

明 細 書

発明の名称： 酢酸アリル製造用触媒及び酢酸アリルの製造方法

技術分野

[0001] 本開示の内容は、酢酸アリル製造用触媒及びその製造方法並びにその触媒を用いた酢酸アリルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酢酸アリルは、溶剤やアリルアルコールの製造原料などとして用いられる重要な工業原料の一つである。酢酸アリルの製造方法には、プロピレン、酢酸及び酸素を原料とし、気相反応又は液相反応によって酢酸アリルを得る方法がある。この反応に用いられる触媒としては、パラジウムを主触媒成分とし、助触媒成分としてアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を担体に担持した触媒が公知であり、広く用いられている。例えば、特開平2-91045号公報（特許文献1）には、パラジウム、酢酸カリウム、及び銅を担体に担持した触媒を用いる酢酸アリルの製造方法が開示されている。

[0003] 更に、その他の触媒成分についても検討がされており、例えば、特開昭52-153908号公報（特許文献2）には、パラジウム（ⅠⅠ）アセチルアセトネート、モリブデン（ⅤⅠ）ジオキシアセチルアセトネート、及び酢酸カリウムを担体に担持した、活性低下を抑制した触媒を用いる酢酸アリルの製造方法が開示されている。

[0004] 特開2008-279437号公報（特許文献3）には、パラジウムと、金と、銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物と、酢酸カリウムとを担体に担持した、活性低下を抑制した触媒を用いる酢酸アリルの製造方法が開示されている。

[0005] 特公平7-029980号公報（特許文献4）には、パラジウムと銅、鉛、ルテニウム及びレニウムから選ばれる少なくとも1種の金属、並びに酢酸カリウムが担体に担持された触媒を用いる酢酸アリルの製造方法が開示され

ている。しかし、「銅、鉛、ルテニウム及びレニウムから選ばれる少なくとも１種の金属」についてはそれぞれ個々の金属についての実施例のみが記載されており、銅とルテニウムなど２種以上の金属を組み合わせた場合の実施例はない。

[0006] また、酢酸アリルの場合とは反応は異なるが、例えば、特表２００３－５２５７２３号公報（特許文献５）には、エチレンを出発原料とする酢酸ビニルの製造において、第一工程でパラジウム塩を、第二工程で金塩を担体に担持し、還元処理後、第三工程で酢酸銅（ⅠⅠ）と酢酸カリウムを担持することによって二酸化炭素の生成を抑制した酢酸ビニル製造用触媒の製造方法が開示されている。

[0007] なお、酢酸ビニル製造用の触媒技術の確立は古く、酢酸ビニル製造用触媒の技術を酢酸アリル製造用触媒技術へ応用展開する試みもなされてきたが、反応原料をエチレンからプロピレンに変更すると、その触媒の基本性能が著しく見劣りする結果しか得られなかったことが、「触媒」、Vol. 33、No. 1（1991）、28～32頁（非特許文献１）に記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献１：特開平２－９１０４５号公報
特許文献２：特開昭５２－１５３９０８号公報
特許文献３：特開２００８－２７９４３７号公報
特許文献４：特公平７－０２９９８０号公報
特許文献５：特表２００３－５２５７２３号公報

非特許文献

- [0009] 非特許文献１：「触媒」、Vol. 33、No. 1（1991）、28～32頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本開示は、改善された活性を有する酢酸アリル製造用触媒を提供する。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、少なくともパラジウムと、ルテニウムと、銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素と、アルカリ金属塩とが担体に担持された触媒が、高活性で、かつ、選択性が改善された酢酸アリル製造用触媒となることを見出した。

[0012] 本開示は、以下の態様〔1〕～〔9〕を包含する。

〔1〕

プロピレン、酢酸及び酸素を原料として酢酸アリルを製造する際に用いる触媒であって、(a)パラジウム、(b)ルテニウム、(c)銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素、並びに(d)アルカリ金属塩が(e)担体に担持されている酢酸アリル製造用触媒。

〔2〕

(b)ルテニウムの量が、(a)パラジウム100質量部に対し、0.8～16.7質量部である、〔1〕に記載の酢酸アリル製造用触媒。

〔3〕

(c)銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の合計量が、(a)パラジウム100質量部に対し、5.0～150.0質量部である、〔1〕又は〔2〕に記載の酢酸アリル製造用触媒。

〔4〕

(c)銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素が、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1種である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の酢酸アリル製造用触媒。

〔5〕

前記(d)アルカリ金属塩が、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム及び酢酸セシウムから選ばれる少なくとも1種である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の酢酸アリル製造用触媒。

〔6〕

(a) パラジウム、(b) ルテニウム、(c) 銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の合計量、並びに前記(d) アルカリ金属塩の質量比が、(a) : (b) : (c) : (d) = 100 : 0.8 ~ 16.7 : 5.0 ~ 150.0 : 157 ~ 3920である[1] ~ [5]のいずれかに記載の酢酸アリル製造用触媒。

[7]

[1] ~ [6]のいずれかに記載の触媒を用いる、プロピレン、酢酸及び酸素を原料とする酢酸アリルの製造方法。

[8]

以下の工程を含む酢酸アリル製造用触媒の製造方法。

工程1. パラジウムを含む化合物、ルテニウムを含む化合物並びに銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物の溶液を調製し、前記溶液を(e)担体と接触させて前記パラジウムを含む化合物、前記ルテニウムを含む化合物並びに前記銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物を前記(e)担体に担持して担持担体(A)を得る工程

工程2. 工程1で得られた前記担持担体(A)に(f)アルカリ性溶液を接触含浸させて含浸担体(B)を得る工程

工程3. 工程2で得られた前記含浸担体(B)に還元処理を行い、金属担持担体(C)を得る工程

工程4. 工程3で得られた前記金属担持担体(C)に(d)アルカリ金属塩を担持する工程

[9]

前記銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物が、塩化銅である、[8]に記載の酢酸アリル製造用触媒の製造方法。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、改善された活性を有する酢酸アリル製造用触媒を提供す

ることができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の好ましい実施の形態について説明するが、本発明はこれらの形態のみに限定されるものではなく、その精神と実施の範囲内において様々な応用が可能であることを理解されたい。なお、本開示では、数値範囲について「～」を使用する場合には、両端の数値は、それぞれ上限値及び下限値であり、数値範囲に含まれる。上限値又は下限値が複数記載されている場合は、上限値と下限値の全ての組み合わせから数値範囲を作ることができる。同様に、複数の数値範囲が記載されている場合は、それらの数値範囲から上限値と下限値を個別に選択して組み合わせることで、別個の数値範囲を作ることができる。

