

⑫ 公開特許公報(A) 平1-228553

⑤Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成1年(1989)9月12日
B 01 J 29/06		Z-6750-4G	
29/10		Z-6750-4G	
C 07 C 1/04		7537-4H	
27/06		8827-4H	
45/50		7188-4H	
// C 07 B 61/00	3 0 0		審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

⑭発明の名称 複合金属クラスター担持触媒

⑮特 願 昭63-55859

⑯出 願 昭63(1988)3月9日

特許法第30条第1項適用 昭和62年9月10日触媒学会発行の「SHOKUBAI(CATALYST) Vol. 29 No. 6 1987」において発表

⑰発 明 者	市 川	勝	北海道札幌市西区八軒3条西4丁目4-22-22
⑱発 明 者	福 岡	淳	北海道札幌市東区北17条東1丁目
⑲発 明 者	木 村	琢 磨	北海道札幌市豊平区清田7条3丁目15-21
⑳発 明 者	饒	凌 芬	北海道札幌市北区北11条西3丁目
㉑出 願 人	新大協和石油化学株式		東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
	会社		
㉒代 理 人	弁理士 中 村	稔	外4名

明 細 書

1. 発明の名称 複合金属クラスター担持触媒
2. 特許請求の範囲
 - (1) ロジウム・鉄複合クラスターを結晶性アルミノシリケートに担持してなるクラスター担持組成物。
 - (2) (I) 鉄クラスター前駆体を結晶性アルミノシリケートに担持する工程、
(II) ロジウムクラスター前駆体を工程(I)で得た結晶性アルミノシリケートに担持する工程、及び
(III) 工程(II)で得たロジウム・鉄複合クラスター前駆体を担持した結晶性アルミノシリケートを熱処理する工程、
を含む請求項1記載のロジウム・鉄複合クラスター担持組成物の製造方法。
 - (3) (I) 結晶性アルミノシリケートを鉄及びロジウムでイオン交換する工程、
(II) 工程(I)で得た結晶性アルミノシリケートを一酸化炭素の存在下で加熱してロジウム

- ・鉄複合クラスター前駆体を結晶性アルミノシリケート中に形成する工程、及び
- (III) 工程(II)で得た結晶性アルミノシリケートを熱処理する工程、
を含む請求項1記載のロジウム・鉄複合クラスター担持組成物の製造方法。
- (4) 請求項1記載のクラスター担持組成物を含むフィッシャートロブシュ反応用触媒。
- (5) 請求項1記載のクラスター担持組成物を含むオキソ反応用触媒。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はロジウム・鉄複合クラスターを結晶性アルミノシリケートに担持してなるロジウム・鉄複合クラスター担持組成物及びその製造方法、並びにフィッシャートロブシュ反応用及びオキソ反応用触媒に関する。

〔従来の技術〕

従来、酸化炭素（一酸化炭素又は二酸化炭素）と水素とから炭化水素又は、含酸素有機化合物及び炭化水素を製造する方法（合成ガス法：フィッシャートロブシュ合成法）に関し広く研究され、工業的にも採用されてきた。例えば一酸化炭素と水素が4：1～1：4の範囲内からなる合成ガスを鉄族又は貴金属グループの金属から成る水素化触媒により、150～450℃の温度及び1～約700気圧の圧力下において種々の含酸素有機化合物及び炭化水素を合成することができる。〔F. Fischer, H. Tropsch, Ber., 59, 830, 832, 923 (1926)、H. Pichler, Adv. Catalysis,

