

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-515064  
(P2005-515064A)

(43) 公表日 平成17年5月26日(2005.5.26)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

**B01J 23/58**  
**B01J 23/46**  
**B01J 37/02**  
**B01J 37/16**  
**C02F 1/58**

F 1

B01J 23/58  
B01J 23/46  
B01J 37/02  
B01J 37/16  
C02F 1/58

テーマコード(参考)

4D038  
4G069  
4G169

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2003-561763 (P2003-561763)  
 (86) (22) 出願日 平成14年12月18日 (2002.12.18)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年7月21日 (2004.7.21)  
 (86) 國際出願番号 PCT/GB2002/005761  
 (87) 國際公開番号 WO2003/061829  
 (87) 國際公開日 平成15年7月31日 (2003.7.31)  
 (31) 優先権主張番号 0201378.7  
 (32) 優先日 平成14年1月22日 (2002.1.22)  
 (33) 優先権主張國 英国(GB)

(71) 出願人 591001798  
 ビーピー ケミカルズ リミテッド  
 B P C H E M I C A L S L I M I T E  
 D  
 イギリス国、ティーダブリュー16 7ビ  
 一ピー、ミドルセックス、サンバリー オ  
 ン テムズ、チャートシー ロード  
 (71) 出願人 504279083  
 ジョンソン マッセイ ピー、エル、シー  
 イギリス国、エスタブリュー1ワイ 5ビ  
 一キュー、ロンドン、トラファルガー ス  
 クエア、コックスパー ストリート 2-  
 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】微小橢円触媒の調製方法

## (57) 【要約】

微小橢円触媒担体粒子を触媒的に活性を有するV I I I 族の貴金属の少なくとも一つの化合物に含浸する方法であって、該方法は：(a')微小橢円担体粒子を攪拌しながら初期湿性技術によって触媒的に活性を有するV I I I 族の貴金属の少なくとも一つの水溶液に含浸し；そして、(b')ステップ(a')にて生成された含浸担体粒子を攪拌しながら乾燥するステップからなる。微小橢円担体粒子は望ましくは、シリカ、アルミナ、ジルコニア又はそれらの混合物である。触媒的に活性を有するV I I I 族の貴金属がパラジウムである場合、該方法はエチレンを流動床アセトキシル化して酢酸ビニルを生成することに対して活性を有する触媒を調製するために使用され得る。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エチレンを流動床アセトキシル化して酢酸ビニルを生成することに対して活性を有する触媒の調製方法であって、該方法は：

(a) 微小橢円シリカ担体粒子を攪拌しながら初期湿式技術でパラジウム及び金の化合物の水溶液に含浸し；

(b) ステップ(a)にて生成された含浸担体粒子を攪拌しながら乾燥し；

(c) 乾燥含浸担体粒子をヒドラジンの水溶液へかき混ぜながら添加することにより、ステップ(b)にて生成された含浸担体粒子のパラジウム及び金の化合物を個々の金属に還元してスラリーを形成し；

(d) ステップ(c)にて生成されたスラリーを濾過して過剰な還元溶液を除去し；

(e) ステップ(d)にて生成された濾過ケーキ／スラリーを水で洗浄し、過剰な水を除去してケーキを形成し；

(f) ステップ(e)にて生成されたケーキをI族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の固体塩と混合することにより、ステップ(e)にて生成されたケーキをI族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の塩に含浸し；そして、

(g) ステップ(f)にて生成された含浸ケーキを攪拌しながら乾燥して、易流動性触媒粒子を形成するステップからなるエチレンを流動床アセトキシル化して酢酸ビニルを生成することに対して活性を有する触媒の調製方法。

## 【請求項 2】

ステップ(a)において微小橢円シリカ担体粒子が連続攪拌される間に初期湿式技術で含浸される請求項1記載の方法。

## 【請求項 3】

パラジウム化合物が酢酸パラジウム、硫酸パラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、ハロゲン-含有パラジウム化合物及びハロゲン-含有パラジウム化合物のI及びII族の塩から構成される群から選択される請求項1又は2記載の方法。

