

## [Regular Paper]

## Transformations of Gaseous Methanol over Supported and Unsupported Ruthenium Containing Polyoxomolybdate Catalysts

Tomohiro OONAKA, Kenta TAKENOUCI, Keiji HASHIMOTO, Hiroshi KOMINAMI\*, Yoshiya KERA, and Yoshio MATSUBARA

Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Kinki University,  
3-4-1 Kowakae, Higashiosaka, Osaka 577-8502, JAPAN

(Received January 23, 2006)

Catalytic features of supported and unsupported ruthenium containing polyoxomolybdate anion ( $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ ) were evaluated using the methanol transformation reaction. Decomposition of methanol into hydrogen ( $\text{H}_2$ ) and carbon monoxide (CO) predominantly occurred over unsupported  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  whereas no acid-catalyzed reaction (formation of dimethyl ether, DME) occurred indicating that  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  had a weak acidity or had no acidity.  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  was homogeneously loaded up to ca. 40 wt% on silica and titania that had been chemically modified with *N*-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane.  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  catalysts supported on these modified supports exhibited higher conversion of methanol than  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  catalysts either unsupported or supported on unmodified supports, indicating that  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  was highly dispersed on the modified supports. Even in the presence of water vapor, no steam reforming of methanol or shift reaction of CO occurred over the supported  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  catalysts.  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  catalyst supported on modified alumina support converted methanol to DME by acid-catalyzed reaction together with the decomposition products, CO and  $\text{H}_2$ , indicating that the  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  catalyst supported on modified alumina possessed strong acidity. FT-IR measurement of the methanol species adsorbed on  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  catalyst supported on modified alumina and the contact time dependency of this reaction suggested that methanol decomposition proceeded via formation of formaldehyde and subsequent decomposition into CO and  $\text{H}_2$ .

**Keywords**

Ruthenium molybdenum polyoxometalate, Methanol transformation, Hydrogen, Silane coupling reagent

**1. 緒 言**

ポリオキソメタレート (POM) は酸化触媒および酸触媒機能を有する多機能型触媒として、実用触媒と有機合成触媒の両見地から注目されてきた<sup>1,2)</sup>。POMはそのポリアニオンの一部を遷移金属イオンで置換することにより、酸性質や構成酸素イオンの可動性および化学活性を変えることができる<sup>3,4)</sup>。これまでに様々なPOMが合成されているが、Keggin型を除くPOMの多くの触媒特性は未だ評価されていないのが現状である。また、遷移金属を含有したポリオキソモリブデン酸塩はポリオキソタングステン酸塩に比べ優れた酸化特性を示すと期待されており、Khenkinらの $[\text{Ru}(\text{DMSO})_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^+$ を用いたアルコールの部分酸化反応<sup>5)</sup>などが報告されているが、ポリオキソタングステートに比べるとその報告数は意外と少ない<sup>2)</sup>。我々はこれまでに、ポリオキソモリブデン酸アニオンの触媒特性に注目し、ポリオキソモリブデン酸アニオンの一部が第4周期の遷移金属イオン (Fe, Ni, Co) に置換されたAnderson型ポリオキソモリブデン酸塩の触媒特性を評価してきた<sup>4)</sup>。

触媒の活性を向上させるために、触媒活性種を大表面積の担体上に分散担持することが有効とされているが、巨大縮合分子であるPOMは大表面積担体に高分散担持することは一般に難しい。我々は、アミノ基を持つシランカップリング剤を用いて各種担体を化学的に修飾して、これをポリオキソメタレートの担体として用いると、アミノ基とポリオキソメタレートの酸塩基相互作用により種々のポリオキソメタレートが安定かつ高分散に担持されることを明らかにしてきた<sup>6-8)</sup>。この知見を利用して、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランで化学修飾された各種担体上にAnderson型ポリオキソモリブデン酸塩を担持した触媒は、メタノールの気相酸化反応に対して、高いメタノール転化率においても高いアルデヒド選択性を示すことを見出している<sup>4)</sup>。

さらに我々は、モリブデン酸アニオンの一部を、特異な酸化機能を有するオキソルテニウム ( $\text{Ru}=\text{O}$ ) で置換したルテニウム (Ru) 含有ポリオキソモリブデン酸のアンモニウムナトリウム塩、 $\text{Na}_8(\text{NH}_4)_2\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{50}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ を合成し、そのモリブデン酸アニオン ( $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ と記す)の触媒特性を評価したところ、有機過酸によるシクロヘキサノールの液相均一酸化反応において、 $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ はタングステン系POMやAnderson型ポリオキソモリブデン酸塩よりも高い触媒活性を示すことを見出した。こ

\* To whom correspondence should be addressed.

