラントはこの方法に転換されつつある。これ以外にもC₁原料を用いる含酸素化合物の合成プロセスの幾つかが、既に、工業化されている。(表1参照)さらに、次世代のC₁化学技術として、例えば、COとH₂から直接1段で酢酸、エチレングリコール、エタノールなどのC₂-含酸素化合物を合成する触媒プロセスの研究が、ユニオンカーバイド社(1974~1975)によるRh触媒の発見を端緒にして盛んに行なわれてきている。²⁾ 合成ガスあるいはメタノールといったC₁原料を用いて石化誘導品を合成する触媒プロセスのうち現在検討中のものを図-3に示す。ここで、メタノールやホルムアルデヒドとCO、あるいはCO/H₂とを反応させC₂以上の含酸素化合物を合成する間接法プロセスは、CoやRhの錯体触媒を用いた均一触媒反応として、既に知られており、また基本技術の蓄積が多い。最近の注目すべき技術動向として酢酸誘導体と合成ガスとの反応でビニリデンジアセテートを合成し、これを熱分解して酢酸ビニルを得るC₁化学プロセスが検討されている。エチレン化学工業の代表的な基幹原料である酢酸ビニルでさえ、C₁原料を用いて既存の触媒技術により、原理的には合成されうることを示すよい例である。一方、直接法によるC₂-含酸素化合物の合成は、最も基本の炭素原料を用いる点で、代替効果が高く、基幹誘導品を単一のガス源から生産する触

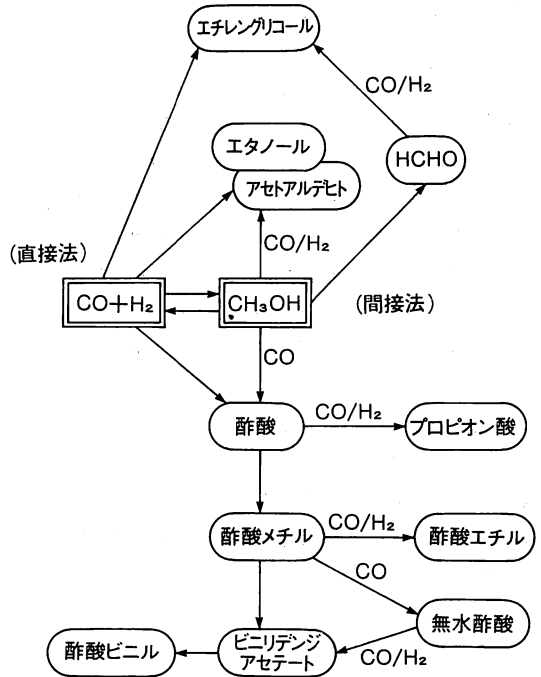


図-3 合成ガス及びメタノールを用いて石化誘導品を合成する触媒プロセス

媒プロセスとして重要であるが、技術的困難度が高く、いまだ触媒探索の段階にある。以下、C₂-含酸素化合物の直接合成の触媒研究の現況に主眼を置き、触媒性能やC₂-含酸素化合物の選択生成に関して触媒化学的な考察を加え、触媒探索の周辺問題に触れてみる。

2. C₂-含酸素化合物の直接合成³⁾

合成ガスを用いた有機化合物の合成は1930年代のフィシャートロプシュ触媒による合成石油の開発に始

まる。Fe, Ru, Co等の金属触媒によるCOとH₂の反応では炭化水素が主成分でありアルコール等の含酸素化合物の生成は~30%程度にすぎず、有用なC₂-含酸素化合物を分離して得ることは工業的には不可能である。最近、FT触媒にアルカリ金属などを加えることによりアルコール選択率を改良し、燃料用アルコール合成の検討が一部行なわれている³⁾。

ところで、COとH₂からC₂-含酸素化合物であるエタノール、酢酸(あるいはアセトアルデヒド)を合成する反応を考えてみると、金属触媒上で進行する炭素結合の成長機構(A), (B), (C), において、炭素鎖成長確率が各重合ステップで同等とする統計結果(Schulz-Flory 分布)では生成物中のC₂-化合物の理論選択率は高々30%である。また、C₂~C₄の生成物を合わせても60%に満たない。このように、C₂-含酸素化合物をCOとH₂から直接的に高選択率で合成すること