## 【請求項 4】

金の化合物が塩化金(gold chloride)、酢酸ジメチル(dimethyl gold acetate)、バリウムアセト酸(barium acetate)、酢酸金(gold acetate)、テトラクロロ金酸(tetrachloroauric acid)及びテトラクロロ金酸のI及びII族の塩から構成される群から選択される請求項1乃至3の何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

ステップ(b)が50乃至200の範囲の温度の外部熱を加える間に含浸担体粒子を攪拌することからなる請求項1乃至4の何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

ステップ(g)においてケーキが60乃至150の範囲の温度にて乾燥される請求項1乃至5の何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

微小橢円担体粒子がシリカ、アルミナ、ジルコニア及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項1乃至6の何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

ステップ(a)及びステップ(b)が同じ装置にて実施され、前記装置が加熱及び攪拌を同時に行うことが可能な容器からなる請求項1乃至7の何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

ステップ(a)及びステップ(b)が攪拌ブレンダーにて実施される請求項8記載の方法。

## 【請求項 10】

ステップ(f)及びステップ(g)が同じ装置にて実施され、前記装置がブレンダーからなる請求項1乃至9の何れか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 1 1】**

水溶液中のヒドラジンの濃度が 1 乃至 20 重量 % である請求項 1 乃 1 0 の何れか一項に記載の方法。

**【請求項 1 2】**

ヒドラジンの濃度が 3 乃至 20 重量 % である請求項 1 1 記載の方法。

**【請求項 1 3】**

ヒドラジンの水溶液がアルカリ金属水酸化物によってアルカリ性にされることのない請求項 1 乃 1 2 の何れか一項に記載の方法。

**【請求項 1 4】**

少なくとも約 0.1 重量 % 乃至 約 5 重量 % のパラジウム及び約 0.1 乃至 約 3 重量 % の金からなる触媒を調製することからなる請求項 1 乃 1 3 の何れか一項に記載の方法。 10

**【請求項 1 5】**

微小楕円触媒担体粒子を触媒的に活性を有する V I I I 族の貴金属の少なくとも一つの化合物に含浸する方法であって、該方法は：

(a') 微小楕円担体粒子を初期湿性技術によって触媒的に活性を有する V I I I 族の貴金属の少なくとも一つの水溶液に含浸し；そして、

(b') ステップ (a') にて生成された含浸担体粒子を搅拌しながら乾燥するステップからなる微小楕円触媒担体粒子を触媒的に活性を有する V I I I 族の貴金属の少なくとも一つの化合物に含浸する方法。

**【請求項 1 6】**

ステップ (b') が 50 乃至 200 の範囲の温度の外部熱を加える間に含浸担体粒子を搅拌することからなる請求項 1 5 記載の方法。 20

**【請求項 1 7】**

微小楕円担体粒子がシリカ、アルミナ、ジルコニア及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 5 又は請求項 1 6 記載の方法。

**【請求項 1 8】**

ステップ (a') 及びステップ (b') が同じ装置にて実施され、前記装置が搅拌ブレンダーからなる請求項 1 5 乃至 1 7 の何れか一項に記載の方法。

**【請求項 1 9】**

触媒的に活性を有する V I I I 族の貴金属の少なくとも一つがパラジウムからなる請求項 1 5 乃至 1 8 の何れか一項に記載の方法。 30

**【請求項 2 0】**

更にステップ (c') からなり、これが含浸担体粒子を還元剤と接触させ化合物の少なくとも 1 つをその個々の金属へ変換する請求項 1 5 乃至 1 9 の何れか一項に記載の方法。

**【請求項 2 1】**

金属化合物の少なくとも一つをその個々の金属へ還元することに対して活性を有する還元剤の溶液へ含浸担体粒子がかき混ぜながら添加される請求項 2 0 記載の方法。

**【請求項 2 2】**

還元剤がヒドラジンの水溶液からなる請求項 2 0 又は請求項 2 1 記載の方法。

**【請求項 2 3】**

水溶液中のヒドラジンの濃度が 1 乃至 20 重量 % である請求項 2 2 記載の方法。 40

**【請求項 2 4】**

ヒドラジンの濃度が 3 乃至 20 重量 % である請求項 2 3 記載の方法。

**【請求項 2 5】**

担体に含浸された触媒的に活性を有する金属の少なくとも一つの化合物がパラジウム及び金の化合物からなる請求項 2 2 乃至 2 4 の何れか一項に記載の方法。

**【請求項 2 6】**

還元ステップ後物質から洗い流された未反応ヒドラジンが酸化剤なしで担持されたルテニウム触媒を介して窒素及びアンモニアに分解される請求項 1 乃至 1 4 及び請求項 1 2 乃至 2 5 の何れか一項に記載の方法。 50