[0015] <触媒及び触媒の製造方法>

一実施形態の酢酸アリル製造用触媒は、(a)パラジウム、(b)ルテニウム、(c)銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素、並びに(d)アルカリ金属塩が(e)担体に担持されているものである。酢酸アリル製造用触媒には、必要に応じて他の成分が担持されていてもよい。ただし、好ましくは、酢酸アリル製造用触媒には金は担持されない。酢酸アリル製造用触媒を用いることにより、高い空時収率で、かつ、高選択率で酢酸アリルを得ることができる。その結果、酢酸アリルの製造コストを削減でき、効率的に酢酸アリルを製造することが可能となる。

[0016] 酢酸アリル製造用触媒は、以下の工程をこの順序で含む方法により製造されることが好ましい。

工程1. パラジウムを含む化合物、ルテニウムを含む化合物並びに銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物の溶液を調製し、溶液を(e)担体と接触させてパラジウムを含む化合物、ルテニウムを含む化合物並びに銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物を(e)担体に担持して担持担体(A)を得る工程

工程 2. 工程 1 で得られた担持担体 (A) に (f) アルカリ性溶液を接触含浸させて含浸担体 (B) を得る工程

工程 3. 工程 2 で得られた含浸担体 (B) に還元処理を行い、金属担持担体 (C) を得る工程

工程 4. 工程 3 で得られた金属担持担体 (C) に (d) アルカリ金属塩を担持する工程

酢酸アリル製造用触媒の製造方法は、この方法には限定されず、工程 1 と工程 2 の順序を入れ替えることも可能である。ただし、工程 3 は工程 1 及び工程 2 の後でなければならない。各工程の前後には他の工程が含まれていてもよい。以下、これらの成分及び工程について説明する。

[0017] (a) パラジウム

本開示において、(a) パラジウムとは、いずれの価数を持つものであってもよいが、好ましくは金属パラジウムである。ここでいう「金属パラジウム」とは、0 価の価数を持つパラジウムである。金属パラジウムは、通常、2 価及び／又は 4 価のパラジウムイオンを、還元剤：例えば、ヒドラジン、水素ガスなどを用いて還元することにより得ることができる。(a) パラジウムは、実質的にすべてが金属パラジウムであることが好ましい。酢酸アリル製造用触媒において、全てのパラジウムが金属状態になくてもよい。

[0018] (a) パラジウムの原料すなわちパラジウムを含む化合物には特に制限はない。金属パラジウムを用いることはもちろん、金属パラジウムに転化可能なパラジウム前駆体を用いることも可能である。本開示において「パラジウムを含む化合物」は、金属パラジウムも包含する。パラジウム前駆体の例としては、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、塩化パラジウム酸ナトリウム、塩化パラジウム酸カリウム、塩化パラジウム酸バリウム、酢酸パラジウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、塩化パラジウム酸ナトリウムが用いられる。パラジウムを含む化合物は、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0019] 酢酸アリル製造用触媒中の (a) パラジウムと (e) 担体との質量比は、

(e) 担体 100 質量部に対し、(a) パラジウムが 0.1 ~ 10 質量部であることが好ましく、0.5 ~ 5 質量部であることがより好ましく、1.0 ~ 3 質量部であることが更に好ましい。この比は、原料の仕込み量から算出される計算値である。例えば、パラジウム原料としてパラジウム前駆体を使用する場合は、使用するパラジウム前駆体中のパラジウム元素の質量と担体の質量との比で算出する。

[0020] (b) ルテニウム

本開示において、(b) ルテニウムとは、いずれの価数を持つものであってもよいが、好ましくは金属ルテニウムである。ここでいう「金属ルテニウム」とは、0 価の価数を持つルテニウムである。金属ルテニウムは、通常、3 価及び／又は 4 価のルテニウムイオンを、還元剤：例えば、ヒドラジン、水素ガスなどを用いて還元することにより得ることができる。(b) ルテニウムは、実質的にすべてが金属ルテニウムであることが好ましい。酢酸アリル製造用触媒において、全てのルテニウムが金属状態になくてもよい。

[0021] (b) ルテニウムの原料すなわちルテニウムを含む化合物には特に制限はない。金属ルテニウムを用いることはもちろん、金属ルテニウムに転化可能なルテニウム前駆体を用いることも可能である。本開示において「ルテニウムを含む化合物」は、金属ルテニウムも包含する。ルテニウム前駆体の例としては、塩化ルテニウム、カルボニルルテニウム、塩化ヘキサアンミンルテニウム、五塩化ルテニウムニカリウム、五塩化ルテニウムニナトリウム、六塩化ルテニウムニカリウム、六塩化ルテニウムニナトリウム、テトラオキソルテニウム酸カリウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、塩化ルテニウムが用いられる。ルテニウムを含む化合物は、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0022] 酢酸アリル製造用触媒中の (b) ルテニウムと (e) 担体との質量比は、(e) 担体 100 質量部に対し、(b) ルテニウムが 0.01 ~ 0.30 質量部であることが好ましく、0.04 ~ 0.25 質量部であることがより好ましく、0.05 ~ 0.15 質量部であることが更に好ましい。この比は、

原料の仕込み量から算出される計算値である。例えば、ルテニウム原料としてルテニウム前駆体を使用する場合は、使用するルテニウム前駆体中のルテニウム元素の質量と担体の質量との比で算出する。

[0023] 酢酸アリル製造用触媒中の（b）ルテニウムの量は、（a）パラジウム 100 質量部に対し、好ましくは 0.8 質量部以上であり、より好ましくは 1.7 質量部以上であり、更に好ましくは 2.5 質量部以上である。酢酸アリル製造用触媒中の（b）ルテニウムの量は、（a）パラジウム 100 質量部に対し、好ましくは 16.7 質量部以下であり、より好ましくは 15.0 質量部以下であり、更に好ましくは 13.0 質量部以下である。酢酸アリル製造用触媒中の（b）ルテニウムの量は、（a）パラジウム 100 質量部に対し、好ましくは 0.8～16.7 質量部であり、より好ましくは 1.7～15.0 質量部であり、更に好ましくは 2.5～13.0 質量部である。この比は、原料の仕込み量から算出される計算値である。なお、ここでの質量比はパラジウム元素とルテニウム元素との質量比である。ルテニウムの量を上記範囲とすることで、酢酸アリル生成反応における酢酸アリルの空時収率と、酢酸アリル選択率とをバランス良く得ることができる。