表2 各種金属による高圧合成反応の生成物分布

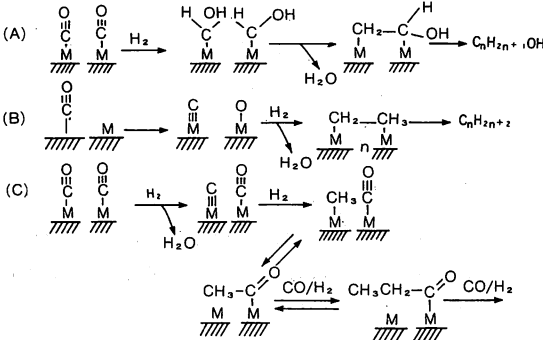
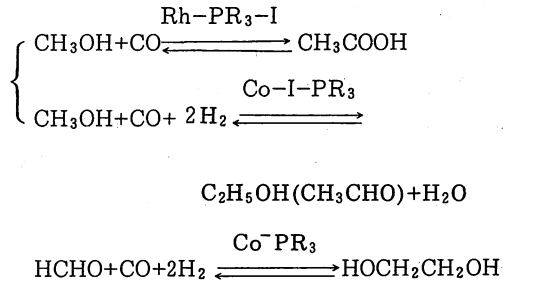
(325°C, 176気圧 CO/H₂=2~1 SV=8000~11000h⁻¹)

触媒 (シリカに相持)	生成物 選択率 (CO基準%)					C ₂ -含酸素化合物 の空時収量 (g/ℓ cat h)
	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOH	CH ₄	
5% Rh ^{II}	0.1	30	38	24	24	304
5% Ru ^{II}	2.8	5.6	7.3	78		8
2.5% Co ^{II}	0.1		3	97		1
5.0% Pd ^{II}	98		1	2		0.3
5.0% Ir ^{III}	70		4	22		2
0.65% Cu ^I	2		0.3	98		0.1

1) U. C. C. 特開昭51-80806 2) J. A. Rabo, A. P. Riech, M. L. Poutina, J. Catal., 53 295 (1978)

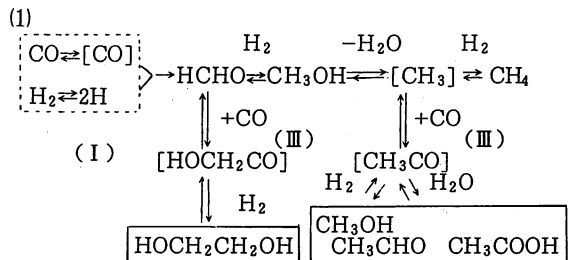
実際に見いだされた²⁾, 表2に各種の金属触媒による高圧反応の結果を示す。C₂-含酸素化合物はRh触媒に特異的である。Rh以外の遷移金属, 例えば, Ru, Co, Feでは炭化水素が, Pd, Pt, Irではメタノールが主として得られ, C₂-含酸素化合物はほとんど得られないか, ごく少量生成されるにすぎない。

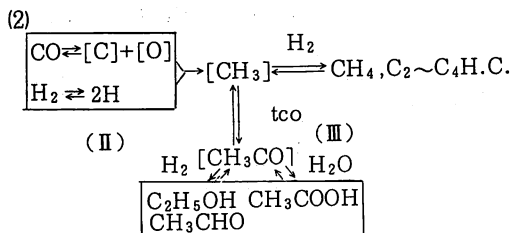
酢酸, エタノール, エチレングリコールなどのC₂-含酸素化合物はいずれも, COとH₂とから別途合成されるCH₃OHやHCHOを用いたカルボニル化反応(ホモロゲーション)で間接的に得られることは古くから知られており, Co, Ni, Rhなどの遷移金属錯体が有効な触媒である。



は極めて困難なことであると思われていた。事実、フィッシャートロプシュ合成触媒によるCO-H₂反応には(A)(B)(C)の炭素鎖成長機構が組合わさって次々と進行するので、広い炭素鎖分布(C₁~C₂₀)を示す様々な生物が得られる。ところで、(C)の成長機構ではカルボニル化反応による炭素—炭素結合の生成が基本であるが、この反応が優位に進行し、しかもC₂-生成物の前駆体である[CH₃CO]が、それより長鎖の前駆体に比べて十分に大きな生成速度をもてば、Schulz-Flory 分布に、代表されるような通常の重合機構にもとづく広巾の炭素鎖分布に従うことなく、C₂-生成物を高選択率で得る触媒プロセスが可能になってくる。