**【請求項 27】**

更にステップ( d' )からなり、ここにおいて溶媒が触媒担体粒子の細孔容積内部に含まれる塩のための溶媒の存在下、粒子を I 族、 II 族、 ランタニド及び遷移金属の一つ以上の固体塩と共に混合することにより、担体粒子が更に I 族、 II 族、 ランタニド及び遷移金属の一つ以上の塩に含浸される請求項 20 乃至 26 の何れか一項に記載の方法。

**【請求項 28】**

溶媒が水である請求項 27 に記載の方法。

**【請求項 29】**

更にステップ( e' )からなり、ここにおいて含浸粒子が 60 乃至 150 の範囲の温度にて乾燥される請求項 27 又は 28 に記載の方法。

10

**【請求項 30】**

希釈された水性ヒドラジンからなる廃棄物流の精製方法であって、該方法はヒドラジンの窒素及びアンモニアへの分解に活性を有する触媒と廃棄物流とを接触させることからなり、前記触媒は担体に担持されたルテニウムからなる希釈された水性ヒドラジンからなる廃棄物流の精製方法。

**【請求項 31】**

担体上のルテニウムの量が 1 乃至 10 重量 % の範囲である請求項 30 記載の方法。

**【請求項 32】**

担体が無機酸化物、活性炭素又は黒鉛である請求項 30 又は 31 記載の方法。

**【請求項 33】**

無機酸化物がシリカ、アルミナ、ジルコニア及びそれらの混合物から構成される群から選択される請求項 32 記載の方法。

20

**【請求項 34】**

多孔性微小橢円粒子を I 族、 II 族、 ランタニド及び遷移金属の一つ以上の塩に含浸する方法であって、該方法は溶媒が担体粒子の細孔容積内部に含まれる塩のための溶媒の存在下、 I 族、 II 族、 ランタニド及び遷移金属の一つ以上の固体塩と粒子とを混合することからなる含浸方法。

**【請求項 35】**

溶媒が水である請求項 34 記載の方法。

**【請求項 36】**

更に 60 乃至 150 の範囲の温度にて含浸粒子を乾燥させるステップからなる請求項 34 又は請求項 35 記載の方法。

30

**【請求項 37】**

混合がブレンダーにて実施される請求項 34 乃至 36 の何れか一項に記載の方法。

**【請求項 38】**

微小橢円担体粒子がシリカ、アルミナ、ジルコニア及びそれらの混合物から構成される群から選択される請求項 34 乃至 37 の何れか一項に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【発明の詳細な説明】****【0001】**

本発明はエチレンを流動床アセトキシル化して酢酸ビニルを生成することに対して活性を有する触媒の調製方法及びそのような方法の一般的に応用可能な態様に関する。

40

**【0002】**

エチレンをアセトキシル化して酢酸ビニルを生成することに対して活性を有する触媒の調製方法は、例えば欧州特許出願公開第 0672453 号明細書によって公知であり、この明細書はバリウム、金、ランタン、ニオブ、セリウム、ジルコニウム、鉛、カルシウム、ストロンチウム、アンチモニ及びそれらの混合物から構成される群から選択される金属 M 及びパラジウムの塩からなる溶液に実質的に不活性な微小橢円粒子の混合物からなる担体を含浸することからなる流動床触媒の調製方法に関する。欧州特許出願公開第 0672453 号明細書には金属塩化合物をヒドラジンで還元する調製方法が記載されている。

