

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-228556

⑤ Int. Cl. <sup>4</sup>	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 31/20		Z-8017-4G	
C 07 C 1/04		7537-4H	
		7537-4H	
		8827-4H	
		7188-4H	
// C 07 B 61/00	3 0 0		審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 複合金属クラスター担持触媒

⑯ 特 願 昭63-55860

⑰ 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

⑱ 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
⑱ 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
⑱ 発 明 者	饒 凌 芬	北海道札幌市北区北11条西3丁目
⑲ 出 願 人	新大協和石油化学株式会社	東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
⑳ 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) (イ)白金、(ロ)パラジウム及び(ハ)鉄からなる群から選ばれる少なくとも二種の金属を含むクラスターをシリカに担持してなる複合金属クラスター担持組成物。
  - (2) (イ)白金、(ロ)パラジウム及び(ハ)鉄からなる群から選ばれた少なくとも二種の金属を含む複合金属クラスター前駆体を不活性溶媒中でシリカに含浸し、得られたシリカを熱処理することを特徴とする請求項1記載の複合金属クラスター担持組成物の製造方法。
  - (3) 請求項1記載の複合金属クラスター担持組成物を含むフィッシュェートロブシュ反応用触媒。
  - (4) 請求項1記載の複合金属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(イ)白金、(ロ)パラジウム及び(ハ)鉄からなる群から選ばれる少なくとも二種の金属を含むクラスターをシリカに担持してなる複合金属クラスター担持組成物、その製造方法、並びに該組成物を含むフィッシュェートロブシュ反応用触媒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:フィッシュェ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、300400℃の条件下で行うシントール(Synthol)法 [F. Fischer, H. Tropisch, 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級オ

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 [Belgian Patent 824822及びDT 2503233参照] 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 [Belgian Patent 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/H<sub>2</sub> = 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、オキシ法としては、オキシ(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℃で行う均一オキシ合成法、及びロジウムカルボニル錯体(一般構造式Rh(CO)<sub>4-x</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>x</sub>、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℃で行う均一オキシ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シ法も公表されている [W. O. Haag,

D. O. Whitehurst, ベルギー特許721686号及びフランス特許760556号参照]。

均一オキシ法は、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。又オキシ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、気相オキシ条件下でのオキシ活性は極めて小さく、液相オキシ条件下においても、均一オキシ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ートロブシュ反応、及びオキシ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ートロブシュ反応及びオキシ反応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(i)白金、(ii)パラジウム、及び(iii)鉄からなる群から選ばれる少なくとも二種の金属を含むクラスターをシリカに担持してなる複合金属クラスター担持組成物がフィッシュートロブシュ反応及びオキシ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(i)白金、(ii)パラジウム、及び(iii)鉄からなる群から選ばれる少なくとも二種の金属を含むクラスターをシリカに担持してなる複合金属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ートロブシュ

反応用触媒、及びオキシ反応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。

本発明の複合金属クラスター組成物は、シリカ上に白金とパラジウムの複合クラスター、白金と鉄の複合クラスター、白金とパラジウムと鉄の複合クラスター又はパラジウムと鉄の複合クラスターを担持してなるものである。

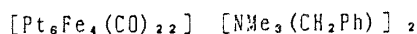
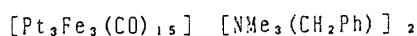
本発明において上記クラスターの担持量には特に制限はないが、例えば0.00005～25重量%、好ましくは0.005～10重量%、より好ましくは0.05～5重量%とすることができる。

本発明において用いるシリカは、公知のものであって性状、形状(例えば粉末状、ペレット状)等に特に制限はない。

以下本発明の複合金属クラスター担持組成物の製造法について説明する。

本発明で使用する(i)白金、(ii)パラジウム及び(iii)鉄からなる群から選ばれる少なくとも二種の金属を含む複合金属クラスター前駆体としては以

下の化合物を例示できる。



(式中、Me=CH<sub>3</sub>、Ph=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>である)。これらの化合物は既知の方法[G. ロンゴニラ、JACS, 102、3243、7973(1980)、JCS Dalton, 1433(1983)]により容易に合成できる。