7年程前、Rhの均一錯体溶液中中で高圧のCOとH₂との混合ガスからエチレングリコールが直接合成される⁴⁾一方、Rh金属触媒を用いた気相接触反応ではエタノール、アセトアルデヒドおよび酢酸といったC₂-含酸素化合物が高選択率(60~80%)で得られることが





(ここで[]は触媒により活性化された配位中間体あるいは吸着種を示す。

基本単位(EG合成の場合はヒドロキシチレン[CH₂OH])を直接法では、触媒系の内部でCOとH₂から合成し供給するのに対し間接法では、CH₃OHあるいはHCHOを原料に用いる点にあるわけで、それ以後のC₂-含酸素化合物生成機構は基本的には同じものと考えられている。それゆえ、COとH₂とからC₂-含酸素化合物を高選択率で直接合成するには、(I)、(II)の要素反応と(III)のカルボニル化反応とをバランスよく進行させることが必要である。C₂-含酸素化合物のうちエタノールは水素化能の高い反応条件で、また酢酸は水素化能が低い場合により多く生成されると考えられるが、特に反応ガスのCOとH₂比や反応温度などに対し、表3にみるような異なる傾向がみられる。

一般的にCO濃度が高く、低温域ではメタン生成が顕著に抑制され酢酸生成に有利である。逆にH₂濃度が高く高温域でエタノールが有利になることがRh担持触媒を用いた高压反応で確かめられている⁵⁾。

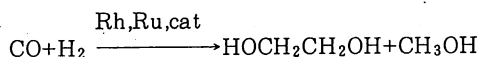
表3 各種C₂-含酸素化合物及びメタンの生成活性に対する反応因子の影響

CO-H ₂ 反応の生成物	生成速度		選択率			
	温度(T°)	圧(P)	CO/H ₂ 比	温度(T°)	圧(P)	CO/H ₂ 比
エタノール	++	++	-	++	+	-
アセトアルデヒド	+	+	0	--	-	+
酢酸	+	+	0	-	-	+
メタン	+++	++	-	+++	++	---

+は反応因子の増大に対し増加
-は反応因子の増大に対し減少の傾向を示す。

エチレングリコールの直接合成は、要素反応(I)と(III)との組立からなる均一錯体触媒反応である。高压(350~3000気圧)のCOとH₂との反応でRh多核カルボニル(クラスター)錯体やRu, Co, Irのカルボニル錯体を触媒にし30~60%の選択率でエチレングリコールが直接合成される。副生物はメタノールと少量のポリオールである。Rh金属触媒による気相反応と異なりメタン等の炭化水素はほとんど生成しない。通常、エ

チレングリコールの生成反応条件ではRhやRuのカルボニル錯体は多核化していることが多く、触媒活性種とクラスター錯体との関連に興味もたれている。エチレングリコールの生成活性や選択率は、アルカリ金属塩、ルイス塩基を添加したり溶媒を選ぶことにより強く影響される。次式に示す幾つかの添加物の組み合わせが好ましい。その理由として、これら添加物は触媒活性種として考えられているカルボニルクラスターアニオン錯体の配位子や対カチオンとして働き、錯体の安定化や活性化に役立っているためである⁵⁾。



$$\left(\begin{array}{c} 350 \sim 3000 \text{気圧} \\ \text{CO}/\text{H}_2 = 1.0 \quad 180 \sim 260^\circ\text{C} \end{array} \right) 30 \sim 60\%$$

添加物：ルイス塩基 $\begin{array}{c} \square \\ \text{N} \\ \text{R} \end{array}$, NR₃, $\begin{array}{c} \square \\ \text{N} \\ \text{H} \end{array}$ 等