[0024] （c）銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも 1 種の元素

本開示において、（c）銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも 1 種の元素における各元素は、いずれの価数を持つものであってもよいが、好ましくは金属銅、金属ニッケル、金属亜鉛及び金属コバルト等の金属状態の元素である。ここでいう「金属状態の元素」とは、0 価の価数を持つものである。金属状態の元素は各金属に転化可能な前駆体を還元剤：例えば、ヒドラジン、水素ガスなどを用いて還元することにより得ることができる。（c）銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも 1 種の元素は、実質的にすべてが金属状態の元素であることが好ましい。酢酸アリル製造用触媒において、全ての銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトが金属状態になくてもよい。

- [0025] (c) 銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の原料すなわち銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物には、特に制限はない。金属銅、金属ニッケル、金属亜鉛及び金属コバルトから選ばれる少なくとも1種を用いることはもちろん、前記各元素の金属に転化可能な前駆体を用いることも可能である。本開示において「銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物」は、金属銅、金属ニッケル、金属亜鉛及び金属コバルトも包含する。各元素の金属に転化可能な前駆体として、これらの元素の硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物などの可溶性塩を使用することができる。有機酸塩としては、例えば、酢酸塩などが挙げられる。ハロゲン化物としては、例えば、塩化物が挙げられる。一般には、入手しやすく、水溶性である化合物が好ましい。好ましい前駆体としては、例えば、硝酸銅、酢酸銅、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸コバルト、酢酸コバルト、及び塩化銅が挙げられる。これらの中では、原料の安定性、及び入手のしやすさの観点から、酢酸銅及び塩化銅から選ばれる少なくとも1種が好ましく、塩化銅が最も好ましい。銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0026] (c) 銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素は、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、銅であることがより好ましい。
- [0027] 酢酸アリル製造用触媒中の(c) 銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素と(e) 担体との質量比は、(e) 担体100質量部に対し、(c) 銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の合計量が0.05～2.0質量部であることが好ましく、0.1～1.0質量部であることがより好ましく、0.2～0.5質量部であることが更に好ましい。この比は、原料の仕込み量から算出される計算値である。例えば、銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも

1種の元素の原料として塩化物を使用する場合は、使用する塩化物中の銅、ニッケル、亜鉛及びコバルト元素の合計質量と担体の質量との比で算出する。

[0028] 酢酸アリル製造用触媒中の(c)銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の合計量は、(a)パラジウム100質量部に対し、好ましくは5.0質量部以上であり、より好ましくは8.0質量部以上であり、更に好ましくは16.0質量部以上である。酢酸アリル製造用触媒中の(c)銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の合計量は、(a)パラジウム100質量部に対し、好ましくは150.0質量部以下であり、より好ましくは75.0質量部以下であり、更に好ましくは40.0質量部以下である。酢酸アリル製造用触媒中の(c)銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の合計量は、(a)パラジウム100質量部に対し、好ましくは5.0～150.0質量部であり、より好ましくは8.0～75.0質量部であり、更に好ましくは16.0～40.0質量部である。酢酸アリル製造用触媒中の(c)銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の合計量は、(a)パラジウム100質量部に対し、20.0～35.0質量部であってもよく、24.0～32.0質量部であってもよい。この比は、原料の仕込み量から算出される計算値である。なお、ここでの質量比はパラジウム元素と銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の合計量との質量比である。上記範囲とすることで、酢酸アリル生成反応における酢酸アリルの空時収率と、酢酸アリル選択率とをバランス良く得ることができる。

[0029] (d) アルカリ金属塩

本開示において、(d)アルカリ金属塩は、アルカリ金属塩から選ばれる少なくとも1種の化合物である。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムが挙げられ、ナトリウム、及びカリウムから選ばれる少なくとも1種が好ましく、カリウムが更に好ましい。

。アルカリ金属塩としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、酢酸塩、硝酸塩及び炭酸水素塩が挙げられる。具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウム、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、硝酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどが挙げられる。中でも酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、及び酢酸セシウムから選ばれる少なくとも１種が好ましく、酢酸カリウム、及び酢酸セシウムから選ばれる少なくとも１種が更に好ましい。

[0030] 酢酸アリル製造用触媒中の（ｄ）アルカリ金属塩と（ｅ）担体との質量比は、（ｅ）担体１００質量部に対し、（ｄ）アルカリ金属塩が２．０～５０質量部であることが好ましく、３．０～３０質量部であることがより好ましく、８．０～２０質量部であることが更に好ましい。この比は、使用するアルカリ金属塩の質量と担体の質量との比で算出する。

[0031] 酢酸アリル製造用触媒中の（ｄ）アルカリ金属塩の量は、（ａ）パラジウム１００質量部に対し、好ましくは１５７質量部以上であり、より好ましくは２００質量部以上であり、更に好ましくは５００質量部以上である。酢酸アリル製造用触媒中の（ｄ）アルカリ金属塩の量は、（ａ）パラジウム１００質量部に対し、好ましくは３９２０質量部以下であり、より好ましくは２０００質量部以下であり、更に好ましくは１０００質量部以下である。酢酸アリル製造用触媒中の（ｄ）アルカリ金属塩の量は、（ａ）パラジウム１００質量部に対し、好ましくは１５７～３９２０質量部であり、より好ましくは２００～２０００質量部であり、更に好ましくは５００～１０００質量部である。この比は、原料の仕込み量から算出される計算値である。なお、ここでの質量比はパラジウム元素とアルカリ金属塩との質量比である。アルカリ金属塩の量を上記範囲とすることで、酢酸アリル生成反応における触媒の活性と、酢酸アリル選択率とをバランス良く得ることができる。

[0032] （ｅ）担体

（ｅ）担体には、特に制限はない。（ｅ）担体としては、触媒用担体とし

て一般に用いられている多孔質物質を用いることができる。好ましい具体例としてはシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、珪藻土、モンモリロナイト、チタニア及びジルコニアが挙げられ、より好ましくはシリカである。(e)担体としてシリカを主成分とするものを用いる場合には、(e)担体のシリカ含有量は、(e)担体の質量に対して、好ましくは少なくとも50質量%、より好ましくは少なくとも90質量%である。