まず、上記複合金属クラスター前駆体を該複合金属クラスター化合物に対して実質的に不活性な溶媒に溶解する。溶媒の具体例としてヘキサン、ヘプタン、アセトン、アルコール、エーテル等の有機溶媒及び水等を挙げることができる。複合金属クラスター前駆体の濃度に特に限定はない。次にこの溶液にシリカを加え攪拌し上記クラスター前駆体を含浸させる。含浸処理温度は0～100℃、又、処理時間は10分～50時間が適当であ

る。次に上記複合金属クラスター前駆体を含浸したシリカを溶媒から分離する。具体的な分離方法としては溶媒の蒸留除去・蒸発乾固、及び濾過分離等が挙げられる。次いで溶媒から分離したシリカは熱処理に付される。該熱処理は得られたシリカを(1)不活性雰囲気下(10<sup>-1</sup>～10<sup>-5</sup>Torr減圧下又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の気流下)、(2)酸化ガス雰囲気下(酸素ガス、又は空気中)、(3)水素ガス又は水素ガス及び一酸化炭素の混合ガス下、において順次加熱することにより行なう。(1)不活性雰囲気及び(2)酸化ガス雰囲気での熱処理温度は複合金属クラスター前駆体自体の安定性によるが該前駆体の分解温度付近である50～500℃、好ましくは100～350℃とすることが適当である。また、(3)水素ガス等下の熱処理は50～1000℃、好ましくは100～700℃の温度範囲とすることが適当である。一方、熱処理時間は(1)～(3)の各工程とも10分～50時間、好ましくは30分～30時間の範囲とすることが適当である。尚、熱処理温度及び時間は該熱処理によ

って、シリカに含浸された複合金属クラスター前駆体が熱分解し、シリカ上で複合金属クラスターになる範囲とすればよく、含浸された複合金属クラスター担持前駆体の種類によって任意に選択される。

シリカに対する複合金属クラスター前駆体の含浸量には特に制限はなく任意にとることが可能であるが通常、0.01~50重量%、好ましくは0.01~20重量%より好ましくは0.1~10重量%の範囲である。

このように得られる本発明の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、ペンタン、ベンゼン等の無極性溶媒中では担持された複合金属クラスターがシリカから溶解剥離せず、又不活性雰囲気下で300℃までの加熱による複合金属クラスターの昇華遊離も認められない。

以上のようにして製造された複合金属クラスター担持組成物はフィッシャートロブシュ反応、及びオキシ反応に触媒として使用すれば極めて好ま

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、オキシ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=1:10~10:1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。

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。

本発明の複合金属クラスター担持組成物を触媒として用いたフィッシャートロブシュ反応及びオキシ反応は以下のように実施することができる。即ち常圧及び加圧流通固定床式反応装置又は閉鎖循環式反応装置に触媒を充填し、原料混合ガスを所定の組み合わせ、及び混合比で混合し、減圧下又は加圧(1~150気圧)下で導入後、空間速度 $10\sim 10^5(l/l\cdot h^{-1})$ に於て触媒と混合ガスとを接触させ50~450℃、好ましくは100~350℃の温度域で反応させ、反応生成物を捕集する。該温度範囲とすることによって高い触媒活性が得られかつ劣化も少ないので特に好ましい。触媒の形状に応じて流動床流通反応装置に充填する場合や、溶媒中に触媒を分散して行なうバッチ式反応装置にも適用が可能である。

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:

#### 〔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シ反应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複合金属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、オキシ反応においても生成するアルデヒド及びアルコール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シ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。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の複合金属クラスター担持組成物の製造方法並びにフィッシャートロブシュ反応及びオキシ反応に対する触媒能について実施例をも

って更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

既知の方法 [G. Longoni et al. Journal of American Chemical Society, 102 3243、7973 (1980)、Journal of Chemical Society, Dalton, 1433(1983)] で合成された  $[\text{Fe}_3\text{Pt}_3(\text{CO})_{15}]$