カチオン塩 Cs⁺, Mg⁺⁺, NR₄⁺, N⁺(PR₃)₂, P⁺R₄ など

溶媒：THF, テトラグライム, スルホランなど極性溶媒

C₂-含酸素化合物に関連する要素反応(I)メタノール合成 (II)メタン化反応 (III)カルボニル化反応(ヒドロホルミル化反応, メタノール酢酸合成, ホモロゲーション反応)について、これらに活性な触媒系を、(錯体)-(クラスター)-(金属)に分類してまとめてみたのが表4である。大別して、酢酸、エタノールの直接合成(IV)には要素反応(II)及び(III)に有効な金属あるいはクラスター触媒が、エチレングリコール合成(V)は要素反応(I)及び(III)に有効な錯体あるいはクラスター錯体触媒が用いられていることがわかる。同じ金属種でも金属と錯体ではその触媒能は本質的に相異している。例えば典型的な炭化水素合成の金属触媒であるRu, Co, Feの対応するカルボニル錯体は均一溶液系で高压のCOとH₂からメタノールやエタノール、エチレングリコールなどの含酸素化合物を合成する触媒として働き、炭化水素の副生は少ない⁶⁾。C₂-含酸素化合物の合成触媒には反応系や反応条件に応じて様々な金属種の組み合わせ系が用いられているが、それぞれ要素反応に対する触媒特性からみても、表4のごとく、好ましい触媒系にグループ分けができる。

表4 C₂-含酸素化合物合成における要素反応と代表的な触媒系³⁾

触媒反応	触媒系	金属体 (M) _{L_m}	金属クラスター (M) _n L _m	金属 (M) _∞
(I) メタノール合成 CO+2H ₂ →CH ₃ OH		HRh(CO) ₄ , HCo(CO) ₄ HRu(CO) ₄ , HMn(CO) ₅ H ₂ /CO=1,300atm 200°C	[(CH ₃ CN)Cu ₂ Ru ₆ (CO) ₁₆ C] (200atm, 250°C) Rh ₄ (CO) ₁₂ /MgO, CaO [Pt ₃ (CO) ₉] ₂₋₅ NEt ₄ /La ₂ O ₃	Pd, Pt, Ir, Cu/M _x O _y (1-100atm, 200-300°C) M=La, Nd, Y, Mg, Si Cu-ZnO-Cr ₂ O ₃
(II) メタン化及び炭化水素合成 CO+3H ₂ →CH ₄ +H ₂ O (C ₂ -C ₅ H.C.)			Ru ₄ (CO) ₁₂ , Os ₃ (CO) ₁₂ Ir ₄ (CO) ₁₂ (2atm, 150°C) HFe ₃ (CO) ₁₁ /Al ₂ O ₃ Co ₄ (CO) ₁₂ /M _x O _y	Ru, Co, Fe, Ni Ru/Al ₂ O ₃
(III) ヒドロホルミ化反応 CH ₂ =CH ₂ +CO+H ₂ →C ₂ H ₅ CHO+C ₃ H ₇ OH メタノール酢酸合成 CH ₃ OH+CO →CH ₃ COOH ホモロゲーション反応 CH ₃ OH+CO+H ₂ →C ₂ H ₅ OH(CH ₃ CHO) +H ₂ O		HRh(CO) ₂ (PR ₃) ₂ HCo(CO) ₄ -I Ni(CO) ₂ , Fe(CO) ₅ Pt-Sn complex HCo(CO) ₄ -PR ₃ -I (50-200atm, 200°C)	CO ₃ (CO) ₆ (PR ₃) ₃ H ₂ Ru ₄ (CO) ₁₂ , Ru ₄ (CO) ₁₂ Ir ₄ (CO) ₁₂ ²⁹⁾ Rh _{4-x} Co _x (CO) ₁₂ /M _x O _y Rh ₆ (CO) ₁₆ -Zeolite ¹⁴⁾ M[Co ₃ Ru(CO) ₁₁]-I ₂ -PR ₃ M=Na, K, Cs...NR ₄ (200-250°C, 200atm)	(Rh/M _x O _y) —
(IV) C ₂ -含酸素化合物直接合成 2CO+mH ₂ CH ₃ COOH CH ₃ CHO C ₂ H ₅ OH+H ₂ O		HRu(CO) ₄ -NaI (300-1000atm, 300°C)	Rh ₄₋₁₃ (CO) _m /M _x O _y M=La, Zr, Ti, Th, Nb, (1-50atm, 200-275°C)	Rh/SiO ₂ Rh-Fe, Rh-Mn, Rh-W, Rh-MgX ₂ /SiO ₂ 50-300atm, CO/H ₂ =0.5-2.0 200-300°C
(V) エチレングリコール合成 2CO+2H ₂ →HOCH ₂ CH ₂ OH		HRu(CO) ₄ -PR ₃ HCo(CO) ₄ -PR ₃ -MX _m Ru-NaI 1000-3000atm 230°C	[Rh ₁₂ (CO) ₃₆] ₂ M _x [Rh ₁₃ (O) ₂₃ H _{5-x}] ^{x-} m M=K, Cs NR ₄ , N(PR ₃) ₂ (500-3500atm, 240°C)	— (Pd/SiO ₂)