\* E-mail: hiro@apch.kindai.ac.jp

れは Ru のポリオキソモリブデン酸アニオンへの導入効果の明確な現れととらえている<sup>9)</sup>。また、化学修飾担体上に担持された Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> を分子状酸素によるベンジルアルコールの液-固不均一系酸化反応<sup>10)</sup> およびメタノールの気-固不均一系酸化反応<sup>6)</sup> に適用したところ、いずれの反応に対しても、基質の部分酸化生成物を高選択的に与えることが確認された。特に後者において、非担持の Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> は、完全酸化を優先的に進行させたことから、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> を化学修飾担体上に分散・固定化することにより、完全酸化能が抑制され、優れた部分酸化特性が発現することを明らかにした。

本研究では、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> の触媒特性をさらに明確にするために、無酸素条件下でのメタノールから一酸化炭素と水素への変換反応を検討した。無酸素条件下におけるメタノール変換反応は、燃料電池に提供する水素の製造反応およびメタノール合成 (CO + 2H<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OH) 用触媒の開発関連テスト反応として重要であるほか、触媒がもつメタノール分解特性および酸性質を評価するためにしばしば使用される。ここでは、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> によるメタノール変換反応におけるメタノールの分解特性および触媒特性について評価するとともに、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> の担体への担持効果および担体の化学修飾の効果も報告する。

## 2. 実 験

### 2.1. 試薬

Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> の原料である RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O および Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、シランカップリング剤である N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン (DAPS) は市販試薬 (特級品) をそのまま使用した。窒素 (N<sub>2</sub>) は純度 99% 以上のものをそのまま用いた。担体には、アルミナ (触媒学会参照触媒 ALO-8, 以降 ALO8 と示す), チタニア (触媒学会参照触媒 TIO-4, TIO4 と略記する), シリカ (Aldrich, No643 と略記する) を用いた。

### 2.2. シランカップリング剤 (DAPS) による担体の化学修飾

DAPS による担体の化学修飾は既報の方法に準じて行った<sup>6),7)</sup>。

### 2.3. 触媒調製

Na<sub>8</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>O<sub>50</sub>·14H<sub>2</sub>O の調製は既報の方法に準じて行った<sup>9)</sup>。また、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> の DAPS 修飾担体への固定化は平衡吸着法で行った<sup>9)</sup>。シランカップリング剤 (DAPS) の修飾効果を明確にするために、未修飾の担体に含浸法で Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> を担持した触媒も調製した。これらの触媒は 623 K, 合成空気 (窒素 : 酸素 = 4 : 1) 気流下で焼成し、後のメタノール変換反応に用いた。この処理により、DAPS に由来する有機種はすべて分解除去されることを別途確認した<sup>6)</sup>。なお、DAPS 修飾担体は DAPS-担体名と略記する。たとえば、DAPS 修飾 No643 は DAPS-No643 とする。

### 2.4. メタノール変換反応

メタノール変換反応は通常の固定床流通反応装置を用い、触媒量 20 mg, 反応温度 598 K, ガス流量 20 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> (メタノール分圧 5.0 vol%, N<sub>2</sub> バランス) を標準条件とした。原料ガスおよび生成ガスの分析には GC (柳本製作所製 G1880 (Porapak T, 1.8 m) およびジーエルサイエンス製 GC320 (Active carbon,

4 m)) を用いた。

### 2.5. 比表面積測定

試料を 373 K, 15 分間 1 気圧下で乾燥させた後、N<sub>2</sub> 相対圧 0.3 atm, 77 K における N<sub>2</sub> 吸着量を BET 一点法で解析することにより試料の比表面積を求めた。装置は島津製作所製 FLOWSORB 2300 を用いた。

### 2.6. FT-IR スペクトル測定

試料 (約 10 mg) を錠剤成型器 (成型圧 7 t·cm<sup>-2</sup>) で加圧して IR 測定用ペレット (φ = 10 mm) を作製した。真空ラインに接続した透過型 IR セルにペレットを設置し、648 K, 1 h 真空排気処理した後、測定ガスを導入した。吸着種の FT-IR (フーリエ変換赤外分光光度分析) スペクトルの測定には島津製作所製 FTIR-8300 を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1. メタノール変換反応

メタノールの変換反応として、本反応条件下では次の反応が起こりうる。

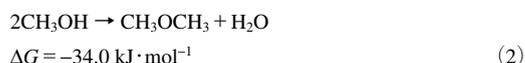
分解反応による一酸化炭素 (CO) と水素 (H<sub>2</sub>) の生成 (発熱反応, 平衡定数  $K = 8200$  at 598 K)



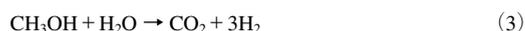
この反応は二つの素反応 (メタノールの脱水素反応によるホルムアルデヒド (HCHO と記す) の生成および HCHO の分解反応) からなる。



エーテル化反応によるジメチルエーテル (DME) と水 (H<sub>2</sub>O) の生成 (発熱反応, 平衡定数  $K = 915$  at 598 K)



また、水共在下では、水蒸気改質反応による二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) と H<sub>2</sub> の生成



および CO と H<sub>2</sub>O のシフト反応による CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> の生成



も起こる。

### 3.2. 非担持 Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> (Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> 単独触媒) によるメタノール変換反応

Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> のアンモニウムナトリウム塩を 623 K で加熱するとアンモニアが脱離することを FT-IR 測定により確認した。その結果、水素ナトリウム塩 (Na<sub>8</sub>H<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>O<sub>50</sub>) が生成していると考えられる。非担持 Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> (Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> 単独触媒, 水素ナトリウム塩) によるメタノール変換反応の結果を Table 1 に示す。生成物として CO, CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> が認められたが、HCHO および DME は認められなかった。メタノールの分解反応 (Eq. (1)) が理想的に進行するならば生成する H<sub>2</sub> と CO の比は 2 となる。ここでは、H<sub>2</sub>/CO は若干 2 を上回った。本反応系において水は存在しないので、水蒸気改質反応 (Eq. (3)) とシフト反応 (Eq. (4)) による H<sub>2</sub> の生成は起こらない。また、後述 (3.7. 項) のように水が存在してもこれら両反応は進行しない。したがって、別反応により H<sub>2</sub> が生成したか、あるいは CO が消費されたと

Table 1 Methanol Transformation over Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> Unsupported and Supported on Various Supports Modified with Organo Silane (DAPS)<sup>a)</sup>

Cat.	Loading [wt%]	Support	CH <sub>3</sub> OH conversion [%]	Distribution of products [mol%]					H <sub>2</sub> /CO mole ratio
				CO	CO <sub>2</sub>	HCHO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	
Powder	100	none	16	28.7	5.1	none	none	66.2	2.3
Si-1	38	DAPS-No643	34	34.4	2.1	1.8	none	61.8	1.8
Si-2	38	No643	13	28.5	3.1	none	none	68.4	2.4
Si-3	0	DAPS-No643	0	—	—	—	—	—	—
Si-4	0	No643	0	—	—	—	—	—	—
Ti-1	23	DAPS-TiO <sub>4</sub>	45	35.2	1.2	trace	none	63.5	1.8
Ti-2	23	TiO <sub>4</sub>	16	28.1	2.8	none	none	69.1	2.5
Ti-3	0	DAPS-TiO <sub>4</sub>	0	—	—	—	—	—	—
Ti-4	0	TiO <sub>4</sub>	0	—	—	—	—	—	—
Al-1	39	DAPS-ALO <sub>8</sub>	69	21.3	0.9	none	35.2	42.7	2.0
Al-2	39	ALO <sub>8</sub>	21	29.9	1.4	none	trace	68.6	2.3
Al-3	0	DAPS-ALO <sub>8</sub>	30	7.0	none	none	80.7	12.3	1.8
Al-4	0	ALO <sub>8</sub>	86	1.4	none	none	96.5	2.6	1.9

a) Organic moieties of DAPS were removed by pretreatment before the reaction.

Flow rate 20 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>OH 5.0 vol%, N<sub>2</sub> Balance, Reaction temp. 598 K.

考えられる。前者はメタノールの脱水素反応 (Eq. (1-1)) によるものである。HCHO が触媒上に吸着することが IR スペクトル測定により確認されている (3.8. 項で後述)。CO の消費は 5.1 mol% の CO<sub>2</sub> 生成とも関連し、CO の不均化反応 (2CO → CO<sub>2</sub> + C) が進行していると考えられる。また、CO<sub>2</sub> の一部は、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> の格子酸素によるメタノールまたは HCHO の酸化反応でも生成していると考えられる。一方、DME が認められなかったことは、酸触媒による反応 (Eq. (2)) が起こらないことを示している。さらに、この結果は、部分プロトン型 Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> (水素ナトリウム塩) のプロトン (H<sup>+</sup>) は DME を生成させるだけの強い酸点にはなり得ない、あるいは水素ナトリウム塩中の H<sup>+</sup> の位置が外表面に露出していないことを示している。

### 3.3. 担持 Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> によるメタノールの変換反応

担体にシリカを用いたときの結果を Table 1 に示す (Si-1 ~ Si-4)。Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> を DAPS 修飾シリカ (No643) 上に固定化する (Si-1) ことにより、メタノールの転化率が大幅に向上 (16% → 34%) した。含浸法を用いて Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> を直接、未修飾 No643 上に担持した触媒 (Si-2) の転化率 (13%) は Si-1 よりも低い値となったが大きな差は確認できなかった。これらの結果は、(1) Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> が No643 上に高分散に固定化され、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> が効果的に露出していること、(2) DAPS 修飾することにより、その効果がさらに高まること、を示している。なお、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> を担持していない DAPS 修飾 No643 (Si-3) および未修飾 No643 (Si-4) は活性を示さなかった。生成物分布をみると、Si-1 では CO と H<sub>2</sub> が主生成物として得られ、メタノールの分解反応 (Eq. (1)) が主に進行した。また、少量の HCHO および CO<sub>2</sub> が生成し、H<sub>2</sub>/CO 比は若干 2 を下回った。したがって、メタノールの脱水素反応 (Eq. (1-1))、CO の不均化反応および H<sub>2</sub> を生成しない CO および CO<sub>2</sub> の生成反応がメタノールの分解反応とともにわずかに進行していると考えられる。とくに、後者は Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> の格子酸素がメタノールの酸化に関与していることを示唆している。