$[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2(\text{Fe}/\text{Pt}$  原子比1.0) 0.78 gを窒素雰囲気下でn-ヘキサン100 mlに溶解させて得られる溶液に、あらかじめ320℃、10時間加熱排気処理を行なったシリカゲル(Davison製、20メッシュ) 20gを室温下添加し、攪拌しながら溶媒を蒸留除去し、複合金属クラスター化合物を担持した。上記の操作で得られた複合金属クラスター担持組成物2gを固定床流通式反応装置に充填し、空気流通(100 ml/min)下100℃、1時間加熱処理を行なった。さらに水素ガスの流通(100 ml/min)下400℃で2時間加熱処理した。このようにして得られた本発明の白金・鉄複合クラスター担持組成物は一酸化炭素と水素とのフィッシャートロブシュ反応

にして反応を行なった。この結果を表1に示すが、メタノールの生成は極めて低かった。

#### 比較例 2

実施例1で使用した  $[\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}]$   $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ の代わりに  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$   $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ を用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示すが、反応活性はみられなかった。

#### 比較例 3、4

比較例3は、実施例1で使用した  $[\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}]$   $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ の代わりに市販の  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ を用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。比較例4は実施例1で使用した  $[\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}]$   $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ の代わりに市販の  $\text{PdCl}_2$ を用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。これらの結果を表1に示す。

#### 実施例 5

既知の方法で合成された  $[\text{Fe}_3\text{Pt}_3(\text{CO})_{15}]$   $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2(\text{Fe}/\text{Pt}$  原子比1.0) 0.78gを窒素雰囲気下でn-ヘキサン100 mlに溶解

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250℃として反応圧力5 kg/cm<sup>2</sup>で一酸化炭素：水素=1：2(体積比)の混合ガスを空間速度(GHSV)1000 h<sup>-1</sup>で供給した。反応結果を表1に示す。

#### 実施例 2、3

実施例2は、実施例1で使用した白金・鉄複合クラスター  $[\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}]$   $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ の代わりに  $[\text{PtFe}_4(\text{CO})_{16}]$   $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ を用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。実施例3は、実施例1で使用した

$[\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}]$   $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ の代わりに  $[\text{Pd}_6\text{Fe}_6(\text{CO})_{24}\text{H}]$   $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ を用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。これらの結果を表1に示す。

#### 比較例 1

実施例1で使用した  $[\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}]$   $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ の代わりに  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$   $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ を用いた以外、実施例1と同様

させて得られる溶液に、あらかじめ320℃、10時間加熱排気処理を行なったシリカゲル(Davison製、20メッシュ) 20gを室温下添加し、攪拌しながら溶媒を蒸留除去し、複合金属クラスター化合物を担持した。上記の操作で得られた複合金属クラスター担持組成物2gを固定床流通式反応装置に充填し、空気流通(100 ml/min)下100℃、1時間加熱処理を行なった。さらに水素ガスの(100 ml/min)下400℃で2時間加熱処理した。このようにして得られた白金・鉄複合クラスター担持組成物は、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。反応には熱処理に供した装置をそのまま使用した。反応は触媒層を135℃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(流通60 ml/min、全圧1気圧)を供給することにより行った。結果を表2に示す。

#### 実施例 6

実施例5で使用した白金・鉄複合クラスター  $[\text{Fe}_3\text{Pt}_3(\text{CO})_{15}]$   $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ の代わりに

[Pd<sub>6</sub>Fe<sub>6</sub>(CO)<sub>24</sub>H] [NMe<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> 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。結果を表 2 に示す。

## 比較例 5

実施例 5 で使用した [Pt<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>15</sub>] [NMe<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> の代わりに [Pt<sub>12</sub>(CO)<sub>24</sub>] [NMe<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> 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。結果を表 2 に示す。

## 実施例 7

実施例 5 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 162℃ に変更したこと以外、実施例 5 と同様にして反応を行なった。結果を表 3 に示す。