IV、271 (1952) 参照〕。しかし、この方法では生成物は炭素1～炭素20からなる含酸素化合物及び炭化水素の混合物で、生成物の分布に選択性が乏しく、工業原料として有用な低炭素含酸素化合物を効率よく製造することはできない。合成ガスから比較的低位のオレフィン類を含む含酸素化合物を合成する方法は鉄あるいはコバルトを酸化マグネシウム、酸化トリウム等に担持した触媒を用い、20～50気圧、300～350℃の条件下で行うハイドロコール (Hydrocol) 法〔H. Pichler, Adv. Catalysis, IV、271 (1952) 参照〕及び70～250気圧、300～400℃の条件下で行うシントール (Synthol) 法〔F. Fischer, H. Tropsch, Byennstoff-Chem., 4, 276 (1923)、5, 201, 217 (1924)、7, 97, 299 (1926)、8, 65 (1927) 参照〕が既に知られている。しかるに該方法は選択性に乏しく、炭素数の大きいオレフィンの生成に有利ではあるが、工業原料として有用な低位オレフィンや炭素数1～2個を持つ含酸素化合物を選

択的に得ることはできない。又、含酸素化合物の生成効率を向上させるためには一酸化炭素対水素モル比を充分大きくしなければならず、更に生成物の蒸留分離プロセスにおける装置が複雑で経済的にも不利である。又ロジウム金属触媒（シリカあるいはアルミナ担体）を用い、35～350気圧、290～325℃の条件下で含酸素化合物とりわけ酢酸、アセトアルデヒド及びエタノールの混合物を消費された一酸化炭素に対する炭素効率にして50%で製造する方法〔ベルギー特許824822及びDT2503233 参照〕が知られている。更にエタノール及びメタノールの混合物に選択性をもたせるため、ロジウムに鉄を添加する前記触媒の改良がなされている〔ベルギー特許824823、日本特開昭51-80807号参照〕。しかしながらこれらの方法はメタノールとエタノールを等モル比で生成するもののメタンや炭素数2以上の炭化水素の副生も著しく、プロセス化の為に有利な低CO濃度合成ガス組成（CO/H₂=1.0以下）や低圧（1～50気圧）では、炭化水素の副生が

更に増大する傾向にあり、炭素数1～2個を持つ含酸素化合物の生成選択性は著しく低下する。

一方、オキソ法としては、オキソ（ヒドロホルミル化）反応用触媒として鉄あるいはコバルトカルボニル化合物及び塩基性化合物（例えば、アルキル、アリールホスフィン及び窒素化合物）によりそのカルボニル基の一部あるいは全部が置換された、いわゆる鉄族金属有機金属化合物を用いて、加圧下（125～200気圧）150～250℃で行う均一オキソ合成法、及びロジウムカルボニル錯体（一般構造式Rh(CO)_{4-x}(PR₃)_x、x=1～4、R：アルキル及びアリール置換基）を用いて加圧下50～150気圧、50～200℃で行う均一オキソ合成法が知られており、オレフィン、一酸化炭素及び水素からアルデヒド及びアルコール類を合成するプロセスとしてすでに実用化されている。又最近、ロジウム有機金属錯体を、塩基性基を有する不溶性高分子体に置換固定せしめ用いる不均一オキソ法も公表されている〔W. O. Haag, D. D. Whitehurst, ベルギー特許721686号及び

フランス特許760556号参照]。

均一オキソ法は、有効金属触媒の分離回収の工程が複雑で、しかも経費がかさむ欠点を有しており、高圧、高温下での操作が必要で、反応ガスの圧縮、循環のための動力費及び反応器の材質が高価であるといったプロセス上の改良が残されている。又オキソ反応の選択性を高めるために相当量の塩基性化合物の添加が必要である。

最近開発されている官能性高分子体へのロジウムカルボニル錯体の固定化触媒によれば、有効な金属触媒の流出を防ぎ、また触媒と生成物の分離も容易ならしめることができる。しかし不溶化技術は必ずしも充分でなく、気相オキソ条件下でのオキソ活性は極めて小さく、液相オキソ条件下においても、均一オキソ触媒に比べ活性及び選択性が低いといった問題点がある。官能性高分子体は担体として高価であり又化学的にも熱的にも安定性が低い。

[発明が解決しようとする課題]

上述したようにフィッシュャートロブシュ反応、

及びオキソ反応を実施することに於て、高活性で且つ高選択性を示す触媒、及びその製造方法は未だ確立されていない。そこで本発明の目的は高活性で且つ高選択性を有するフィッシュャートロブシュ反応及びオキソ反应用触媒として有用な組成物を提供することにある。

