報 文

化学混合ルテニウム触媒の性質

丹羽 修一・水上富士夫

化学技術研究所(〒305 つくば市東1-1)

Properties of Ruthenium Catalyst Prepared by a Chemical Mixing Procedure

Shu-ichi NIWA and Fujio MIZUKAMI

* National Chemical Laboratory for Industry (1-1 Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 〒305)

Three types of catalysts, (A) chemically mixed catalyst activated in hydrogen after calcination, (B) chemically mixed catalyst activated in hydrogen without calcination, and (C) impregnated catalyst activated in hydrogen without calcination, were prepared. Their properties were investigated and compared, so as to elucidate the reasons why type (B) catalyst is the most effective for the formation of cyclohexene in the partial hydrogenation of benzene.

Measurements of TGA, FT-IR, XRD, EM, hydrogen and carbon monoxide adsorptions indicated differences among the three types of the ruthenium catalysts: (1) type (B) catalyst contains diols used in its preparation, (2) active components (Ru, Cu) in the type (B) catalyst are highly dispersed compared with the other two catalysts, (3) the hydrogen absorption capacity of type (B) catalyst is much lower than its carbon monoxide absorption capacity, and (4) the carbon monoxide absorption capacity of type (C) catalyst is essentially the same as its hydrogen absorption capacity.

From these findings, the diols remaining in type (B) catalyst following activation are considered to help prevent active components from aggregating by linking them to a support (Si) as a bridging ligand and to depress the formation of cyclohexane by reducing the hydrogen absorption capacity of ruthenium through coordination of the hydroxy groups. Type (B) catalyst is thus concluded to give high activity and cyclohexene yield in the partial hydrogenation of benzene.

1 緒 言

ルテニウムを主触媒とするベンゼンの部分水素化反応では、含浸法や化学混合法など、触媒の調製法にかかわらず、反応圧、反応温度あるいは水溶媒などシクロヘキセンを高収率で合成するための最適反応条件は極めて類似している^{1)~9)}。しかし触媒の基本的な性質には調製方法によって大きな差異が認められる。すなわち、含浸法により調製した触媒でシクロヘキセンを収率良く合成するには、硫酸コバルトあるいはアルカリなどの添加物を併用する事が必須である^{1)~6)}。それに対し、化学混合法で調製し焼成せずに還元活性化した触媒では高いシクロヘキセン収率が添加物を併用すること無しに得られ^{7)~9)}、また、いかなる添加物も収率向上に効果を示さない⁹⁾。さらに化学混合法触媒を焼成した後に還元活性化した場合ではこの特徴が失われ、含浸法触媒と同様に添加物を必要とする触媒となる⁹⁾。化学混合法では触

媒調製時に多座配位能を持つ有機物を溶媒に用いることが特徴であり、調製過程ではこの有機物の一部が触媒乾燥ゲル中に取り込まれていることが確認されている。したがって、焼成を経ず活性化された触媒では還元活性化の処理後においても有機物の一部が触媒中に残存して、ルテニウムの性質をシクロヘキセン生成に有利にするように変えているとも考えられる。本研究では、還元活性化後の化学混合法ルテニウム触媒に関して、残存有機物の有無をはじめ、その性質を機器分析及び吸着実験から調べたので報告する。

2 実 験

2・1 触媒調製法と分析用試料の調製

すべての試薬は市販の特級品を用いた。

触媒調製法は Fig.-1 に示す手順で行った。この手順中の各段階でのゲルを分析試料とした。すなわち、活性化処理以前の乾燥ゲル、及び、乾燥ゲルを 400℃ で 2 h の

Fig.-1 Preparation and activation processes of the ruthenium catalysts by a chemical mixing procedure.