## 実施例 8、9

実施例 8 は実施例 7 で使用した [Pt<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>15</sub>] [NMe<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> の代わりに [PtFe<sub>4</sub>(CO)<sub>16</sub>] [NMe<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> を用いたこと以外、実施例 7 と同様にして反応を行なった。実施例 9 は、実施例 7 で使用した [Pt<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>15</sub>] [NMe<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> の代わりに [Pd<sub>6</sub>Fe<sub>6</sub>(CO)<sub>24</sub>H] [NMe<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> を用いたこと以外、実施例 7 と同様にして反応を行なった。これらの結果を表 3 に示す。

を用いたこと以外、実施例 7 と同様にして反応を行なった。これらの結果を表 3 に示す。

## 比較例 6

実施例 7 で使用した [Pt<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>15</sub>] [NMe<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> 代わりに [Pt<sub>12</sub>(CO)<sub>24</sub>] [NMe<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)]<sub>2</sub> を用いたこと以外、実施例 7 と同様にして反応を行なった。結果を表 3 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
触媒							
前駆体/SiO <sub>2</sub>	[Pt <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>15</sub> ] <sup>2-</sup>	[PtFe <sub>4</sub> (CO) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	[Pd <sub>6</sub> Fe <sub>6</sub> (CO) <sub>24</sub> H] <sup>2-</sup>	[Pt <sub>12</sub> (CO) <sub>24</sub> ] <sup>2-</sup>	[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	PdCl <sub>2</sub>
金属担持量 (wt%)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Fe/Pt 又は Pd (原子比)	1.0	4.0	1.0	0.0	—	0.0	0.0
反応結果							
CO 転化率 (%)	0.2	1.7	0.5	0.1	—	0.03	0.04
生成物 (mmo l)							
CH <sub>3</sub> OH	13	12	20	4.2	—	1.5	1.5
CH <sub>4</sub>	—	31	5.4	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	—	88	—	—	—	—	—

(注) 生成物 = 各反応生成物量 (mmo l) / Pt 又は Pd 1.0 mmo l / min

表 2

	実施例 5	実施例 6	比較例 5
触媒			
前駆体/SiO <sub>2</sub>	[Pt <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>15</sub> ] <sup>2-</sup>	[Pd <sub>6</sub> Fe <sub>6</sub> (CO) <sub>24</sub> ] <sup>3-</sup>	[Pt <sub>12</sub> (CO) <sub>24</sub> ] <sup>2-</sup>
金属担持量(wt%)	2.0	2.0	2.0
Fe/Pt 又はPd (原子比)	1.0	1.0	0.0
反応結果			
生成物(mmo l)			
EtCHO+PrOH	0.019	0.027	0.0056
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.021	1.20	0.021
含酸素化合物			
選択率 (mo l%)	48	2	2
アルコール			
選択率 (mo l%)	37	79	8

(注) 生成物 = 各反応生成物量(mmo l) / Pt又はPd 1.0 mmo l / min

含酸素化合物選択率 = [(EtCHO+PrOH) / (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + EtCHO + PrOH)] × 100

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

表 3

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 6
触媒				
前駆体/SiO <sub>2</sub>	[Pt <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>15</sub> ] <sup>2-</sup>	[PtFe <sub>4</sub> (CO) <sub>16</sub> ] <sup>2-</sup>	[Pd <sub>6</sub> Fe <sub>6</sub> (CO) <sub>24</sub> H] <sup>3-</sup>	[Pt <sub>12</sub> (CO) <sub>24</sub> ] <sup>2-</sup>
金属担持量(wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5
Fe/Pt 又はPd (原子比)	1.0	4.0	1.0	0.0
反応結果				
生成物(mmo l)				
PrCHO+BuOH	0.0074	0.0014	0.0050	0.00095
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.011	0.0014	0.81	0.0035
含酸素化合物				
選択率 (mo l%)	40	50	0.6	21
アルコール				
選択率 (mo l%)	97	88	98	41

(注) 生成物 = 各反応生成物量(mmo l) / Pt又はPd 1.0 mmo l / min

含酸素化合物選択率 = [(PrCHO+BuOH) / (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + PrCHO + BuOH)] × 100

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