担体に DAPS 修飾チタニア (TiO<sub>4</sub>) を用いる (Ti-1) とメタノール転化率が向上 (45%) した。生成物分布は DAPS 修飾シリカ担体のときとほとんど同じであり、修飾担体上で Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>

の質的な変化は生じないと考えられる。また、未修飾 TiO<sub>4</sub> を用いた触媒 (Ti-2) は、未修飾シリカを用いたときと同様に、Ti-4 よりも低い転化率 (16%) を示した。なお、シリカ担体と同様、DAPS 修飾 TiO<sub>4</sub> (Ti-3) および未修飾 TiO<sub>4</sub> (Ti-4) は活性を示さなかった。

担体に DAPS 修飾 ALO<sub>8</sub> を用いる (Al-1) とメタノールの転化率が著しく向上 (69%) した。H<sub>2</sub>/CO 比は 2 となり、メタノールの分解反応 (Eq. (1)) が主に進行していることを示している。この反応に加えてメタノールのエーテル化反応 (Eq. (2)) が進行 (DME の生成) したため、これが転化率の向上に反映されたと考えられる。DME 生成は、Al-1 に強酸点が存在していることを示している。これに対し、未修飾 ALO<sub>8</sub> 上に Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> を担持した触媒 (Al-2) ではメタノール分解のみが進行し、Al-2 は強い酸点を持たないことが分かった。両者の触媒特性には担体の性質が反映されていると考えられる。アルミナ担体を用いたときの強酸点の発現については次項で詳しく述べる。

### 3.4. アルミナ担体使用時の DME 生成

アルミナ担体使用時の DME 生成を議論するためには、アルミナ担体およびシランカップリング剤 DAPS の影響を考える必要がある。そこで、ALO<sub>8</sub> および DAPS 修飾 ALO<sub>8</sub> のメタノール変換反応を比較した (Table 1)。未修飾 ALO<sub>8</sub> (Al-4) は高い DME 生成活性を示したことから、ALO<sub>8</sub> 自身が主にこの反応条件下で DME を生成させることが明らかになった。Eq. (2) から計算されるこの反応条件下での DME 平衡濃度は 96.8 mol% であることから、ALO<sub>8</sub> 担体ではほぼ平衡に達していることが分かった。しかし、未修飾 ALO<sub>8</sub> 担持 Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> 触媒 (Al-2) は DME を生成しない。したがって、Al-2 では担体の DME 生成点が Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> により覆われていると考えられる。

ALO<sub>8</sub> を DAPS で修飾する (Al-3) とメタノール転化率は減少するが、DME はなお生成した。DAPS-ALO<sub>8</sub> の焼成処理により、DAPS に由来する有機基は除かれるが、ケイ素は ALO<sub>8</sub> の表面上に残留する。その結果、ALO<sub>8</sub> 表面にシリカ-アルミナ種が生成し、強酸点が発現したと考えられる。前項で述べたように、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> は DAPS 修飾担体上に高分散に固定化されるので、Al-1 の場合に DAPS-ALO<sub>8</sub> がもつ強酸点は Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub> で覆わ

Table 2 Effects of Contact Time on Distribution of Products

Entry	Contact time [s]	CH <sub>3</sub> OH conversion [%]	Distribution of products [mol%]					H <sub>2</sub> /CO mole ratio
			CO	CO <sub>2</sub>	HCHO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	
1	0.015	12	29.7	trace	2.5	none	67.8	2.2
2	0.030	27	30.5	1.1	1.1	none	67.2	2.2
3	0.060	45	35.3	1.2	trace	none	63.6	1.8
4	0.090	59	31.7	1.5	trace	trace	66.6	2.1
5	0.120	78	31.8	1.3	trace	trace	66.9	2.1

Catalyst 23 wt% Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-TiO<sub>4</sub>, Apparent density 1.0, Flow rate 20 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>OH 5.0 vol% , N<sub>2</sub> Balance, Reaction temp. 598 K.