焼成処理した焼成ゲル、さらに、この焼成ゲルを 400°C で 8 h の還元処理した触媒 (A)、また同じ温度条件下で焼成を経ずに乾燥ゲルを直接還元処理した触媒 (B) を各測定に用いた。

2・2 分析と測定

触媒の分析は、調製の各段階で得られた試料に応じて、熱分析 (TGA) (理学電機製 TG-DTA 及び島津製作所製 DT-30)、粉末 X 線回折 (Philips 社製 PW-1700)、FT-IR (日本バイオラッド社製 FTS-60)、GC-MS (島津製作所製 GC-MS 1000)、ESCA (島津製作所製 ASIX 1000) 及び、電子顕微鏡 (日立製作所製 H-800) を用いて行った。すなわち、熱分析では、 α - Al_2O_3 を標準試料に用い、触媒の乾燥ゲルと焼成ゲルについて、既報⁷⁾において得られた化学混合触媒の最適活性化条件と全く同じ条件下で熱重量変化を調べた。粉末 X 線回折は Cu K α 線により回折角度 $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ の範囲にわたって乾燥ゲル、焼成ゲル、及び触媒 (A)、(B) について測定した。FT-IR、ESCA 及び電子顕微鏡による測定は、還元処理した触媒 (A)、(B) について室温で行った。GCMS では、触媒 (B) を水素気流中 400~800°C で加熱処理した時に流出してきたものを分析した。

また、水素及び一酸化炭素の吸着特性は常法¹⁰⁾に従って、触媒 (A)、(B) 及び含浸法で調製した触媒について調べた。

2・3 反 応

反応には内容積 500 mL のオートクレープを用い、反応中の圧力は圧力調整器により一定とした。反応器より適宜反応液を抽出し、ガスクロマトグラフィーにより反応の経時変化を追跡した。その時得られたシクロヘキセン収率の最大値を比較することで触媒性能の評価を行った。反応生成物の分析には、島津製作所製 GC 4 CMPF 型ガスクロマトグラフを用い、PEG 20 M、4 m カラムで行った。

Fig.-2 TG analysis patterns of the calcined (1), (2) and uncalcined (3), (4) ruthenium catalysts prepared using ethylene glycol (1), (3) and 1, 2-cyclohexanediol (2), (4) as solvents by a chemical mixing procedure. (5) : Temperature

3 結 果

残存有機物の確認及び触媒物性についての検討は、以下の各種の機器を用いて行った。

3・1 熱重量分析

Fig.-2 にエチレングリコール及び 1, 2-シクロヘキサジオールを溶媒に用いて調製した乾燥ゲルと焼成ゲルの水素気流中での TGA 分析の結果を示す。図中の (1) 及び (2) は焼成ゲルのものであり、(3)、(4) は未焼成の乾燥ゲルのものである。4 つの熱分析はすべて 6 L/h の水素流通下で折れ線 (5) に示すように 1 h で 400°C まで昇温し、その温度に 8 h 保持し、その後 800°C まで 1 h かけて昇温し行った。(1) 及び (2) では重量減少は室温から 100°C にかけて観測されるのみである。この減少は焼成後室温まで冷却し放置している間に吸収された水分に起因する。乾燥ゲル (3)、(4) では、エチレングリコール及びシクロヘキサジオールから調製されたいずれの触媒においても、50°C 付近から 230°C 付近

にかけて大きな重量減少が観察される。これは触媒調製に用いた各種ジオールや水の沸点と対応しており、また、乾燥ゲル中には調製時に使用した溶媒や水が含まれていることがすでに確かめられている⁷⁾ことから、それらの蒸発や脱離によると帰属できる。その後、400℃で8 hの保持中には重量変化はないが、再び昇温を開始すると560~620℃付近に明かな重量減少が認められた。この減少は焼成を行ったゲルでは観測されないの、可燃性物質、すなわち、有機物に起因すると考えられる。したがって、焼成を経ないで還元活性化された触媒中には有機物が残存しているものと結論できよう。

3.2 X線分析

エチレングリコール及び1, 2-シクロヘキサジオールを用いて調製した乾燥ゲル、焼成ゲル、触媒 (A), (B) などすべての試料についてX線回折分析を行ったが、いずれの場合もルテニウムあるいは銅に帰属する回折線を認めることはできず、酸化物であるRuO₂, Cu₂O, CuOなどの回折線も無かった。しかしながら、乾燥ゲルの回折パターンでは回折角(2θ)10度以下の低角側に不規則なベースラインの上昇が認められた。活性化後の触媒 (A), (B) あるいは焼成ゲルではこの様なベースラインの上昇がないことから、このベースラインの上昇は活性化処理以前の乾燥ゲル中に捕えられた有機物の影響によるものと考えられる。