[0033] (e)担体は、BET法で測定した比表面積が $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることが好ましく、特に好ましくは $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。(e)担体の嵩密度は、 $50 \sim 1000 \text{ g/L}$ の範囲であることが好ましく、特に好ましくは $300 \sim 500 \text{ g/L}$ の範囲である。(e)担体の吸水率は、 $0.05 \sim 3 \text{ g/g}$ －担体であることが好ましく、特に好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ g/g}$ －担体の範囲である。(e)担体の細孔構造は、その平均細孔直径が $1 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲であることが好ましく、特に好ましくは $2 \sim 800 \text{ nm}$ の範囲である。平均細孔直径が 1 nm 以上であると、ガスの拡散を容易にすることができる。一方、平均細孔直径が 1000 nm 以下であると、触媒活性を得るために必要な担体の比表面積を確保することができる。

[0034] 担体の細孔径分布の測定には、水銀圧入法及びガス吸着法(BJH法)が広く利用されている。IUPAC(国際純正・応用化学連合)の細孔の分類で見ると、水銀圧入法では 50 nm 以上のマクロ細孔及び $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ 未満のメソ細孔の一部が、ガス吸着法ではメソ細孔と 2 nm 以下のミクロ細孔を測定することができる。細孔径のサイズに応じて適切な測定方法を選択することができる。

[0035] 本開示において、担体の吸水率は、以下の測定方法で測定した数値をいう。

1. 担体約 5 g を天秤で精秤し、 100 mL のビーカーに入れる。このときの質量を w_1 とする。

2. 担体が完全に覆われるように、イオン交換水約 15 mL をビーカーに

加える。

3. 30分間放置する。

4. 担体から上澄みのイオン交換水を除く。

5. 担体の表面に付着した水を、表面の光沢がなくなるまで、紙タオルで軽く押さえて除去する。

6. 担体及びイオン交換水の合計の質量を精秤する。このときの質量を w_2 とする。

7. 以下の式から担体の吸水率を算出する。

$$\text{吸水率 (g/g-担体)} = (w_2 - w_1) / w_1$$

[0036] したがって、担体の吸水量 (g) は担体の吸水率 (g/g-担体) × 使用する担体の質量 (g) により計算される。

[0037] (e) 担体の形状には特に制限はない。具体例として、粉末状、球状、ペレット状などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。用いられる反応形式、反応器などに対応させ、最適な形状を選択すればよい。

[0038] (e) 担体の粒子の大きさにも特に制限はない。気相反応用固定床の管型反応器に用いる際は、(e) 担体が球状である場合、その粒子直径は1～10 mmの範囲であることが好ましく、より好ましくは2～8 mmの範囲である。管型反応器に触媒を充填して気相反応を行う場合、粒子直径が1 mm以上であると、ガスを流通させるときの圧力損失の過度の増大を防止して、有効にガス流通を行うことができる。一方、粒子直径が10 mm以下であると、触媒粒子内部まで原料ガスを拡散させることが容易となり、有効に触媒反応を進行させることができる。

[0039] (f) アルカリ性溶液

工程2において用いる(f) アルカリ性溶液としては特に制限はなく、いかなるアルカリ性の溶液でも用いることができる。(f) アルカリ性溶液は、いかなるアルカリ性化合物の溶液であってもよい。アルカリ性化合物の例としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の重炭酸塩、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸

塩、及びアルカリ金属又はアルカリ土類金属のケイ酸塩が挙げられる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、及びカリウムが好ましく、アルカリ土類金属としてはバリウム及びストロンチウムが好ましい。なかでも好ましいアルカリ性化合物としては、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化バリウムなどが挙げられる。（f）アルカリ性溶液との接触により、パラジウムを含む化合物、ルテニウムを含む化合物、並びに銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物の一部又は全部を酸化物又は水酸化物に変換することができる。

[0040] アルカリ性化合物は、適切には、（a）パラジウム、（b）ルテニウム並びに（c）銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の合計に対して過剰に使用する。例えば、アルカリ性化合物のモル量とアルカリ性化合物の価数の積は、パラジウムを含む化合物に含まれるパラジウム元素のモル量とパラジウムの価数との積、ルテニウムを含む化合物に含まれるルテニウム元素のモル量とルテニウムの価数との積、及び（c）銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物に含まれる銅元素、ニッケル元素、亜鉛元素及びコバルト元素のモル量と前記金属の価数のそれぞれとの積の和の1.1倍超、3.0倍以下であることが好ましく、1.5倍超、2.0倍以下であることがより好ましい。

[0041] アルカリ性化合物の溶液を形成する際の溶媒としては、特に制限はなく、水、及びアルコールから選ばれる少なくとも1種が挙げられ、好ましくは水、メタノール、及びエタノールから選ばれる少なくとも1種であり、水が特に好ましい。

[0042] <酢酸アリル製造用触媒の製造方法>

次に酢酸アリル製造用触媒の製造方法の各工程について説明する。

工程1

本工程では、パラジウムを含む化合物、ルテニウムを含む化合物並びに銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する

化合物の溶液を調製し、前記溶液を（e）担体と接触させて担持を行う。これらの化合物の（e）担体への担持状態は、いわゆる「エッグシェル型」であることが好ましい。エッグシェル型担持触媒を得る場合、パラジウムを含む化合物、ルテニウムを含む化合物並びに銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物の溶液の（e）担体への担持方法は、結果的にエッグシェル型担持触媒が得られる方法であれば特に制限はない。エッグシェル型とは、担体粒子又は成形体内における金属パラジウムなどの活性成分の分布状態のひとつで、ほとんどの活性成分が担体粒子又は成形体の外表面近傍に存在する状態のことをいう。その方法としては、具体的には、水、アセトンなどの適当な溶媒、あるいは塩酸、硝酸、酢酸などの無機酸若しくは有機酸又はそれらの溶液に、原料化合物を溶解させ、担体の表層に直接的に担持させる方法、及び間接的に担持させる方法などが挙げられる。直接的に担持させる方法としては、例えば、含浸法、及びスプレー法を挙げることができる。間接的に担持させる方法としては、後述のように、先にパラジウムを含む化合物とルテニウムを含む化合物並びに銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物の溶液を担体に担持させ（工程1）、次いで（f）アルカリ性溶液の接触含浸（工程2）によって担体粒子内部のパラジウムを含む化合物、ルテニウムを含む化合物並びに銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物を担体粒子の表層に移動させた後、還元を行う（工程3）方法などを挙げることができる。

[0043] パラジウムを含む化合物、ルテニウムを含む化合物並びに銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物の（e）担体への担持は、パラジウムを含む化合物、ルテニウムを含む化合物並びに銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物の溶液を調製し、その溶液を適切な量の（e）担体に含浸させることにより行うことができる。より具体的には、水、アセトンなどの適当な溶剤、又は塩酸、硝酸、酢酸などの無機酸若しくは有機酸を含む溶液に、パ