[課題を解決しようとする手段]

本発明はロジウム・鉄複合クラスターを結晶性アルミノシリケートに担持してなるロジウム・鉄複合クラスター担持結晶性アルミノシリケートがフィッシュャートロブシュ反応及びオキソ反応において高活性且つ高選択性を示すことを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明はロジウム・鉄複合クラスターを結晶性アルミノシリケートに担持してなるロジウム・鉄複合クラスター担持組成物及びその製造方法、並びに該組成物を含むフィッシュャートロブシュ反应用及びオキソ反应用触媒に関するものである。

以下、本発明について説明する。

本発明のクラスター担体組成物は、ロジウムと鉄との複合クラスターを結晶性アルミノシリケートに担持してなるものであり、以下にその製造法を説明する。

本発明の組成物は鉄クラスター前駆体を結晶性アルミノシリケートに担持する工程(工程Ⅰ)、ロジウムクラスター前駆体を工程Ⅰで得た結晶性アルミノシリケートへ担持する工程(工程Ⅱ)、及び工程Ⅱで得たロジウム・鉄複合クラスター前駆体を担持した結晶性アルミノシリケートを熱処理する工程(工程Ⅲ)を含む方法により製造することができる(以下、この方法をA法とする)。又、結晶性アルミノシリケートを鉄及びロジウムでイオン交換する工程(工程Ⅰ)、(Ⅱ)工程(Ⅰ)で得た結晶性アルミノシリケートを一酸化炭素の存在下で加熱してロジウム・鉄複合クラスター前駆体を結晶性アルミノシリケート中に形成する工程(工程Ⅱ)、及び(Ⅲ)工程(Ⅱ)で得た結晶性アルミノシリケートを熱処理する工程(工程Ⅲ)を含む方法によって本発明のロジウム

・鉄複合クラスター担持組成物を製造することもできる(以下この方法をB法とする)。

本発明で使用される結晶性アルミノシリケート(ゼオライトとして知られる多孔性物質)は、ロジウム及び/又は鉄クラスター前駆体が入りうるケージ構造を有するものであればよく、その例としてモルデナイト、シャバサイト、エリオナイトのような天然ゼオライト、及びシリカ成分、アルカリ成分及び水等を原料として水熱的に合成されるL型、X型、Y型、ペントシル型等の合成ゼオライトが挙げられる。又、結晶性アルミノシリケートの形状は、粉末状、又はペレット状等その形状を問わず使用することができる。

以下A法について詳しく説明する。本発明における結晶性アルミノシリケートに担持するロジウムクラスター前駆体としては例えば $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{18}$ 、 $Rh_2Cp_2(CO)_3$ 、 $Rh_3Cp_3(CO)_3$ (式中Cpはシクロペンタジエニル基である)等が、又、鉄クラスター前駆体としては $Fe_2(CO)_9$ 、 $Fe(CO)_5$ 等が挙げられる。

A法においては、結晶性アルミノシリケートと鉄クラスター前駆体を混合し、飽和水蒸気の存在下で攪拌する。処理温度は常温～90℃、処理時間は30分～50時間、又、圧力は20～5 Torrとすることが好ましい。次いで不活性ガス雰囲気（窒素、ヘリウム、アルゴン等の気流下）下で極性溶媒を添加し、未反応物、及び過剰反応物を濾過分離する。極性溶媒の具体例としてはテトラヒドロフラン、メタノール等が挙げられる（以上の操作を工程Ⅰとする）。次に、このようにして得られた固体をロジウムクラスター前駆体と混合し、不活性雰囲気下（ 10^{-1} ～ 10^{-5} Torr 減圧下又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の気流下）で攪拌する。処理温度は50～150℃、又、処理時間は30分～50時間が好ましい。尚、ロジウムクラスター前駆体の導入方法として減圧下において昇華させて導入（ 10 ～ 10^{-3} Torr、50～70℃）してもよい。又、溶媒としてテトラヒドロフラン、ベンゼン、ヘキサン等の有機溶媒を添加してもよい。次いで不活性ガス雰囲気下で極性