50

## 【0003】

水性流を含むヒドラジンの処理についていくつかの方法が記載されている。これらは貴金属又は卑金属触媒の存在下、酸化剤でヒドラジンが分解されることを伴う（例えば、特開2000-107774号公報、特開昭63-205194号公報、特開昭63-3036894号公報）。この酸化分解はまたアルカリの存在下実行され得る（例えば、特開昭63-049295号公報）。酸化剤無しでも、熱的に或いは触媒が存在するかの何れかでヒドラジンは窒素及び／又はアンモニアへ容易に分解される。

## 【0004】

酢酸ビニルの固定床生成のための触媒の調製方法は十分に確立されており、特許及び科学文献に記載されている。エチレンを流動床アセトキシル化して酢酸ビニルを生成することに対して活性を有する触媒の工業規模の調製方法を改良する必要性は残っている。本発明は本方法の流動床触媒の生成の統合的方法を提供する。

## 【0005】

本発明のある態様によると、エチレンを流動床アセトキシル化して酢酸ビニルを生成することに対して活性を有する触媒の調製方法が提供され、この方法は：

(a) 微小楕円シリカ担体粒子を攪拌しながら、望ましくは連続攪拌しながら、初期湿式技術でパラジウム及び金の化合物の水溶液に含浸し；

(b) ステップ(a)にて生成された含浸担体粒子を攪拌しながら乾燥し；

(c) 乾燥含浸担体粒子をヒドラジンの水溶液へかき混ぜながら添加することにより、ステップ(b)にて生成された含浸担体粒子のパラジウム及び金の化合物を個々の金属に還元してスラリーを形成し；

(d) ステップ(c)にて生成されたスラリーを濾過して過剰な還元溶液を除去し；

(e) ステップ(d)にて生成された濾過ケーキ／スラリーを水で洗浄し、過剰な水を除去してケーキを形成し；

(f) ステップ(e)にて生成されたケーキをI族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の固体塩と混合することにより、ステップ(e)にて生成されたケーキをI族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の塩に含浸し；そして、

(g) ステップ(f)にて生成された含浸ケーキを攪拌しながら乾燥して、易流動性触媒粒子を形成するステップからなる。

## 【0006】

本発明は、微小楕円触媒の生成に特に好適ないくつかの長所を有し統合された方法を提供する。

## 【0007】

従って、担体を攪拌しながら初期湿式技術によって微小楕円触媒を含浸することは比較的均一な含浸を提供する有効な方法が見出されている。加熱及び攪拌が同時に可能な容器を使用することによって、続く乾燥段階を同じ装置を使用して有利に実行されることが可能である。これは、物質を取り扱うことと、含浸前駆体金属塩の配置及び分布を制御することを減少させる利点を有する。

## 【0008】

従って、本発明の更なる実施の形態によると、微小楕円触媒担体粒子を触媒的に活性を有する金属の少なくとも一つの化合物で含浸する方法が提供され、この方法は：

(a') 微小楕円担体粒子を初期湿式技術によって少なくとも一つの触媒的に活性を有する金属の水溶液に含浸し；そして、

(b') ステップ(a')にて生成された含浸担体粒子を攪拌しながら乾燥するステップからなる。

## 【0009】

本発明の方法において、微小楕円担体粒子は好適にはシリカ、アルミナ、ジルコニア及びそれらの混合物のような不活性酸化物からなる群から選択され望ましくはシリカである。微小楕円担体粒子は望ましくは本発明の方法において攪拌の間に摩滅することに対して耐久性がある。

10

20

30

40

50

## 【0010】

好適な担体粒子はより大きな粒子寸法から小さな粒子寸法までの分布を有する。典型的には、少なくとも80%及び望ましくは少なくとも90%の担体粒子が約300ミクロン未満の平均直径を有している。

## 【0011】

本発明において有効な典型的な触媒は以下の粒子寸法分布を有する：

0乃至20ミクロン	0 - 30重量%
20乃至44ミクロン	0 - 60重量%
44乃至88ミクロン	10 - 80重量%
88乃至106ミクロン	0 - 80重量%
>106ミクロン	0 - 40重量%
>300ミクロン	0 - 5重量%

10

## 【0012】

当業者は44、88及び300ミクロンの担体粒子寸法が無原則な寸法であり、それらは標準篩寸法に基づいていることを認識している。粒子寸法及び粒子寸法分布はマイクロトラックX100のような自動化レーザ装置によって測定され得る。