ラジウムを含む化合物、ルテニウムを含む化合物並びに銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物を溶解させて溶液を調製した後に、この溶液を担体に含浸させて、担持担体（A）を得る。含浸に続いて乾燥を行ってもよいが、乾燥工程を省略して工程2へ進む方が工程を省略できるため好ましい。

[0044] 工程2

本工程は、工程1で得られた担持担体（A）に（f）アルカリ性溶液を接触含浸させて含浸担体（B）を得る工程である。担持担体（A）と（f）アルカリ性溶液との接触条件には特に制限はないが、接触時間は好ましくは0.5～100時間の範囲であり、より好ましくは3～50時間の範囲である。接触時間を0.5時間以上とすることで、触媒成分を所望の量担持させて、十分な触媒性能を得ることができる。接触時間を100時間以下とすることで、担体の劣化を抑制することができる。

[0045] 接触温度は、特に制限はないが、好ましくは10～80℃の範囲、より好ましくは20～60℃の範囲である。接触温度を10℃以上とすることで、変換反応を十分に進行させることができる。接触温度を80℃以下とすることで、パラジウム、ルテニウム、銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトの凝集を抑制することができる。本工程で得られたアルカリ性溶液を接触含浸させたものを含浸担体（B）とする。

[0046] 工程3

本工程は、工程2で得られた含浸担体（B）に還元処理を行う工程である。還元反応は含浸担体（B）と還元剤又はその溶液とを接触させることで行う。還元方法としては、液相還元及び気相還元のどちらを用いることもできる。本工程で得られた金属担持担体を金属担持担体（C）とする。

[0047] 液相還元は、アルコール若しくは炭化水素類を用いた非水系、又は水系のいずれで行ってもよい。還元剤としては、例えば、カルボン酸及びその塩、アルデヒド、過酸化水素、糖類、多価フェノール、ハウ素化合物、アミン、ヒドラジンなどを用いることができる。カルボン酸及びその塩の例としては

、シュウ酸、シュウ酸カリウム、ギ酸、ギ酸カリウム、クエン酸カリウム、及びクエン酸アンモニウムが挙げられる。アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、及びアセトアルデヒドが挙げられる。糖類としては、例えば、グルコースが挙げられる。多価フェノールとしては、例えば、ハイドロキノンが挙げられる。ホウ素化合物としては、例えば、ジボラン、及び水素化ホウ素ナトリウムが挙げられる。中でも、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ハイドロキノン、水素化ホウ素ナトリウム、及びクエン酸カリウムが好ましく、より好ましくはヒドラジンである。

[0048] 液相法で還元を行う場合、その温度に特に制限はないが、液相温度を0～100℃の範囲とすることが好ましく、10～50℃の範囲とすることがより好ましい。液相温度が0℃以上であると、十分な還元速度を得ることができる。一方、液相温度が100℃以下であると、パラジウム及びルテニウムの凝集を抑制することができる。

[0049] 気相還元は含浸担体（B）と還元性気体とを接触させて行う。気相還元を用いる還元剤としては、例えば、水素ガス、一酸化炭素、アルコール、アルデヒド、及びエチレン、プロピレン、イソブテンなどのオレフィンからなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。還元剤は、好ましくは、水素ガス、及びプロピレンから選択される少なくとも1種である。

[0050] 気相還元を行う場合、その温度に特に制限はないが、含浸担体（B）を30～350℃の範囲に加熱することが好ましく、100～300℃の範囲に加熱することがより好ましい。加熱温度が30℃以上であると、十分な還元速度を得ることができる。一方、加熱温度が350℃以下であると、パラジウム及びルテニウムの凝集を抑制することができる。

[0051] 気相還元処理の処理圧力は、特に制限はないが、設備の観点から0.0～3.0 MPa G（ゲージ圧）の範囲であることが好ましく、0.1～1.0 MPa G（ゲージ圧）の範囲であることがより好ましい。

[0052] 気相還元を行う場合の還元剤の供給速度は、標準状態において、空間速度（以下、SVと記す）10～15000 h⁻¹の範囲であることが好ましく

、 $100 \sim 8000 \text{ h r}^{-1}$ の範囲であることが特に好ましい。

[0053] 気相還元は、いかなる還元性物質濃度で行ってもよく、必要に応じて希釈剤として、不活性ガスを加えてもよい。不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、アルゴン、窒素ガスなどが挙げられる。気化させた水の存在下で水素ガス、プロピレンなどの還元剤を用いて還元を行ってもよい。

[0054] 還元処理前の触媒を反応器に充填し、プロピレンガスで還元した後、さらに酸素及び酢酸を導入し、酢酸アリルの製造を行ってもよい。この場合、工程4の(d)アルカリ金属塩の担持は工程2と工程3の間に実施する。

[0055] 金属担持担体(C)には、必要に応じて水による洗浄を行ってもよい。洗浄は、連続方式で行ってよく、バッチ方式で行ってもよい。洗浄温度は、好ましくは $5 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは $15 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲である。洗浄時間には特に制限はない。残存する好ましくない不純物の除去を行うのに十分な条件を選択することが好ましい。好ましくない不純物としては、例えば、塩素含有化合物が挙げられる。洗浄後、必要に応じて金属担持担体(C)を加熱乾燥してもよい。

[0056] 工程4

本工程は、工程3で得られた金属担持担体(C)に、(d)アルカリ金属塩を担持する工程である。

[0057] (d)アルカリ金属塩は、金属担持担体(C)に必要な量の(d)アルカリ金属塩を含む溶液を含浸させ、乾燥することにより担持させることができる。(d)アルカリ金属塩の溶液の使用量は、担体吸水量の $0.9 \sim 1.0$ 質量倍であることが好ましい。使用する溶媒には特に制限はない。使用する(d)アルカリ金属塩を溶解させたときに、担体吸水量の $0.9 \sim 1.0$ 質量倍の溶液を得ることができる溶解度を有するものであればどんな溶媒をも使用することができる。溶媒は、好ましくは水である。

[0058] 乾燥温度及び乾燥時間には特に制限はない。

[0059] <触媒成分組成>

酢酸アリル製造用触媒の(a)、(b)、(c)及び(d)の質量比は、

好ましくは (a) : (b) : (c) : (d) = 100 : 0.8 ~ 16.7 : 5.0 ~ 150.0 : 157 ~ 3920 であり、より好ましくは (a) : (b) : (c) : (d) = 100 : 1.7 ~ 15.0 : 8.0 ~ 75.0 : 200 ~ 2000 である。なお、(a)、(b)、及び(c)については成分元素の質量、(d)についてはアルカリ金属塩の質量の比である。