時間行うことが適当である。(3)水素ガス下における熱処理は好ましくは20～1000℃、更に好ましくは25～700℃において1～30時間行うことが適当である。

結晶性アルミノシリケートに対するロジウム・鉄複合金属クラスターの担持量は、任意にとることが可能であるが通常0.0001～50重量%、好ましくは0.01～10重量%さらに好ましくは0.05～5重量%の範囲である。

次にB法について説明する。B法の工程Ⅰにおいて用いる鉄及びロジウム化合物としては水溶液で金属イオンを生成する化合物であれば特に制限はなく、具体的には硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物等の無機塩類、あるいは酢酸塩、蔞酸塩等の有機塩類を挙げることができる。イオン交換の方法は公知の技術を採用できる。例えば、触媒講座別巻28頁（講談社サイエンティフィック）に記載されている方法である。B法においては、イオン交換して得られた結晶性アルミノシリケートを、次いで一酸化炭素の存在下で加熱する（工程Ⅱ）。

溶媒を添加し、未反応物及び過剰反応物を濾過分離する（この操作を工程Ⅱとする）。

このようにしてロジウム・鉄複合金属クラスター前駆体を結晶性アルミノシリケート上に形成担持することができる。又、工程Ⅰと工程Ⅱの順序は逆でもよい。但し、この場合には処理温度は常温～70℃が好ましい。更に工程Ⅰと工程Ⅱを同時に行うことも可能である。

次いで熱処理（工程Ⅲ）に付される。熱処理は工程Ⅱで得た結晶性アルミノシリケートを20～1000℃の温度範囲において(1)不活性雰囲気下、(2)酸化ガス雰囲気下、(3)水素ガス下で順次加熱することにより実施する。具体的には(1)不活性雰囲気下における熱処理は 10^{-3} ～ 10^{-5} Torr 減圧下、又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の気流下、好ましくは20～300℃、更に好ましくは25～200℃において1～20時間行うことが適当である。(2)酸化ガス雰囲気下における熱処理は酸素ガス又は空気中、好ましくは20～300℃、更に好ましくは25～200℃において1～20

該工程は、具体的には一酸化炭素と水蒸気の混合ガス雰囲気下、又は一酸化炭素と水素との混合ガス雰囲気下等で行うことが好ましく、温度は常温～1000℃の範囲とし、圧力は減圧～加圧下であることができる。操作の安全性の観点からは常温～300℃、1 Torr～常圧の条件下で行うことが好ましい。又、処理時間は10分～50時間、好ましくは30分～30時間の範囲が適当である。以上の一酸化炭素の存在下で熱処理により結晶性アルミノシリケート中にロジウム・鉄複合金属クラスター前駆体が形成する。このようにして得られたロジウム・鉄複合金属クラスター前駆体を担持した結晶性アルミノシリケートは、次いでA法における熱処理と同様の処理、即ち(1)不活性ガス雰囲気下、(2)酸化ガス雰囲気下、(3)水素ガス下における熱処理に順次付される（工程Ⅲ）。熱処理の順序及び条件はA法と同一である。

このように形成される本発明のロジウム・鉄複合金属クラスター担持組成物は、水、テトラヒドロフラン、アセトン等の極性溶媒及びヘキサン、ベン

タン、ベンゼン等の無機性溶媒中では担持されたロジウム・鉄複合クラスターが溶解剥離せず、又不活性雰囲気下で500℃までの加熱による昇華遊離も認められない。

以上のようにして製造されたロジウム・鉄複合クラスター担持組成物は、フィッシャートロブシュ反応及びオキソ反応に触媒として使用すれば、極めて好ましい結果が得られる。具体的に反応条件を例示すれば次のようである。

本発明のロジウム・鉄複合クラスター担持組成物を触媒として用いてのフィッシャートロブシュ反応及びオキソ反応にあたっては連続流通固定床式反応装置、同流動床式反応装置、回分式反応装置等が使われる。一酸化炭素、水素、及びオレフィン等の原料混合ガスは所定の組み合わせ及び混合比で混合し、減圧下又は加圧(1~150気圧)下で反応部に供給される。反応温度は50~450℃、好ましくは100~350℃である。また、流通反応装置の場合、空間速度は10~10⁵(ℓ/ℓh⁻¹)である。