## 【0013】

本発明において有用な微小橢円担体粒子はガス状反応物が粒子中へ拡散し、粒子内部に包含されている触媒部位と接触することが可能なほど十分に多孔性である。従って、細孔容積値はガス拡散が可能なほど十分に高いべきである。しかしながら、非常に高い細孔容積を備えた担体粒子は典型的には十分な摩擦抵抗を有しておらず、又は触媒活性のための十分な表面積を有していない。概して好適な微小橢円担体粒子は(窒素吸着により測定された)約0.2及び0.7cc/gの間の細孔容積を有している。好ましい担体粒子は約0.3及び0.65cc/gの間、より望ましくは約0.4及び0.55cc/gの間の細孔容積を有している。

20

## 【0014】

本発明において実用的な平均径及び細孔容積を備えた担体粒子の(窒素BETにより測定される)表面積は典型的には約50m<sup>2</sup>/g以上であり、約200m<sup>2</sup>/gまで及んでも良い。典型的に測定された表面積は約60乃至約125m<sup>2</sup>/gである。

30

## 【0015】

典型的に有効な担体粒子、特にシリカ担体粒子は米国特許第5,591688号明細書に記載されており、ここに参考として包含される。これらの担体微小橢円粒子はシリカゾルとシリカ粒子の混合物を噴霧乾燥し繰り返して乾燥及び焼成することによって生成される。調製にあたり、少なくとも10重量%、望ましくは少なくとも50重量%のシリカゾルが微粒子シリカと混合される。実用的な微粒子シリカはアエロジル(Aerosil商標)(デグサ化学社)のようなヒュームド・シリカである。典型的なシリカ微粒子物質は高い表面積(約200m<sup>2</sup>/g)を有し、本質的に微小孔を有さず、そして典型的には平均直径約10nm(7nm以上)の個別粒子の凝集体(平均径が数百nm)である。望ましくは、シリカはナトリウムを含んでいない。十分に微粒子のシリカは結果として得られる担体粒子において所望の細孔容積を得るために混合物へ添加される。微粒子シリカの量は90重量%まで及んでいて良く、典型的には混合物中において10乃至50重量%のシリカに及ぶ。典型的には、シリカゾル/微粒子シリカ混合物は115乃至280、望ましくは130乃至240の間のような高温にて噴霧乾燥され、繰り返して典型的には550乃至700、そして望ましくは600乃至660の間の範囲の温度にて焼成される。

40

## 【0016】

本発明において有効な触媒担体を調製するための好都合なシリカゾルはゾル状の、典型的には平均直径において2ナノメータ以上のシリカ粒子を含み、約100ナノメータ又はそれ以上まであり得る。望ましいゾルは40乃至80ナノメータのシリカ粒子を含む。ナルコシリカゾル1060は、60nmという比較的大きな平均シリカ粒子寸法であるので約20nmのナルコ2327のようなより小さなゾル粒子より充填効率が悪いので、特

50

に都合がよい。より大きな粒子寸法のゾルはより高い間孔容積及びより小さい微小孔容積の最終担体を産出する。

#### 【0017】

本発明の方法において、粒子状担体粒子は触媒的に活性を有する金属の少なくとも一つの化合物に含浸される。望ましくは、触媒的に活性を有する金属はVII族の貴金属の少なくとも一つからなる。元素の周期律表(IUPAC)のVII族の貴金属はパラジウム、プラチナ、ロジウム、ルテニウム、オスミウム及びイリウムである。典型的には、本発明による方法においてエチレンをアセトキシル化して酢酸ビニルを生成することに活性を有する触媒を調製するために使用される貴金属はパラジウムからなる。そのような触媒は典型的には少なくとも約0.1%、望ましくは少なくとも0.2重量%のパラジウム乃至約5重量%及び望ましくは4重量%までのパラジウムを含む。10