3.3 FT-IR測定

エチレングリコールを用いて調製した乾燥ゲルを、焼成後還元した触媒 (A) 及び直接還元した触媒 (B) の2

Fig.-3 FT-IR Spectra of the activated catalysts (A) and (B)

種類を試料とした。それぞれのFT-IR測定結果をFig.-3に示す。

触媒 (A) では有機物に帰属する吸収ピークが認められないが、還元処理のみの触媒 (B) では3 000 cm⁻¹ 付近にCH結合に由来する確かなピークが観測できた。従って、これは焼成を経ないで還元活性化処理した触媒中には有機物が存在することを意味しており、触媒 (A) ではその焼成過程においてゲル中に残存しているジオール類が燃焼により完全に消失したためにこのような結果となったと考えられる。1, 2-シクロヘキサジオールを用いて調製した触媒においても同様な結果を得ている。

さらに、念のため塩化ルテニウムとシリカゲルから水溶液中で含浸法により調製した2 wt% ルテニウム-シリカ触媒についても測定したが、3 000 cm⁻¹ 付近にかなる吸収も見られず、触媒 (B) の同領域の吸収はOHなどCH以外に基づくものでないことが確実である。

3.4 GC-MS分析

触媒 (B) のTGAにおける高温部(560℃付近)の重量減少が何に起因するかを調べるために、1, 2-シクロヘキサジオールを使って調製した乾燥ゲルを水素流通下400℃で8 h加熱した後、その温度から800℃までの昇温過程で得られる流出物を液体窒素でトラップし分析した。Fig.-4はこの流出物のガスクロマトグラムである。主要な成分は1, 2-シクロヘキサジオール、シクロヘキセン、シクロヘキセンオキシド、シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどであった。いずれも、触媒調製時に用いた溶媒1, 2-シクロヘキサジオールその

(1), Cyclohexene (2), Cyclohexene oxide (3), Cyclohexanone (4), Cyclohexanol (5) and (6), A mixture of *cis*- and *trans*-1,2-cyclohexanediol

Fig.-4 Gas chromatogram of the effluent flowed out from the dry gel prepared in 1,2-cyclohexanediol in hydrogen stream during 400~800℃

もの及びその熱分解生成物に起因するものである。したがって、触媒調製に用いた溶媒が触媒 (B) 中ではジオールあるいはそれに近い形で残っているものと考えられる。

3.5 ESCA 測定と電子顕微鏡観察

触媒中に残存している有機物によってルテニウムの電荷が影響されているかどうかを調べるために、焼成を経ないで 400°C, 8 h の還元処理を施した触媒 (B) の ESCA 測定を行った。この際の試料としては反応成績が最も良かった 1 wt% Ru-0.1 wt% Cu-SiO₂ を使った。しかしながら、ルテニウムの含量が少ないためか信頼できるデータが得られず、残存有機物がルテニウムの電荷移動に関与しているかどうかの具体的な証拠を得ることはできなかった。続いて、触媒 (A), (B) についての電子顕微鏡による観察を行った。最も効果的な活性化処理である 400°C, 8 h の還元が施された触媒 (B) では、倍率 5 万倍においてルテニウムや銅の粒子を見いだすことができなかった (Table-1, Run No.4)。そこで金属粒子の確認をするために、処理温度を上昇させ、より高温の 500, 600, 700, 800°C とし、それぞれに 4, 6, 8 h の還元を施した試料を作り観察をしたところ、800°C, 6 h 以上で処理したものだけに粒子が観測された (Table-1, Run No. 9, 10, 写真は 800°C, 8 h 処理を施したもの)。また、焼成を経る触媒 (A) (Table-1 Run No.1, 2, 3)

ではいずれも 100 Å 以上の粒子が観測された。この様にルテニウムの粒子が観測された触媒、すなわち、焼成処理を経た触媒あるいは極端に厳しい条件で還元処理した触媒はすべてシクロヘキセン生成能も水素化活性も低いのであった。

3.6 水素及び一酸化炭素の吸着特性

エチレングリコールを用いて調製した触媒 (A), (B) 及び含浸法によるルテニウム触媒について、それらの水素と一酸化炭素の吸着特性を調べた結果を Table-2 に示す。