L=CO, PR₃, X等の配位子あるいは固定化担体
(n=2, 3, 4...20)

3. Rh触媒の金属特性

COとH₂からの直接合成にRh触媒がなぜ特異的に有効なのであろうか。とりわけ、酢酸やエタノール等の気相直接合成においてはRhに代替できる高選択性の金属触媒はみだされていない

エタノールや酢酸合成の選択性は主に中間体と考えられるアシル[CH₃CO]をいかに効率よく生成させるかにかかっている。メチル基の供給に必要なCOの解離活性(表面炭化水素種[CH_x]の濃度)やCO挿入活性を幾つかの金属について比較してみよう。(* x=2,3)

COの吸着特性やCO-H₂反応における炭化水素生成、例えばメタン化反応活性は金属の種類により大きく異っており、最近の研究によれば次に示す金属序列が知られている⁷⁾。

i) メタン化比活性(CO+3H₂⇌CH₄+H₂O)

CO/H₂ = 0.5, 1気圧200°C, アルミナ担持の触媒

Ru>Fe>Ni>Co>Rh>>Pd>Pt>Ir

ii) CO解離吸着能(CO⇌[C]+[O])

金属結晶を用いたUPS, オージェ分光分析, 結果

Ti, Mo, W, Fe > Ni, Co > Ru > Rh > Pt, Pd

解離吸着温度: 25°C以下 120°C 130~140°C 300°C以上

CO-H₂反応で炭化水素を優先的に生成するFT触媒金属であるRu, Fe, Co, NiはCOの解離を促進し、金属表面は炭化水素吸着種で覆われている。これに対し、Pt, Pd, Ir上では300°C近い高温でもCOは解離されず、メタンの代りに水素化反応でメタノールが高選択率で生成される。問題のRhはCO解離活性や金属上の表面炭化水素種[CH_x]の濃度においても金属序列の丁度中間に位置しており、解離-非解離両面のCO活性化を行うことができる。またCO解離温度が130~200°Cといった適度な範囲にあり、さらに、メタン活性がCO/H₂比、ガス圧などの反応因子により制御されること、後で述べるようにRh金属を分散担持する担体の種類や他金属塩の添加などによってそのCO解離活性が強く影響される点などC₂-含酸素化合物生成に好ましいメチル基供給能をもっている。

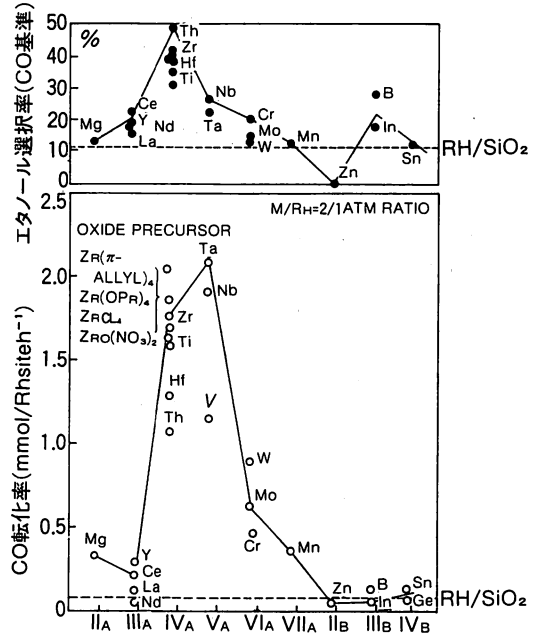
カルボニル化反応活性に関しては、例えばヒドロホルミル化反応 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2+\text{CO}+\text{H}_2\rightarrow\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) メタノール-酢酸合成 ($\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}\rightarrow\text{CH}_3\text{COOH}$) などCO挿入過程を含む合成反応に対してRh錯体はCo, Ni, Fe, Ir, Pdなどの他金属錯体に比べて格段に高活性、高選択性を示すことが知られている。また高分散担持のRh金属触媒においてもかなりのカルボニル化反応活性を示す点でもRhは特異的である。