#### 【0018】

本発明の方法において、微小楕円担体粒子は初期湿性技術によって含浸される。この技術において、担体は担体粒子の60乃至120%の細孔容積、望ましくは70乃至100%の細孔容積の量にて含浸される化合物の溶液と接触される。好適な溶媒は水や、酢酸のようなカルボン酸や、ベンゼンや、トルエンや、メタノール又はエタノールのようなアルコールや、アセトニトリル又はベンゾニトリルのようなニトリルや、テトラヒドロフランや、ジクロロメタンのような塩素系溶剤であってよい。望ましくは、溶媒は水及び/又は酢酸である。好適には、そして特に本発明がエチレンをアセトキシル化して酢酸ビニルを生成することに対して活性を有する触媒の調製に使用される場合、担体粒子は酢酸パラジウム、硫酸パラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウム又はH<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>(これは時折[PdCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>HClとして表される)のようなハロゲン-含有パラジウム化合物、及びNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>とK<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>のようなI族又はII族のそれらの塩で含浸される。好ましい水溶性化合物はNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>である。好ましい酢酸溶性パラジウム化合物は酢酸パラジウムである。パラジウム化合物は好適な試薬から現場で調製され得る。20

#### 【0019】

酢酸ビニルを製造するために活性を有する触媒はまた促進剤として、金、銅、セリウム及びそれらの混合物のような別の金属、特に金を包含する。これらの促進剤は、完成した触媒組成物中に存在する各促進金属の0.1乃至10重量%の量にて使用され得る。典型的には、金の重量パーセントは少なくとも約0.1重量%、望ましくは少なくとも0.2重量%の金乃至約3重量%、そして望ましくは2重量%までの金である。典型的には、セリウムの重量%は少なくとも約0.1重量%、望ましくは少なくとも0.2重量%乃至約10重量%又はそれ以上、望ましくは5重量%までのセリウムである。典型的には、銅の重量%は少なくとも0.1乃至約10重量%、望ましくは5重量%までの銅である。30

#### 【0020】

使用され得る好適な金の化合物としては、塩化金(gold chloride)、酢酸ジメチル(dimethyl gold acetate)、バリウムアセト金酸(barium acetoaurate)、酢酸金(gold acetate)、テトラクロロ金酸(tetrachloroauric acid)(HAuCl<sub>4</sub>, 時折AuCl<sub>3</sub>.HClとして表される)及びNaAuCl<sub>4</sub>やKAuCl<sub>4</sub>のようなテトラクロロ金酸のI族及びII族塩が挙げられる。望ましくは、金の化合物はHAuCl<sub>4</sub>である。金の化合物は好適な試薬から現場で調製され得る。40

#### 【0021】

初期湿式含浸ステップの間及びそれに続く乾燥ステップの間、担体粒子の搅拌が、例えばリボン、プラウシェア、V-型のような搅拌ブレンダー中に実施され得る。これは、同じ装置が両ステップに利用され得るという利点を備えている。

#### 【0022】

望ましくは、150までの範囲の温度の外部熱を加える間に含浸粒子の乾燥が担体粒子を搅拌することにより実施される。これは金属錯体又は前駆体塩の再分配なしで急速乾燥が達成され、これは金属が移動することを避けるという利点を有しており、均一に含浸50

された物質を生じさせる。

【0023】

従って、本発明の更なる態様によると、含浸微小構円触媒担体粒子を乾燥する方法が提供され、この方法は50乃至200、望ましくは100乃至150の範囲の温度の外部熱を加える間に、含浸担体粒子を攪拌することからなる。

【0024】

室温から200までの空気、窒素のような乾燥ガスを乾燥の間触媒全体に行き渡らせ及び／又は触媒を通過させ得る。乾燥後、触媒的に活性を有する金属の少なくとも一つの化合物で含浸された担体粒子は還元剤と接触され得、化合物をその個々の金属へ変換する。

10

【0025】

従って、本発明の更なる態様によると、微小構円担体粒子内部へ含浸された触媒的に活性を有する金属の少なくとも一つの化合物をその個々の金属へ還元する方法が提供され、この方法は少なくとも一つの金属化合物をその個々の金属へ還元することに対して活性を有する還元剤の溶液へ含浸微小構円担体粒子をかき混ぜながら添加することからなる。