これより、含浸法で調製した触媒は、いずれのルテニウムの担持量においても、水素及び一酸化炭素の吸着量が化学混合法によって調製された触媒より大きいことがわかる。また、含浸法触媒どうしの間では水素及び一酸化炭素ともにルテニウム担持量が増加するに連れて、吸着量の減少が認められ、かつ、水素と一酸化炭素の吸着量が大きかにはほぼ等量に近い。一方、化学混合法触媒では、ルテニウム担持量が増加しても水素吸着量に変化は認められず、吸着量も約 0.06 と非常に低いものであった。一酸化炭素吸着では、一見、ルテニウム担持量の増加に連れて、吸着量が減少しているような傾向が見られるが、その減少の度合いは含浸法触媒ほど明確ではない。しかし、水素吸着と比較すると一酸化炭素吸着の方がはるかに大きい吸着量であることがわかる。

Table-1 Properties of 1 wt%-0.1 wt%Cu-SiO₂ catalysts^{a)} prepared by various procedures.

Run	Sample preparations	Calcination conditions ^{b)}	Reduction conditions	Additive	Particle ^{c)} size (Å)	Max. yield (%) cyclohexene	React. time ^{d)} (min)
1	Chem. mixed procedure	400°C 2 h	400°C 8 h	—	140	1.2	240
2		400°C 2 h	400°C 8 h	CoSO ₄	140	4.8	400
3		600°C 2 h	400°C 8 h	—	250<	trace	480
4	Chem. mixed procedure	—	400°C 8 h	—	—	29.2	24
5		—	600°C 4 h	—	—	26.3	23
6		—	600°C 6 h	—	—	26.1	23
7		—	600°C 8 h	—	—	20.0	22
8		—	800°C 4 h	—	—	16.2	42
9		—	800°C 6 h	—	50>	12.3	75
10		—	800°C 8 h	—	50	7.2	160
11	Impregn.	—	200°C 2 h	—	40	5.5	25
12		—	100°C 2 h	CoSO ₄	30	28.2	360
13		—	200°C 2 h	CoSO ₄	40	28.9	300
14		—	300°C 2 h	CoSO ₄	60<	26.3	220

a) Ethylene glycol was used as a chemical mixing solvent.

All catalysts were reduced in a hydrogen stream of 6 L/h at 400°C for 8 h.

Reaction conditions : benzene 160 mL, H₂O 100 mL, catalyst 2 g. H₂ press. 70 kg/cm², 180°C.

b) Calcination was carried out in air stream of 10 L/h.

c) Metal particles were measured by an electron microscope

d) End point of H₂ uptake.

Table-2 H₂ and CO adsorptions on the ruthenium catalysts prepared by various procedures.

Run No.	Catalyst name	Preparation procedure	H ₂ Adsorption mol/g atom	CO Adsorption mol/g atom	Cyclohexene max. yield (%)	React. time (min)
1	1 wt% Ru-SiO ₂ (EG)	Chem. mix (Cat. B)	0.06	0.17	26.0	21
2	1 wt% Ru-SiO ₂ (EG)	+Calcination (Cat. B)	0.13	0.11	1.1	300
3	1 wt% Ru-SiO ₂	Impregn.	0.23	0.27	5.4	260
4	3 wt% Ru-SiO ₂ (EG)	Chem. mix (Cat. B)	0.06	0.11	25.4	26
5	3 wt% Ru-SiO ₂	Impregn.	0.20	0.17	3.3	150
6	5 wt% Ru-SiO ₂ (EG)	Chem. mix (Cat. B)	0.07	0.10	24.2	24
7	5 wt% Ru-SiO ₂	Impregn.	0.18	0.16	3.6	120

All samples were treated H stream, 400°C, 8 h.

EG : Ethylene glycol was used as a chemical mixing solvent.