Rh金属触媒上ではC₂-含酸素化合物合成に必要な要素反応であるCO解離活性(CH₃などの炭化水素種の供給)とCO挿入によるアシル中間体の生成とが適度のバランスで触媒されており、このことが高選択性の要因となっていると思われる。他の金属触媒ではいずれか一方の触媒機能を欠いているか、あるいは著しく低活性であるため、炭化水素合成やメタノール合成が優位になり、C₂-含酸素化合物はごく少量しか生成されない。

エチレングリコール合成に対しては触媒系が均一錯体であること、要素反応としてCOの非解離水素化とカルボニル化反応の組立てにあるので、表4に示されているように、Rh以外にもRu, Co, Irなどのカルボニル錯体触媒が有効であることがわかっている。Rhカルボニル錯体はメタノール酢酸合成におけるようなカルボニル化反応に対しては特異的に高活性、高選択性を示すが、水素化反応活性が低く、COの水素化によるメタノールやホルミル中間体の生成に対しては低活性である。この点においては、むしろ、Ru, やCoのカルボニル錯体が有効であり、最近、液相高圧CO-H₂反応でのエチレングリコール、エタノール、酢酸などのC₂-含酸素化合物の直接合成に対してRuやCoカルボニル錯体が高い活性と選択性を示すことが報告され関心をひいている⁶⁾。均一錯体でのC₂-含酸素化合物の合成に関しては、Rhの特異的な金属特性はみいだされない。

4. 担体及び添加金属の効果

Rh金属触媒に他の金属塩を添加したり、Rhを分散担持している金属酸化物担体を変えるとCO-H₂反応におけるC₂-含酸素化合物の生成活性や選択率が驚くほど変化する。好ましい組合わせの助触媒金属や担体を選ぶことによりC₂-含酸素化合物生成の触媒性能が飛躍的に改良されている。例えばRhと他の金属塩(MX_n)との2元素Rh担持触媒の常圧CO-H₂反応でのエタノール生成活性と選択率を図-4に比較して示す⁸⁾。エタノールを主成分とするC₂-含酸素化合物の合性活



(M)塩の助触媒効果 CO/H₂/He=1/2/1, 1気圧, 200°C (Rh4.8wt% M/Rh 原子比≒0.5) 添加金属塩は塩化物、硝酸塩などが用いられた。

図-4 Rh-M/SiO₂触媒上での常圧CO-H₂反応におけるCO転化活性及びエタノール選択率に対する金属塩の添加効果

性はZr, Ti, Th, Nbなどの添加により顕著に増大することがわかる。これら金属の酸化物を担体に用いても同様な助触媒効果を得られている⁹⁾。Rh触媒に対するZr, Ti, Th, Vなどの酸化物成分による特異な添加効果を整理してみると 1) CO解離吸着能の増大(表面炭化水素濃度の増大) 2) CO挿入活性増大 3) アシル中間体の水素化能の増大にあると考えられており、これらの助触媒効果はいずれもこれら金属成分が高酸化状態で安定していること(表5における金属酸化物の標準生成熱が特異的に大きい値を示す)と関連があると思われる⁸⁾。

表5 各種金属酸化物の標準生成熱

単位 kcal/msl(O原子当り)

TiO ₂	VO ₂	CrO ₂	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	CoO
-112	-93.9	-69.7	-62.0	-64.9	(-56.9)
ZrO ₂	NbO ₂	MoO ₂		RuO ₂	RhO
-130	-94.5	-66.5		-27.3	-19.5
ThO ₂	UO ₂			OsO ₂	IrO ₂
-143	-125			-35.2	-18.3

表6 Ph担持触媒によるCO-H₂反応活性に及ぼす添加金属の影響

触媒組成 (wt %)	撰 択 率 (炭素効率) * ¹					空時収量 * ² (g/l cat h)
	CH ₄ (H.C.)	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CHO	CH ₃ COOH	
Rh (2.5)	55.4%	0.3%	17.0%	14.6%	11.5%	72
Rh-Fe (2.5)(0.68)	40	29	28	43.0 0.68	0.84	56
Rh-Mn (2.5)(0.1)	44.5	tr	11.4	29.5 26.2	17.1	576
Rh-Na (2.5)(0.40)	17	tr	20.1	54.7 36.5	25.8	20
Rh-Mn-Na (2.5)(0.1)(0.4) * ³	22	tr	5.7	84.4 38.3	31.6	235
				75.6		