10:1及び一酸化炭素:水素=1:10~10:1のモル比とすることが好ましい。

〔発明の効果〕

本発明によればフィッシャートロブシュ反応及びオキソ反応用触媒として使用すれば、高転化率と高選択率を長時間にわたって維持でき活性低下はほとんどみられないロジウム・鉄複合クラスター担持組成物を提供することができる。又、該組成物から金属の流出、揮散等による触媒の損失も認められない。

さらに重要な効果はフィッシャートロブシュ反応においては生成する含酸素化合物のなかで特に有用なメタノール及びエタノールの選択率が増加する。一方、オキソ反応においては生成する含酸素化合物のなかで特に有用な直鎖状アルコール及びアルデヒドの選択率が増加する。

本発明のこれらの特徴はフィッシャートロブシュ反応及びオキソ反応の工業化に際して、経済性の点から極めて有利である。

フィッシャートロブシュ反応における原料混合ガス中の一酸化炭素と水素の混合比は広く変動させることができ、通常一酸化炭素:水素=20:1~1:20であり好ましくは5:1~1:5の範囲内である。尚原料となる一酸化炭素と水素は必ずしも純粋である必要はなく、原料中に炭酸ガスが含まれる合成ガス等も積極的に使用することができる。フィッシャートロブシュ反応生成物である含酸素化合物として通常メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ギ酸、酢酸等の化合物が得られるが、本発明の複合クラスター組成物を用いるとメタノール及びエタノールが主成分として生成する。

一方、オキソ反応においては原料であるオレフィンとしてはエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセンの如きモノオレフィン、ブタジエンの如きジオレフィン、シクロヘキセン等の如き環状オレフィンを用いることができる。オレフィンと一酸化炭素と水素の混合比に関しては特に制限はないが、通常オレフィン:一酸化炭素=1:10~

実施例1

NaY型ゼオライト(東ソー製TSZ-320NAA)20gを市販の鉄カルボニルFe₂(CO)₉0.65gと混合し、飽和水蒸気存在下(10Torr)70℃で5時間攪拌した。次いで窒素雰囲気下でテトラヒドロフラン80gを加え、粉末固体を濾過分離し、10⁻³Torrにおいて2時間真空乾燥した。このようにして得られた鉄クラスター前駆体担持NaY型ゼオライトとRh₄(CO)₁₂0.73gを混合し、飽和水蒸気存在下(10Torr)70℃で5時間攪拌した。次にテトラヒドロフラン80gを加え、粉末固体を濾過分離し、10⁻³Torrにおいて2時間真空乾燥した。上記の操作で得られた固体0.6gを固定床流通式反応装置に充填し、空気流通(100ml/min)下、200℃1時間熱処理した。さらに水素ガスの流通(100ml/min)下400℃で2時間熱処理した。このようにして得られた本発明のロジウム・鉄複合クラスター担持NaY型ゼオライト(以下[RhFe]/NaYと略称する)を一酸化炭素と水素とのフィッシャー

トロブシュ反応に触媒として使用した。反応には熱処理に供した装置をそのまま使用した。反応条件は触媒層を225℃として、一酸化炭素：水素＝1：1（モル比）の混合ガスを常圧下で20 ml/minの流量で供給した。反応結果を表1に示す。

ロジウム・鉄複合クラスター担持結晶性アルミノシリケートの構造的特異性を示すために以下の測定を行った。本実施例で得たロジウム・鉄複合クラスター担持組成物について赤外吸収スペクトルを測定した。ロジウム・鉄複合クラスター担持組成物[RhFe]/NaYにCOガスを導入した後スペクトルを測定した結果、1711、1744、1956、2020及び2078 cm⁻¹に強いカルボニル吸収が得られたが、これらの位置及び形は[Rh₄Fe₂(CO)₁₂][NMe₂(CH₂Ph)]₂をY型ゼオライト上に吸着させたものと同様なカルボニル吸収を与えた。他方、ロジウムクラスター担持結晶性アルミノシリケート[Rh]/NaYの担持ロジウム上の吸着カルボニルは1760、1856、2020、2046及び2096 cm⁻¹の吸収が見い出された。