4 考 察

化学混合法触媒では乾燥ゲルを直接水素還元して用いると優れた触媒性能を発揮する。このとき、触媒中には調製に用いた有機物が残存していることが、前述の測定において確認された。そこで、この残存有機物が、触媒性能にどの様に影響しているのかについて考察した。

4・1 有機物による触媒金属の分散作用

800°C で 6 h の条件よりも温和な条件で、乾燥ゲルから直接水素還元処理で得られた触媒では、ルテニウム粒子を電子顕微鏡で観測することができなかった。しかし、800°C, 8 h 処理するとルテニウム粒子が観測された。このことから 800°C, 6 h 以下の温和な処理では、ルテニウムは触媒中で非常に高度に分散していると解釈できる。この高分散化の原因として残存有機物が考えられる。すなわち、化学混合法では調製溶媒に強い配位能を持つジオール類を使用する。これらのジオール類は TGA と GC-MS 分析からわかるように、焼成を伴わない還元活性化処理 (400°C, 8 h) 後においても、触媒中にはぼそのままの形で残っている。この残存した有機物は担体金属 (Si) と活性金属 (Ru, Cu など) の間で橋かけ配位子となって、活性金属を繋ぎ止め、それらの凝集を妨げ、高分散化する役割をしていると考えられる。そのために化学混合法の触媒 (B) では活性点の数が多く、反応速度が速いと考えられる。

4・2 残存有機物による修飾効果

吸着特性の測定から、含浸法触媒では一酸化炭素吸着と水素吸着とで、その吸着量に大きな差がないが、化学混合法触媒では、2 種のガスの間に大きな差があることが判明した。このことは、化学混合法触媒の残存有機物のもう 1 つの効果について次のような解釈を可能とする。すなわち、残存有機物 (ジオール)、水素及び一酸化炭素のルテニウムに対する吸着力あるいは配位力について、錯体の安定性^{11), 12)} を参考に、一酸化炭素が最大で、次いでジオールであり最も弱いのが水素であるとす

ると、一酸化炭素はジオールを押し退けて吸着することが可能であるのに対して、水素では吸着能が低いために、ジオールと交換して吸着する程度は非常に低いと考えられる。したがって、ジオールを基準にしての一酸化炭素と水素の吸着力あるいは配位力の差が、これら 2 つの吸着量の差となって現れたものと考えられる。また、ジオールのヒドロキシル基がルテニウムに配位していたとすると、必ずしも ESCA では明確ではなかったが酸素の電気陰性度からルテニウムは幾分 δ⁺ 性を帯びているとも考えられる。ルテニウムがこの様な状態にあれば、配位力の弱い水素分子はよりルテニウムに吸着しにくくなることが考えられる。

4・3 ベンゼンの部分水素化反応特性の比較

Table-1 には有機物の残存が確認された触媒 (B) と、焼成を経た残存有機物のない触媒 (A) 及び、含浸法による触媒のシクロヘキセン生成能の比較も示してある。400°C で 2 h 焼成した触媒 (A) ではベンゼンの水素化活性が低く、また、シクロヘキセン収率も低いが、この触媒を用いる反応系中に硫酸コバルトを添加すると、収率が、1.2 から 4.8% へと著しく向上することがわかった。これは焼成処理がルテニウム粒子の凝集をまねき、そのために反応速度を低下させると同時に、触媒から有機物を奪い、触媒の性質を含浸法触媒の性質に近づけたために、硫酸コバルトなど添加物が有効に作用したものと考えられる。一方、(B) 触媒では、反応速度は他の含浸法触媒あるいは触媒 (A) より 10 倍以上速く、しかも反応系中にいかなる添加物をも添加すること無しに高いシクロヘキセン収率が得られた。この速い反応速度は触媒中に残存する有機物がルテニウム金属を高分散化し、反応基質であるベンゼンの活性化に寄与するルテニウム金属上の活性点を増加させるためと解釈できる。一方、高いシクロヘキセン収率については、ベンゼンが一酸化炭素と同様にジオールよりもルテニウムに対して強く吸着や配位ができるということによって、容易に説明される。ジオールはベンゼンの吸着を妨げることなく、

水素の吸着のみを抑制するので、ルテニウム上の水素量はベンゼンの完全水素化に必ずしも充分でない状態となり、その結果として水素化反応の中間生成物であるシクロヘキセンの生成が高まる。このため次の反応式における k_1/k_2 比が他の触媒に比べ相対的に大きくなり、しかも生じたシクロヘキセンがベンゼンほど吸着力が強くないのでルテニウム上からジオールにより追い出されやすい。すなわち、ルテニウムの高分散化によりベンゼンの活性化に寄与する活性点は増加し、これに伴い高い反応速度を示すが、個々の活性点では水素の吸着量の不足から完全水素化が抑制される。このために高いシクロヘキセン収率が得られるものと考えられる。