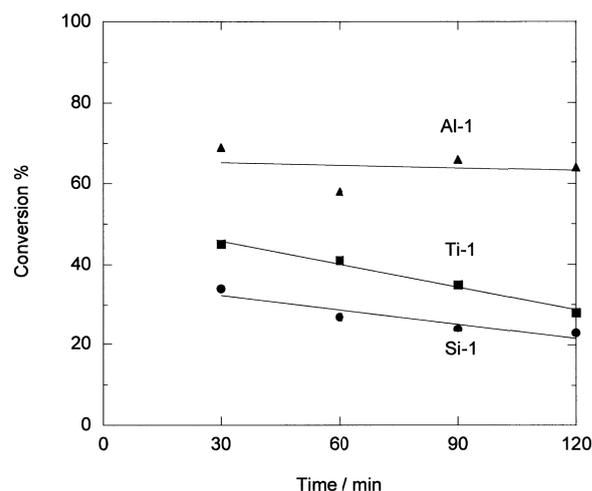
れていると考えられる。したがって、Al-1のDME生成は担体DAPS-ALO8によるものではなく、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>によるものと考えられる。3.2. 項で述べたように、非担持のRu<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>（水素ナトリウム塩）中のプロトンはDMEを生成するほどの強酸ではない。Al-2の反応結果も考慮すると、担体とRu<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>の相互作用によりRu<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>の酸強度が大きくなり、DME生成点になったと考えられる。酸強度の増大の理由については、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>中のNaカチオンが担体表面に生成したシリカ-アルミナ種の強酸点に移動した結果、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>自身に新たな強酸点が生じたと考えている。

### 3.5. 接触時間の影響

DAPS修飾TiO<sub>4</sub>担持Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>触媒(Ti-1)によるメタノール変換反応における接触時間の影響をTable 2に示す。接触時間が短い時(Entry 1, 2)において、HCHOの生成がわずかに認められたが、接触時間が長くなると徐々に減少した。このことは、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>によるメタノールのCOとH<sub>2</sub>への分解反応はHCHOを経由する経路も存在することを示している。触媒上の吸着種については3.8. 項で述べる。また、接触時間が長くなるにしたがいH<sub>2</sub>/CO比が2に漸近することから、メタノール分解反応(Eq. (1))がほぼ選択的に進むと結論できる。

### 3.6. 経時変化

DAPS修飾担体担持Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>触媒(Table 1のSi-1, Ti-1およびAl-1)のメタノール転化率の経時変化および生成物分布の経時変化をそれぞれFig. 1およびFig. 2に示す。Si-1およびTi-1では反応時間とともにメタノールの転化率が低下した。選択性の変化をみると、Si-1では反応時間とともにCOが減る一方、H<sub>2</sub>は増加した。また、CO<sub>2</sub>がわずかに増加した。Si-1のH<sub>2</sub>/COは、はじめ2を若干下回ったが、徐々に増加し、2以上になった。これはCOの不均化反応が徐々に進行したためであると思われる。一方、Ti-1では生成物分布の変化はほとんどなく、60分以降のH<sub>2</sub>/COはほぼ2.0であった。このことからTi-1では、メタノールの分解反応(Eq. (1))がほぼ選択的に進行することがわかる。3.3. 項で述べたように、担体の化学修飾によりRu<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>の分散性が改善され、メタノールの転化率が向上する。反応の進行に伴うメタノール転化率の低下は、担体上でのRu<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>の分散性の低下あるいはRu<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>の分解によるものと考えられる。選択性の大きな変化は見られないことから、メタノールの転化率の低下は前者によるものと考えられる。一方、Al-1の転化率の低下はSi-1やTi-2に比べ小さく、Al-1中のRu<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>が最も安定に固定化されていることを示している。DME生成反応(Eq. (2))は水の生成を伴う。高温の水はしば



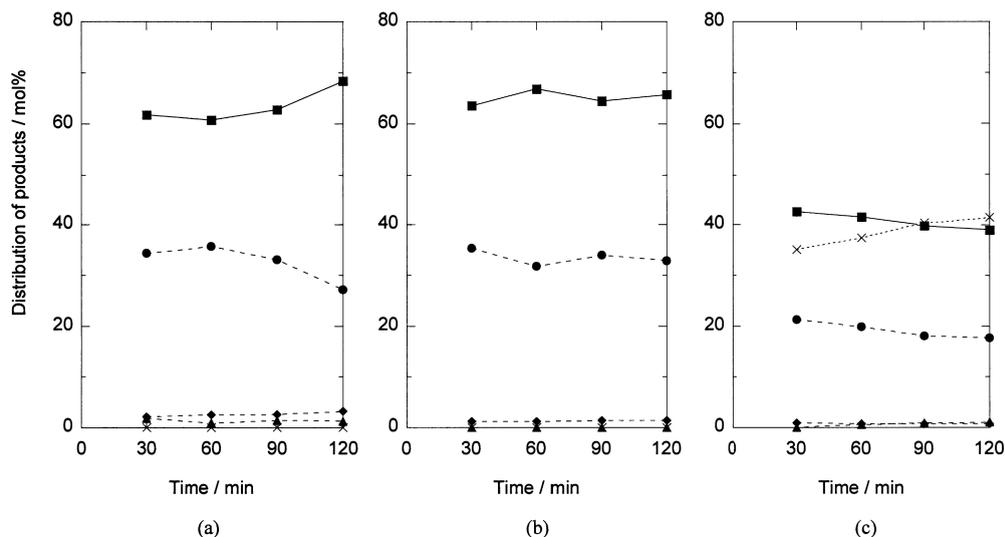
(●) SiO<sub>2</sub>: 38 wt% Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-No643 (Si-1), (■) TiO<sub>2</sub>: 23 wt% Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-TiO<sub>4</sub> (Ti-1), (▲) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 39 wt% Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-ALO8 (Al-1), CH<sub>3</sub>OH 5.0 vol%, N<sub>2</sub>: balance, Flow rate: 20 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, Reaction temp.: 598 K.