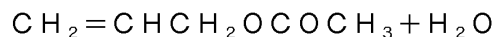
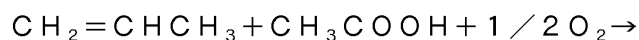
[0060] 本開示における酢酸アリル製造用触媒に含まれる金属元素の担持量及び組成比は、高周波誘導結合プラズマ発光分析装置（以下、「ICP」と略記する）、蛍光X線分析（以下、「XRF」と略記する）、原子吸光分析法などの化学分析により測定することもできる。

[0061] 測定法の例としては、一定量の触媒を、乳鉢等で粉碎し均一な粉末とした後、その触媒をフッ酸、王水等の酸に加えて加熱攪拌し、溶解させて均一な溶液とする。次に、その溶液を純水によって適当な濃度まで希釈し、その溶液をICPによって定量分析を行う方法が挙げられる。

[0062] <酢酸アリルの製造方法>

以下、酢酸アリル製造用触媒を用いた、酢酸アリルの製造方法について説明する。酢酸アリルの製造のための反応は、プロピレン、酸素及び酢酸を原料とし、気相で行うことが好ましい。気相反応の形式としては、特に制限はなく、公知の形式であってよい。気相反応の形式としては、例えば、固定床、流動床などが挙げられる。好ましくは、反応管に酢酸アリル製造用触媒を充填した固定床流通反応を採用することが実用上有利である。

[0063] 反応式は次式のとおりである。



[0064] 反応器に供給する原料ガスはプロピレン、酸素ガス及び気体状態の酢酸を含み、さらに必要に応じて窒素ガス、二酸化炭素、希ガスなどを希釈剤として含んでいてもよい。プロピレンと酢酸と酸素を反応原料と定義したときに、反応原料と希釈剤との比率は、モル比として反応原料：希釈剤=1：0.05～9であることが好ましく、反応原料：希釈剤=1：0.1～3である

ことがより好ましい。原料ガス中の酢酸、プロピレン、及び酸素の比率は、モル比として、酢酸：プロピレン：酸素＝１：１～１２：０．５～２であることが好ましい。

- [0065] 酢酸アリルの製造のための反応においては、水を反応系内に存在させると、酢酸アリル生成活性と触媒の活性維持に著しく効果がある。原料ガスは、０．５～２３ｍｏｌ％、又は０．５～２０ｍｏｌ％の水蒸気を含むことが好適である。
- [0066] 反応原料のプロピレンは高純度のものを用いることが好ましいが、メタン、エタン、プロパンなどの低級飽和炭化水素が混入していてもよい。
- [0067] 酸素は、窒素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガスで希釈されたもの、例えば、空気の形で供給できるが、反応ガスを循環させる場合には、一般には高濃度の酸素ガス、好適には９９ｍｏｌ％以上の純度の酸素ガスを用いるのが有利である。
- [0068] 反応原料のプロピレン及び酢酸は化石原料から製造されたものであっても、バイオマス原料から製造されたものでもよく、これらの混合物であってもよい。プロピレン、酢酸、及び酢酸アリルにおける１４Ｃ炭素原子の濃度は全炭素原子数に対して、 $1 \times 10^{-14} \sim 2 \times 10^{-12}$ であってもよい。
- [0069] 反応器の材質については特に制限はないが、耐食性を有する材料であることが好ましい。
- [0070] 反応温度に特に制限はない。反応温度は、好ましくは１００～３００℃の範囲であり、さらに好ましくは１２０～２５０℃の範囲である。反応圧力は、設備の点から０．０～３．０ＭＰａＧ（ゲージ圧）の範囲であることが実用上有利であるが、特に制限はない。反応圧力は、より好ましくは、０．１～１．５ＭＰａＧ（ゲージ圧）の範囲である。
- [0071] 固定床流通反応で反応を行う場合、原料ガスは、標準状態において $SV = 10 \sim 15000 \text{ h}^{-1}$ の範囲で触媒に供給されることが好ましく、 $300 \sim 8000 \text{ h}^{-1}$ の範囲で触媒に供給されることがより好ましい。

実施例

[0072] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの記載により何らの限定もされるものではない。

[0073] (実施例1) 触媒Aの製造

担体として、市販のシリカ球状担体（球体直径5 mm、比表面積 $155\text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水率 0.85 g/g －担体、嵩比重 473 g/L 、吸水量 402 g/L 、以下単に「シリカ担体」という。）を用い、触媒を以下の手順で製造した。

[0074] 工程1：パラジウムが19.79質量%となるように調整した塩化パラジウム酸ナトリウム水溶液30.3 g、塩化ルテニウム0.83 g、及び塩化銅2水和物4.6 gを混合し、純水で394 mLにメスアップした。これに前記シリカ担体1 Lを加え、全量を吸収させて担持担体（A－1）を得た。

工程2：メタケイ酸ナトリウム9水和物63.2 gに純水を加えて溶解させ、804 mLにメスアップした。これに工程1で得た担持担体（A－1）を浸漬させ、室温で20時間静置して、メタケイ酸ナトリウム溶液が含浸された含浸担体（B－1）を得た。

工程3：工程2で得られた含浸担体（B－1）のスラリーにヒドラジン1水和物40.1 gを添加し、緩やかに攪拌した後、25℃で4時間静置した。還元処理された含浸担体（B－1）を濾過後、ストップコック付のガラスカラムに移し、40時間純水を流通させて洗浄した。次いで、空気気流下に、110℃で4時間乾燥を行い、金属担持担体（C－1）を得た。

工程4：酢酸カリウム52 gに純水を加えて溶解させ、362 mLにメスアップした。これに工程3で得られた金属担持担体（C－1）を加え、全量を吸収させた。次いで、空気気流下に、110℃で4時間乾燥を行い、酢酸アリル製造用触媒Aを得た。

[0075] (実施例2) 触媒Bの製造

塩化ルテニウムの量を0.83 gから0.62 gに、メタケイ酸ナトリウム9水和物の量を63.2 gから62.2 gに、ヒドラジン1水和物の量を40.1 gから39.5 gに変更した以外は実施例1の操作を繰り返して、

触媒Bの製造を行った。

[0076] (実施例3) 触媒Cの製造

塩化ルテニウムの量を0.83gから1.24gに、メタケイ酸ナトリウム9水和物の量を63.2gから65.7gに、ヒドラジン1水和物の量を40.1gから41.5gに変更した以外は実施例1の操作を繰り返して、触媒Cの製造を行った。