また、含浸法触媒や触媒 (A) において硫酸コバルトの添加により反応速度が著しく低下するにもかかわらずシクロヘキセン収率が向上する現象は、それらの添加物が本研究の触媒中の有機物と同様にルテニウムに作用しているためと考えられる。

5 結 言

化学混合法では、調製時に使用する配位能が高い有機溶媒は、焼成を行わないと触媒中に残りやすい。残存有機物は触媒中のルテニウムや銅などの活性金属の高分散化に寄与すると同時に、その水素吸収能力を弱める。これらの結果として、化学混合法で調製され焼成を経るこ

となく比較的温和な条件で還元活性化された触媒は、高い活性とシクロヘキセン生成能を示す。

[平成元年 (1989) 8 月 31 日受理]

文 献

- 1) M.M. Johnson, J.P. Nowack, *J. Catal.*, **38**, 518 (1975)
- 2) C.U.I. Odenbrand, S.T. Lundin, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **30**, 677 (1980); **31**, 660 (1981)
- 3) 相沢秀行, 黒田明生, 公開特許, 昭 53-46,938, 53-46,939
- 4) 安原 裕, 西野賢貴, 相沢秀行, 黒田明生, 公開特許, 昭 53-63,350
- 5) 三井 修, 福岡洋平, 公開特許, 昭 57-130,926
- 6) 三井 修, 福岡洋平, 公開特許, 昭 59 184,138 ; 59-186,932
- 7) S. Niwa, F. Mizukami, M. Kuno, K. Takeshita, K. Nakamura, T. Tuchiya, K. Shimizu, J. Imamura, *J. Mol. Cat.*, **34**, 247 (1986)
- 8) S. Niwa, F. Mizukami, S. Isoyama, T. Tuchiya, K. Shimizu, S. Imai, J. Imamura, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **36**, 236 (1986)
- 9) 丹羽修一, 水上富士夫, 今村寿一, 板橋国夫, 石油誌, **32**, 145 (1989)
- 10) 触媒学会編 “触媒工学講座” 地人書館 (1965) Vol. 4, p. 50
- 11) L.E. Orgel, “An Introduction to Transition-Metal Chemistry Ligand-Field Theory”, Methuen & Co. LTD, London (1966)
- 12) Bjerrum, Jannik comp. “Stability Constants of Metal-ion Complexes Solubility Products of Inorganic Substances” pt.1 (1957) and pt.2 (1958)

書 評

生物化学実験法 24

植物脂質代謝実験法

山田晃弘編著

A 5 判 234 ページ

定 価 2,880 円

学会出版センター発行

本書は一連の生物化学実験シリーズの一環として編集、出版されたものである。本シリーズの特徴は、実験法について適用性、長所、短所、鋭敏さ、特異性、原理を中心に書いてあることで、実際に実験する立場に立って編集されていて、実験者にとっては大変有用なシリーズである。

本書のもう一つの特徴は、植物脂質の実験法に焦点をあてていることである。多くの脂質に関する実験書が主として動物や微生物のそれを対象にしているのに対し、本書は植物の脂質を対象にしている点、貴重な実験書といえる。20 年くらい前までは、植物の脂質生化学は、動物、微生物におけるこの分野の追従であり、その構造、機能及び代謝の面で動物や微生物と共通するであろうと考えられていた。しかし、植物に特異な脂質として、ガラクトース及び硫黄を含む糖脂質とグリセロールを含むリン脂質（ホスファチジルグリセロール）が登場し、植物の緑色組織に由来することが明らかにされた。その後これら植物脂質が葉緑体の構成成分であり、葉緑体膜が他の生体膜には見られないユニークな膜であることが明らかになっている。さらに葉緑体は光合成の場であり、脂肪酸合成、カロテノイドの合成などの役割も明らかになり、構成成分としての脂質及びその代謝についても動物や微生物のそれとは異なった独自のものが存在する。このような観点から植物脂質の取り扱いについてまとめられたのが本書であって、植物脂質研究者に役立つと思われる。

(菊川清見)