Fig. 1 Time Course of Methanol Decomposition over Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-supports

しば触媒活性種の凝集や触媒担体のシンタリングを誘発し、触媒の活性劣化を引き起こす。しかし、多量の水が生成するAl-1において、活性劣化が最も小さいことは水が触媒劣化の原因とならないことを示している。反応時間とともにDMEの生成量が少し増加した。これはAl-1の酸触媒特性が598 Kにおける反応中も変化しているためであると考えられる。

### 3.7. 水蒸気添加の影響

水蒸気分圧  $P_{H_2O} \approx 2.5$  kPa の条件において、反応温度 598 K におけるこの系の熱力学的平衡値は、 $P_{CO} \approx 2.5$  kPa,  $P_{H_2} \approx 5.0$  kPa,  $P_{DME} < 0.1$  kPa と求められる。したがって、この水蒸気分圧の条件では、DMEの生成をほぼ完全に抑制できる。水蒸気共存下での反応におけるメタノール転化率および生成物分布の経時変化をTable 3に示す。予想した通り、メタノールの分解反応(Eq. (1))がほぼ選択的に進行した。とくに、Al-1での効果が大きく、強酸点上でのDME生成反応が水蒸気によって大幅に抑制されたため、メタノールの分解量が増加したと考えられる。また、水が存在するにもかかわらずCO<sub>2</sub>量は大きく増加しなかったことから、Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>触媒はメタノールの水蒸気改質反応(Eq. (3))およびシフト反応(Eq. (4))に対する触媒活性



(■): H<sub>2</sub>, (●): CO, (◆): CO<sub>2</sub>, (▲): HCHO, and (×): CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>. Flow rate: 20 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>OH: 5.0 vol%, N<sub>2</sub>: Balance, Reaction temp.: 598 K.

Fig. 2 Changes in the Distribution of Products as a Function of Reaction Time over (a) 38 wt% Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-No643 (Si-1), (b) 23 wt% Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-TIO4 (Ti-1), and (c) 39 wt% Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-ALO8 (Al-1)

Table 3 Effects of H<sub>2</sub>O Vapor on Conversion and Distribution of Products

Cat.	Reaction time [min]	CH <sub>3</sub> OH conversion [%]	Distribution of products [mol%]					H <sub>2</sub> /CO mole ratio
			CO	CO <sub>2</sub>	HCHO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	
Si-1	30	47	30.6	1.9	none	none	67.4	2.2
	60	39	30.5	2.2	none	none	67.2	2.2
	90	36	31.6	2.2	none	none	66.3	2.1
	120	32	30.6	2.1	none	none	67.4	2.2
Ti-2	30	83	29.1	1.2	none	none	69.7	2.4
	60	68	28.2	1.6	none	none	70.3	2.5
	90	59	29.0	1.6	none	none	69.5	2.4
	120	61	28.1	1.7	none	none	70.1	2.5
Al-1	30	61	29.1	1.3	none	none	69.7	2.4
	60	65	29.1	1.0	none	trace	70.0	2.4
	120	58	28.2	1.2	none	trace	70.6	2.5

Entry number Si-, Ti- and Al- are 38 wt% Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-No643, 23 wt% Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-TIO4 and 39 wt% Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-ALO8 catalyst, respectively. Flow rate 20 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>OH 2.5 vol%, H<sub>2</sub>O 2.5 vol%, N<sub>2</sub> Balance, Reaction temp. 598 K.

をほとんど示さないことが分かった。以上の結果から、水蒸気共存下においても担持 Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>触媒はメタノール分解反応をほぼ選択的に進行させることが明らかになった。

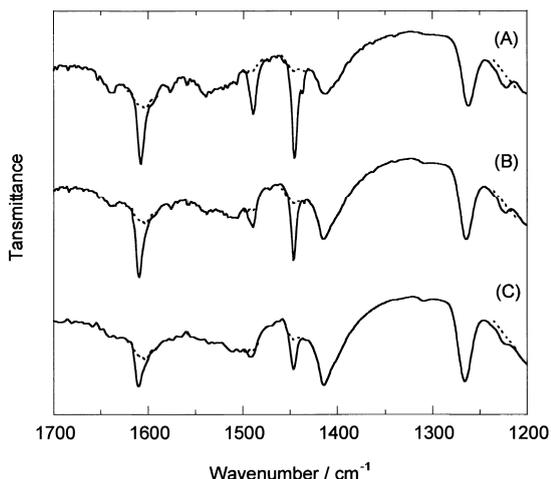
注目すべきことに、Al-1ではこの条件においても転化率の低下が小さい。このことは、水の存在下においても Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体上の Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>は凝集しにくいと結論づけられる。これに対し、多量の水存在下で Si-1 および Ti-1 においては転化率が低下し、その程度は Si-1 > Ti-1 > Al-1 の順となった。この序列は、担体の酸強度および酸量の序列と同じである。したがって、担持 Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>触媒の活性劣化の原因が触媒の酸性質に関係することを示唆する。しかし、転化率が低下しても生成物分布は変化していないことから、メタノール分解の反応メカニズムが変化せず、活性点数が減少していると考えられる。以上のことから、担体の酸性質を制御して Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>種を安定化させることによ