[0077] (実施例4) 触媒Dの製造

塩化ルテニウムの量を0.83gから2.06gに、メタケイ酸ナトリウム9水和物の量を63.2gから69.5gに、ヒドラジン1水和物の量を40.1gから44.1gに変更した以外は実施例1の操作を繰り返して、触媒Dの製造を行った。

[0078] (比較例1) 比較触媒Eの製造

塩化ルテニウムを加えず、メタケイ酸ナトリウム9水和物の量を63.2gから59.1gに、ヒドラジン1水和物の量を40.1gから37.5gに変更した以外は実施例1の操作を繰り返して、比較触媒Eの製造を行った。

[0079] (比較例2) 比較触媒Fの製造

工程1：パラジウムが19.79質量%となるように調整した塩化パラジウム酸ナトリウム水溶液30.3g、及び金が10質量%となるように調整した塩化金酸水溶液6.13gを混合し、純水で382mLにメスアップした。これにシリカ担体（嵩比重473g/L、吸水量402g/L）1Lを加え、全量を吸収させて担持担体（A-6）を得た。

工程2：メタケイ酸ナトリウム9水和物35.6gに純水を加えて溶解させ、803mLにメスアップした。これに工程1で得た担持担体（A-6）を浸漬させ、室温で20時間静置して、メタケイ酸ナトリウム溶液が含浸された含浸担体（B-6）を得た。

工程3：工程2で得られた含浸担体（B-6）のスラリーにヒドラジン1水和物26.6gを添加し、緩やかに攪拌した後、25℃で4時間静置した。

。還元処理された含浸担体（B－6）を濾過後、ストップコック付のガラスカラムに移し、40時間純水を流通させて洗浄した。次いで、空気気流下に、110℃で4時間乾燥を行い、金属担持担体（C－6）を得た。

工程4：酢酸カリウム60g及び酢酸銅1水和物7.5gに純水を加えて溶解させ、361mLにメスアップした。これに工程3で得られた金属担持担体（C－6）を加え、全量を吸収させた。次いで、空気気流下に、110℃で4時間乾燥を行い、酢酸アリル製造用比較触媒Fを得た。

[0080]（比較例3） 比較触媒Gの製造

工程1：パラジウムが19.79質量%となるように調整した塩化パラジウム酸ナトリウム水溶液30.3g、及び金が10質量%となるように調整した塩化金酸水溶液1.51gを混合し、純水で382mLにメスアップした。これにシリカ担体（嵩比重473g/L、吸水量402g/L）1Lを加え、全量を吸収させて担持担体（A－7）を得た。

工程2：メタケイ酸ナトリウム9水和物32.9gに純水を加えて溶解させ、803mLにメスアップした。これに工程1で得た担持担体（A－7）を浸漬させ、室温で20時間静置して、メタケイ酸ナトリウム溶液が含浸された含浸担体（B－7）を得た。

工程3：工程2で得られた含浸担体（B－7）のスラリーにヒドラジン1水和物24.9gを添加し、緩やかに攪拌した後、25℃で4時間静置した。還元処理された含浸担体（B－7）を濾過後、ストップコック付のガラスカラムに移し、40時間純水を流通させて洗浄した。次いで、空気気流下に、110℃で4時間乾燥を行い、金属担持担体（C－7）を得た。

工程4：酢酸カリウム33g及び酢酸銅1水和物7.5gに純水を加えて溶解させ、361mLにメスアップした。これに工程3で得られた金属担持担体（C－7）を加え、全量を吸収させた。次いで、空気気流下に、110℃で4時間乾燥を行い、酢酸アリル製造用比較触媒Gを得た。

[0081]（比較例4） 比較触媒Hの製造

工程1：メタケイ酸ナトリウム9水和物59.7gに純水を加えて溶解さ

せ、394 mLにメスアップし、H-1溶液を得た。これにシリカ担体（嵩比重473 g/L、吸水量402 g/L）1 Lを加え、H-1溶液を含浸させて、全量を吸収させた。

工程2：パラジウムが19.79質量%となるように調整した塩化パラジウム酸ナトリウム水溶液30.3 g、及び塩化ルテニウム1.24 gを混合し、純水で804 mLにメスアップし、H-2溶液を得た。工程1で得たメタケイ酸ナトリウム担持担体をH-2溶液に浸漬させ、室温で20時間静置して、含浸担体を得た。

工程3：工程2で得られた含浸担体のスラリーにヒドラジン1水和物28.2 gを添加し、緩やかに攪拌した後、25℃で4時間静置した。得られた還元処理された含浸担体を濾過後、ストップコック付のガラスカラムに移し、40時間純水を流通させて洗浄した。次いで、空気気流下に、110℃で4時間乾燥を行い、金属担持担体を得た。

工程4：酢酸カリウム52 gに純水を加えて溶解させ、362 mLにメスアップした。これに工程3で得られた金属担持担体を加え、全量を吸収させた。次いで、空気気流下に、110℃で4時間乾燥を行い、酢酸アリル製造用比較触媒Hを得た。

[0082]（実施例5～8、比較例5～8）

実施例1～4、比較例1～4で得た触媒A～D、比較触媒E～Hのそれぞれ10.5 mLを31.5 mLのシリカ担体（嵩比重473 g/L、吸水量402 g/L）で均一に希釈した後、反応管（SUS316L製、内径25 mm）に充填した。反応温度150℃、反応圧力0.75 MPa G（ゲージ圧）の条件下、ガス組成プロピレン：酸素：酢酸：水：窒素=35：6：8.0：23：28.0（モル比）の割合で混合したガスを、空間速度2070 h⁻¹にて導入して、プロピレンと酸素と酢酸から酢酸アリルを得る反応を行い、反応開始から150時間経過後に反応物の分析を行った。

[0083] 反応における分析方法として、触媒充填層を通過した出口ガスの全量を冷却し、凝縮した反応液の全量を回収し、ガスクロマトグラフィーで分析する

方法を用いた。未凝縮ガスについては、サンプリング時間内に流出した未凝縮ガスの全量を測定し、その一部を取り出し、ガスクロマトグラフィーで分析を行った。

- [0084] 凝縮した反応液の分析は、以下のとおり行った。内部標準法を用い、反応液 6 g に対し、内部標準として 1, 4-ジオキサンを 1 g 添加したものを分析液として、そのうちの 0.3 μ L を注入して以下の条件で分析を行った。