せ、90℃で12時間攪拌した後に濾過分離し、イオン交換水で充分水洗した。次いで120℃で12時間乾燥した。このようにして得られた固体0.6gを固定床流通式反応装置に充填し、飽和水蒸気及びCOの混合ガス(15 Torr)を120℃で2時間流通した。次いで空気流通(100 ml/min)下、200℃で1時間熱処理した。さらに水素ガス流通(100 ml/min)下、400℃で2時間熱処理した。上記の操作で得られたロジウムクラスター担持NaY型ゼオライト([Rh]/NaY)を、実施例1で使用したロジウム・鉄複合クラスター担持NaY型ゼオライト([RhFe]/NaY)の代わりにフィッシャートロブシュ反応用の触媒として使用したこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。この結果を表1に示す。

比較例2

NaY型ゼオライト(東ソー製TSZ-320 NAA)20gを市販の塩化ロジウム・三水和物の水溶液100 ml(0.039 mol/l)に懸濁させ、90℃で12時間攪拌した後に濾過分離し、

又、ロジウムクラスターと鉄クラスターが混合担持した結晶性アルミノシリケート[Rh]+[Fe]/NaYの吸着カルボニルは、ロジウムクラスター担持結晶性アルミノシリケート[Rh]/NaY及び鉄クラスター担持結晶性アルミノシリケート[Fe]/NaYの各吸着カルボニルの吸収スペクトルを重ね合わせたものと同じスペクトルであり、本発明の[RhFe]/NaYのスペクトルとは異なるものであった。このようなカルボニル吸着性の上からも本発明のロジウム・鉄複合クラスター担持結晶性アルミノシリケートロジウムと鉄の複合クラスターが担持したものであることがわかる。

実施例2

実施例2は反応温度を196℃としたこと以外、実施例1と同一の反応条件で反応を行なった。この結果を表1に示す。

比較例1

NaY型ゼオライト(東ソー製TSZ-320 NAA)20gを市販の塩化ロジウム・三水和物の水溶液100 ml(0.039 mol/l)に懸濁さ

イオン交換水で充分水洗した。次いで120℃で12時間乾燥した。このようにして得られた固体を固定床流通式反応装置に充填し、飽和水蒸気及びCOの混合ガス(15 Torr)を50℃で2時間流通した。このようにして得られた固体と市販のFe₂(CO)₉ 0.65gを混合し、飽和水蒸気存在下(10 Torr)70℃で5時間攪拌した。次いでテトラヒドロフラン80gを加え、粉末固体を濾過分離し、真空乾燥(10⁻³ Torr、2時間)した。上記の操作で得られたロジウムクラスター及び鉄クラスター混合担持NaY型ゼオライト([Rh]+[Fe]/NaY)を、実施例1で使用したロジウム・鉄複合クラスター担持NaY型ゼオライト([RhFe]/NaY)の代わりにフィッシャートロブシュ反応に触媒として使用したこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。この結果を表1に示す。

実施例3

実施例1で使用したロジウム・鉄複合クラスター担持NaY型ゼオライト([RhFe]/NaY)をエ

チレン、一酸化炭素及び水素とのオキソ反応に触媒として使用した。反応条件は触媒層を150℃としてエチレン：一酸化炭素：水素=1：1：1(体積比)の混合ガスを常圧下で60ml/minの流量で供給した。この結果を表2に示す。