り、担持 Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>触媒の活性劣化を抑制できると考えられる。

### 3.8. FT-IR による評価

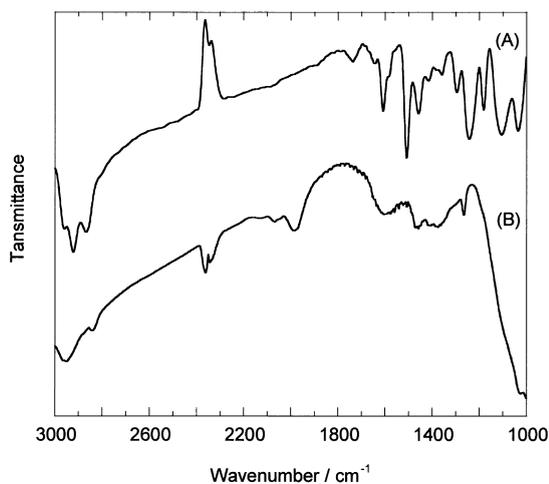
Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-ALO8 上に吸着したピリジン種の IR スペクトルを Fig. 3 に示す。ルイス酸点とブレンステッド酸点に吸着したピリジンはそれぞれ 1450 および 1540 cm<sup>-1</sup> に特性吸収ピークを示すことが知られている<sup>11)</sup>。Ru<sub>2</sub>Mo<sub>14</sub>/DAPS-ALO8 にはこの領域に吸収を示さない (Fig. 3 点線) が、ピリジンを導入すると、1450 と 1490 cm<sup>-1</sup> に吸着ピリジンに基づく特性吸収が出現した (Fig. 3 (A))。1450 cm<sup>-1</sup> の吸収は 623 K においても安定に存在し (Fig. 3 (C))、強い酸強度を持つルイス酸点 Al-1 に存在することが明らかである。これらの結果は、DME が早い速度で生成する強い酸性サイトが Al-1 には存在するという実験結果とよく対応する。

Al-1 に吸着したメタノール種の IR 測定を行った結果を



Dotted line:  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}/\text{DAPS-ALO8}$  evacuated at 623 K for 2 h, (A): evacuated at 373 K for 15 min after an exposure of  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}/\text{DAPS-ALO8}$  to pyridine vapor at 1 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) for 10 min, (B): evacuated at 523 K for 15 min after an exposure of  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}/\text{DAPS-ALO8}$  to pyridine vapor at 1 Torr for 10 min, (C): evacuated at 623 K for 15 min after an exposure of  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}/\text{DAPS-ALO8}$  to pyridine vapor at 1 Torr for 10 min.

Fig. 3 FT-IR Spectra of Pyridine Species Adsorbed on  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}/\text{DAPS-ALO8}$



(A) Methanol adsorption at 473 K for 1 h under a pressure of 20 Torr. (B) Methanol adsorption at 598 K for 1 h under 20 Torr.

Fig. 4 FT-IR Spectra of  $\text{CH}_3\text{OH}$  Species Adsorbed on  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}/\text{DAPS-ALO8}$  Adsorption at 598 K under the Pressure of 20 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) for 10 min

Fig. 4に示す。Al-1上にメタノールを473 Kで吸着させると物理吸着したメタノールに帰属される吸収(2965および1455  $\text{cm}^{-1}$ )以外に、メトキシ基に帰属される特性吸収(2920, 2870, 1510, 1407  $\text{cm}^{-1}$ )とフォーマート基に帰属される特性吸収(2870, 1585, 1610, 1355  $\text{cm}^{-1}$ )が出現した<sup>12),13)</sup>。さらに、573 Kで吸着させると物理吸着したメタノールの特性吸収が消失し、メトキシ基および吸着ホルムアルデヒド種に帰属される<sup>14)</sup>

特性吸収ピークが2960, 2950, 2860, 1600, 1380, 1360  $\text{cm}^{-1}$ に認められた。このことから、Al-1上でメタノールはメトキシ基として吸着すること、またEq. (1)の反応中間体として吸着ホルムアルデヒド種を生成する反応(Eq. (1-1))を経て、次の反応(Eq. (1-2))に進むことが示された。この結論は、分解反応初期や接触時間が小さいときにHCHOが脱離生成する実験結果と整合する。また、吸着ホルムアルデヒド種( $\text{HCOO-M}$ および $\text{HC(O-M)}_2$ )に帰属される特性吸収が見られることは、 $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ の格子酸素による酸化も起こることを示している。これらはメタノール変換反応の実験結果とよく一致する。