CO/H₂ = 1.0 反応圧力 67-70kg/cm² SV ≒ 6000 h⁻¹ 触媒 30 g (75ml) 300°C*¹ $iCi / \sum iCi \times 100(\%)$ i: 生成物中の炭素原子数*² C₂-含酸素化合物のSTY*³ 167 kg/cm² 反応圧

一方, Rh触媒に対するMn, Naの添加効果は表6に示されるように相乗的に触媒性能の向上に働いている¹⁰⁾。すなわち, Mnの添加効果はRh触媒のC₂-含酸素化合物合成の選択性を変えずに生成収量をほぼ1桁増大させており, Na添加ではメタンの副性が抑えられてC₂-含酸素化合物の生成選択率は76%に改善されるが活性が低下する。Rh-Mn-Naとの3元系触媒では選択率, 活性いづれも顕著な向上がみとめられた⁸⁾。一般的にアルカリやアルカリ土類金属塩の添加によりRh触媒の水素化能が低下し, C₂-含酸素化合物の内訳は酢酸とアセトアルデヒドが主成分である。他方, Fe添加のRh触媒では, 酢酸やアルデヒドの生成は著しく抑制され, エタノールがC₂-含酸素化合物の主成分に変わり, またメタノールの生成が増大する。こうした助触媒金属成分の働きと関連して, Rh金属と添加物との化学的相互作用や構造について検討が加えられつつある。

5. おわりに

このように異種金属の添加や担体の違いによるRh触媒への影響は極めて変化に富みかつデリケートである。それだけに好ましい組合せの多元素Rh触媒の探索によって高活性で, 目的のC₂-含酸素化合物をさらに高選択率で合成する新触媒系が今後みつげだされる可能性は大きい。気相直接法によるC₂-含酸素化合物合成の研究は大勢この方向で進んでいると思われる。メタンの副生を極力抑制(10%以下)し, C₂-含酸素化合物の総炭素効率を向上させ, さらに, 酢酸, エタノール, あるいはアセトアルデヒドを選択的に合成する

触媒系に仕上げる努力が引続き行なわれよう。触媒改良とともに今後の検討が望まれることとしては反応因子としての圧力, CO/H₂比, 反応温度の影響に関する問題, さらに触媒寿命など, 実用化触媒のための検討が山積されている現状である。なお本稿では非Rh系触媒によるC₂-含酸素化合物合成についての紹介は紙面の都合で省略したが, 今のところ選択性, 活性いづれについても満足な触媒系は見いだされていない。しかし, Rhが資源的にも価格的にも極めて制約をもつ触媒金属であることを考え合わせ, 非Rh系触媒の探索研究の輪が広がることを期待したい。

参 考 文 献

- 1) 市川 勝; 化学総説, 36巻「新時代の基幹有機化学工業」92頁(1982)学会出版センター
- 2) U. C. C. 特開昭 51-80806, 52-14706
- 3) 市川 勝; 触媒 24(3) 212(1982)
- 4) U. C. C. 特開昭 48-68509
R. L. Pruett. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1977, 239
- 5) J. L. Vidal, W. E. Walker, Inorg. Chem., 19 896(1980)
- 6) A. Deluzarche, Erdol and Kohle, 32, 313(1979)
W. Keim, M. Berger, J. Schlupp, J. Catal., 61, 359(1980) TEXACO, 特開昭 55-104217
- 7) M. A. Vannice, J. Catal., 37, 449, 462(1975)
I. Toyoshima, G. A. Somorjai, Catal. Rev., 19, 105(1979)
- 8) 田中和明, 関沢和彦, 鹿倉光一, 市川 勝; 触媒 23, 96(1981) M. Ichikawa, K. Sekizawa, K. Shikakura, M. Kawai, J. Mol. Catal., 11, 167(1981)
- 9) M. Ichikawa, CHEMTECH, 674(1982)
- 10) U. C. C. 特開昭 56-8333