実施例4

実施例3で使用したY型ゼオライトの代わりにX型ゼオライトを使用したこと以外、実施例3と同様にして反応を行なった。この結果を表2に示す。

比較例3

NaY型ゼオライト(東ソー製TSZ-320NAA)20gを市販の鉄カルボニルFe₂(CO)₉1.3gと混合し、飽和水蒸気存在下(10Torr)70℃で5時間攪拌した。次いで窒素雰囲気下でテトラヒドロフラン80gを加え、粉末固体を濾過分離し、10⁻³Torrにおいて2時間真空乾燥した。このようにして得られた固体2gを固定床流通式反応装置に充填し、空気流通(100ml/min)下、200℃1時間熱処理した。さらに水素ガス

流通(100ml/min)下400℃で2時間熱処理した。上記の操作で得られた鉄クラスター担持NaY型ゼオライト([Fe]/NaY)を、実施例3で使用したロジウム・鉄複合クラスター担持NaY型ゼオライト([RhFe]/NaY)の代わりにオキソ反应用触媒として使用したこと以外、実施例3と同様にして反応を行なった。この結果を表2に示す。

実施例5

実施例3で使用した混合ガス中のエチレンをプロピレンに、又、反応温度を175℃に変更した以外、実施例3と同様にして反応を行なった。この結果を表3に示す。

実施例6

実施例5で使用したY型ゼオライトの代わりに、X型ゼオライトを用いたこと以外、実施例5と同様にして反応を行なった。この結果を表3に示す。

比較例4

実施例5で使用したロジウム・鉄複合クラスター担持NaY型ゼオライト([RhFe]/NaY)の代わ

りに、ロジウムクラスター及び鉄クラスター混合担持NaY型ゼオライト[Rh]+[Fe]/NaYを用いたこと以外、実施例5と同様にして反応を行なった。この結果を表3に示す。

表 1

反応条件	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
触媒	[RhFe]/NaY 225	[RhFe]/NaY 196	[Rh]/NaY 225	[Rh]+[Fe]/NaY 225
反応温度(℃)	225	196	225	225
反応結果				
CO転化率(%)	0.83	0.26	1.96	1.40
生成物				
CH ₃ OH	0.54	0.88	0.0	0.0
C ₂ H ₅ OH	3.9	1.4	0.0	0.19
CH ₃ CHO	1.4	0.76	2.11	2.66
PrOH	tr.	tr.	0.0	0.0
H ₂ C	29.3	5.9	84.9	54.6

(注) 生成物 = [各反応生成物量(mmol) / Rh 1.0mmol/min] × 10³

tr.: trace, H₂C: 炭化水素化合物

表 2

	実施例 3	実施例 4	比較例 3
触 媒	[RhFe] / NaY	[RhFe] / NaX	[Fe] / NaY
反応結果			
生成物 (mmo l)			
EtCHO+PrOH	0.080	0.068	0.00
C ₂ H ₆	0.076	0.12	0.00
含酸素化合物			
選択率 (mo l %)	52	37	-
アルコール			
選択率 (mo l %)	36	33	-

(注) 生成物 = 各反応生成物量 (mmo l) / Rh 1.0 mmo l / min

含酸素化合物選択率 = $[(EtCHO + PrOH) / (C_2H_6 + EtCHO + PrOH)] \times 100$

アルコール選択率 = $[PrOH / (EtCHO + PrOH)] \times 100$

表 3

	実施例 5	実施例 6	比較例 4
触 媒	[RhFe] / NaY	[RhFe] / NaX	[Rh] + [Fe] / NaY
反応結果			
生成物 (mmo l)			
PrCHO+BuOH	0.016	0.011	0.0057
C ₂ H ₆	0.030	0.042	0.038
含酸素化合物			
選択率 (mo l %)	35	21	13
アルコール			
選択率 (mo l %)	81	73	11
n-異性体			
選択率 (mo l %)	67	78	57

(注) 生成物 = 各反応生成物量 (mmo l) / Rh 1.0 mmo l / min

含酸素化合物選択率 = $[(PrCHO + BuOH) / (C_2H_6 + PrCHO + BuOH)] \times 100$

アルコール選択率 = $[BuOH / (PrCHO + BuOH)] \times 100$

n-異性体選択率 = $[(butanal + butanol) / (PrCHO + BuOH)] \times 100$