#### 4. 結 論

モリブデン酸アニオンの一部を、オキソルテニウム( $\text{Ru=O}$ )で置換したルテニウム( $\text{Ru}$ )含有ポリオキソモリブデン酸のアンモニウムナトリウム塩、 $(\text{NH}_4)_2\text{Na}_8\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}\text{O}_{50} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ を合成し、そのモリブデン酸アニオン( $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ )の触媒特性をメタノールの変換反応を用いて評価した。前処理により生成する $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ の水素ナトリウム塩の酸強度は弱いためDMEを生成せず、ほぼ選択的にメタノールを分解してCOと $\text{H}_2$ を生成した。

DAPSで化学修飾された担体(シリカ、チタニア、アルミナ)上に $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ は高い担持量(約40 wt%)まで安定に分散保持される結果、非担持触媒および未修飾担体担持 $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ 触媒に比べ、メタノール転化率が大幅に向上した。水の存在下においても、 $\text{CO}_2$ の生成はほとんど増加せず、メタノールの水蒸気改質反応(Eq. (3))とCOシフト反応(Eq. (4))はほとんど起こらないことが明らかとなった。したがって、担持 $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ 触媒は高選択的にメタノールを分解することが分かった。

担体にアルミナを用いたとき、担体と $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ の相互作用により新たに強い酸点が発現するため、酸触媒反応によるDMEが生成した。水蒸気共存により、DME生成は抑制され、メタノールの分解反応が選択的に進行した。

#### References

- 1) Pope, M. T., "Heteropoly and Isopoly Oxometalates," Springer-Verlag, Berlin (1983).
- 2) Pope, M. T., Müller, A., "Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications," Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2001).
- 3) Kozhevnikov, I. V., *Chem. Rev.*, **98**, 171 (1998).
- 4) Kera, Y., Oonaka, T., Yamanaka, K., Hirayama, S., Kominami, H., *Appl. Catal. A: General*, **276**, 187 (2004).
- 5) Khenkin, A. M., Shimon, L. J. W., Neumann, R., *Inorg. Chem.*, **42**, 3331 (2003).
- 6) Oonaka, T., Hashimoto, K., Kominami, H., Kera, Y., Matsubara, Y., *Catal. Today*, **111**, 354 (2006).
- 7) Kamada, M., Kominami, H., Kera, Y., *J. Colloid. Interface Sci.*, **182**, 297 (1996).
- 8) Kamada, M., Kera, Y., *Chem. Lett.*, 1831 (1991).
- 9) Oonaka, T., Hashimoto, K., Kominami, H., Matsubara, Y., Kera, Y., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **48**, (3), 178 (2005).
- 10) Oonaka, T., Hashimoto, K., Kominami, H., Matsubara, Y., Kera, Y., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **49**, (1), 43 (2006).
- 11) Parry, E. P., *J. Catal.*, **2**, 371 (1962).
- 12) Millar, G. J., Rochester, C. H., Waugh, K. C., *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, **88**, (15), 2257 (1992).
- 13) Burcham, L. J., Bandlani, J., Wachs, I. E., *J. Catal.*, **203**, 104

(2001).

- 14) Millar, G. J., Rochester, C. H., Waugh, K. C., *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, **87**, (17), 2785 (1991).

## 要 旨

### 担持および非担持ルテニウム含有ポリオキソモリブデート触媒による気相メタノール変換

大中 友宏, 竹内 健太, 橋本 圭司, 古南 博, 計良 善也, 松原 凱男

近畿大学大学院総合理工学研究科物質系工学専攻, 577-8502 大阪府東大阪市小若江3-4-1

担持および非担持ルテニウム含有ポリオキソモリブデート ( $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$ ) の触媒特性をメタノール変換反応により評価した。非担持  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  上では, おもにメタノールの水素 ( $\text{H}_2$ ) と一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) への分解反応が進行した。また, 酸触媒反応 (ジメチルエーテル, DME) はほとんど進行せず,  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  には酸点が存在しないか, もしくは酸強度が弱いことが分かった。N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランで修飾されたシリカおよびチタニアに担持された  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  触媒は非担持および未修飾担体担持触媒よりも高いメタノール転化率を示した。このことから, 修飾担体に  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  は高分散に担持

されていることが分かった。水の存在下においても, 担持  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  触媒上でメタノールの水蒸気改質や  $\text{CO}$  シフト反応は進行しなかった。修飾アルミナを  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  の担体として用いたとき, メタノールの分解生成物,  $\text{CO}$  および  $\text{H}_2$  に加えて DME が酸触媒反応の生成物として得られ, 修飾アルミナ上に担持された  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  触媒が強い酸点を有していることが示された。修飾アルミナ担持  $\text{Ru}_2\text{Mo}_{14}$  触媒上の吸着メタノール種の FT-IR 測定および接触時間依存性の結果から, メタノール分解はホルムアルデヒドの生成とその分解を経て進行することが推測された。