ガスクロマトグラフィー：株式会社島津製作所 GC-14B

検出器：FID (H_2 圧 60 kPa G、空気圧 60 kPa G)

カラム：キャピラリーカラム TC-WAX (長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μ m)

キャリアーガス：窒素ガス (流量 30 mL/min)

温度条件：検出器温度及び気化室温度が 200°C、カラム温度は分析開始から 10 分間は 40°C 保持、その後 7°C/min の昇温速度で 130°C まで昇温し、130°C で 20 分間保持し、その後 20°C/min の昇温速度で 200°C まで昇温し、200°C で 5 分間保持

- [0085] 未凝縮ガスの分析は、絶対検量線法を用い、流出ガスを 100 mL 採取し、ガスクロマトグラフィーに付属する 2 mL のガスサンプラーに全量流し、以下の条件で行った。

ガスクロマトグラフィー：株式会社島津製作所製 GC-14B

カラム：Unibeads IS 60/80 mesh (3 mm Φ $\times$ 3 m)

キャリアーガス：ヘリウム (流量 20 mL/min)

温度条件：検出器温度が 160°C、気化室温度が 150°C、カラム温度は 145°C 一定

検出器：TCD (He 圧 600 kPa G、Current 100 mA)

- [0086] 触媒の活性を、触媒体積 (リットル) 当たりで製造された、時間当たりの酢酸アリルの質量 (空時収率: STY、単位: g/L-cat·hr) として、計算した。

[0087] 酢酸アリルの選択率は、以下の算出式によって求めた。

$$\text{酢酸アリル選択率（プロピレン基準）（\%）} = \left[\frac{\text{酢酸アリル生成量（mol）}}{\text{消費プロピレン量（mol）}} \right] \times 100$$

二酸化炭素の選択率は、以下の算出式によって求めた。

$$\text{二酸化炭素選択率（プロピレン基準）（\%）} = \left[\frac{\text{二酸化炭素生成量（mol）} / 3}{\text{消費プロピレン量（mol）}} \right] \times 100$$

その他副生物選択率は、以下の算出式によって求めた。

$$\text{その他副生物選択率（プロピレン基準）（\%）} = 100 - (\text{酢酸アリル選択率（\%）} + \text{二酸化炭素選択率（\%）})$$

[0088] 実施例5～8及び比較例5～8の結果を表1に示す。表1から、実施例の触媒は、比較例の触媒より活性が高く、優れた触媒であるといえる。

[0089]

[表1]

表 1

番号	触媒	Pd 100質量部当たりの質量部					担体 100質量部当たりの担持量					触媒性能評価結果			
		Pd	Ru	Cu	Au	酢酸 カリウム	Pd	Ru	Cu	Au	酢酸 カリウム	酢酸 アリル STY (g/L-cat/h)	酢酸 アリル 選択率 (%)	CO2 選択率 (%)	その他 副生物 選択率 (%)
実施例 5	触媒 A	100	6.74	28.59	0.00	867.2	1.27	0.09	0.36	0.00	10.99	563	92.6	5.2	2.2
実施例 6	触媒 B	100	5.04	28.59	0.00	867.2	1.27	0.06	0.36	0.00	10.99	569	92.4	5.7	1.9
実施例 7	触媒 C	100	10.08	28.59	0.00	867.2	1.27	0.13	0.36	0.00	10.99	547	92.6	5.4	2.0
実施例 8	触媒 D	100	16.74	28.59	0.00	867.2	1.27	0.21	0.36	0.00	10.99	539	92.8	5.3	1.9
比較例 5	比較触媒 E	100	0.00	28.59	0.00	867.2	1.27	0.00	0.36	0.00	10.99	531	92.6	5.2	2.2
比較例 6	比較触媒 F	100	0.00	39.81	10.22	1000.6	1.27	0.00	0.50	0.13	12.68	469	93.5	3.9	2.6
比較例 7	比較触媒 G	100	0.00	39.81	2.52	550.3	1.27	0.00	0.50	0.03	6.98	485	93.5	4.1	2.4
比較例 8	比較触媒 H	100	10.08	0.00	0.00	867.2	1.27	0.13	0.00	0.00	10.99	406	86.3	11.7	2.0

請求の範囲

- [請求項1] プロピレン、酢酸及び酸素を原料として酢酸アリルを製造する際に用いる触媒であって、(a)パラジウム、(b)ルテニウム、(c)銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素、並びに(d)アルカリ金属塩が(e)担体に担持されている酢酸アリル製造用触媒。
- [請求項2] (b)ルテニウムの量が、(a)パラジウム100質量部に対し、0.8～16.7質量部である、請求項1に記載の酢酸アリル製造用触媒。
- [請求項3] (c)銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の合計量が、(a)パラジウム100質量部に対し、5.0～150.0質量部である、請求項1又は2に記載の酢酸アリル製造用触媒。
- [請求項4] (c)銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素が、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の酢酸アリル製造用触媒。
- [請求項5] 前記(d)アルカリ金属塩が、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム及び酢酸セシウムから選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の酢酸アリル製造用触媒。
- [請求項6] (a)パラジウム、(b)ルテニウム、(c)銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の合計量、並びに前記(d)アルカリ金属塩の質量比が、(a):(b):(c):(d)=100:0.8～16.7:5.0～150.0:157～3920である請求項1又は2に記載の酢酸アリル製造用触媒。
- [請求項7] 請求項1又は2に記載の触媒を用いる、プロピレン、酢酸及び酸素を原料とする酢酸アリルの製造方法。
- [請求項8] 以下の工程を含む酢酸アリル製造用触媒の製造方法。
工程1. パラジウムを含む化合物、ルテニウムを含む化合物並びに

銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物の溶液を調製し、前記溶液を (e) 担体と接触させて前記パラジウムを含む化合物、前記ルテニウムを含む化合物並びに前記銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物を前記 (e) 担体に担持して担持担体 (A) を得る工程

工程 2. 工程 1 で得られた前記担持担体 (A) に (f) アルカリ性溶液を接触含浸させて含浸担体 (B) を得る工程

工程 3. 工程 2 で得られた前記含浸担体 (B) に還元処理を行い、金属担持担体 (C) を得る工程

工程 4. 工程 3 で得られた前記金属担持担体 (C) に (d) アルカリ金属塩を担持する工程

[請求項9]

前記銅、ニッケル、亜鉛及びコバルトから選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する化合物が、塩化銅である、請求項 8 に記載の酢酸アリル製造用触媒の製造方法。