【0026】

還元剤の溶液を含浸担体粒子へ添加するよりむしろ、含浸粒子を還元剤の溶液へ添加する方が利点を有しているということが、特にエチレンをアセトキシルとして酢酸ビニルを生成することに対して活性を有する触媒を流動床工程において調製することにおいて見出されている。特に、本発明のこの態様は還元剤が高濃度で存在し、化合物に対して過度のものは反応の間中還元される方法を提供する。これは、酢酸ビニルのアセトキシル化に対して活性を有する触媒を調製することについて特に有効な層構造を生成することが見出されている。この層構造において、担体粒子は少なくとも一つの触媒的に活性を有する金属又はその前駆体をその中に分散されて有し、金属又はその前駆体が前記粒子の表面下の層中の担体粒子中に分散し、前記層とは前記担体粒子の内部及び外部領域の間のことであり、そして前記内部及び外部領域の各々が前記金属又はその前駆体を前記層より低濃度で有する。これは、触媒の活性を穏やかに維持する間、触媒の外部層が保護層として作用し、粒子の摩滅による金属の損失を減少させる働きをするという利点を提供する。触媒組成物の外部領域はまた触媒的に活性を有する金属の毒性に対する多少の防御性も提供し得る。

20

【0027】

望ましくは、少なくとも一つの金属化合物をその個々の金属に還元することに対して活性を有する還元剤はヒドラジンからなる。望ましくは前記還元剤の溶液はヒドラジンの水溶液、より望ましくはアルカリ金属水酸化物によってアルカリ性にされることのないヒドラジンの水溶液である。最も望ましくは前記還元剤の溶液は如何なる別な付加的要素なしのヒドラジンの水溶液から構成される。驚くべきことに、アルカリ金属水酸化物によってアルカリにされるときでさえ、水性ヒドラジンは少なくとも一つの金属化合物をその個々の金属に還元することに対して活性を有しているということが見出されている。

30

【0028】

好ましくは、担体中に含浸された少なくとも一つの化合物はパラジウム及び金化合物からなり、還元剤はヒドラジン水溶液からなる。

40

【0029】

望ましくは、水溶液中のヒドラジンの濃度は1乃至20重量%、例えば3乃至20重量%のよう、例えば5乃至20重量%である。

【0030】

ヒドラジンが還元剤として使用される場合、過剰なヒドラジンが担体物質から流出され得る。ヒドラジンでの還元の間、窒素のような不活性ガスを担体粒子全体に渡って又は粒子を通過させ、ガス状還元生成物、特に水素及びアンモニアのみならず酸素（空気）を容器から除去することは有効である。酸素はヒドラジンの分解を引き起こし得、発熱反応は潜在的に安全ではない傾向にあるので、空気は好適なバージガスではない。

【0031】

50

還元ステップ後物質から流出された未反応ヒドラジンは公知の方法によって処理され得る。水性廃棄物流を含むこのヒドラジンを精製する特に好適な方法は酸化剤なしで好適な触媒を介してヒドラジンを窒素及びアンモニアに触媒的に分解することであることが見出されている。

#### 【0032】

従って、本発明の更なる態様によると、希釈された水性ヒドラジンからなる廃棄物流の精製方法が提供され、この方法はヒドラジンの分解に活性を有する触媒と廃棄物流とを接触させることからなる。望ましくは、ヒドラジンの分解に活性を有する触媒は担体に担持されたルテニウムからなる。担体上のルテニウムの量は望ましくは1乃至10重量%の範囲である。望ましくは、担体は活性炭素及び黒鉛のみならずシリカ、アルミナ、ジルコニア及びそれらの混合物のような無機酸化物から構成される群から選択される。望ましくは反応は触媒の固定床を通過して溶液を循環させることにより0乃至100の範囲の温度で実施される。水性ヒドラジン溶液の触媒床内部での滞留時間は望ましくは、その沸点を超えない溶液の温度、最も望ましくは溶液温度が70乃至95の範囲の温度に維持されるよう制御されるべきである。

#### 【0033】

酢酸ビニルの生成に好適な触媒組成物において、パラジウムのようなVII族の貴金属及び状況に応じて金、銅及びセリウムから選択される促進剤に加えて、担体粒子はまた、促進剤としてI族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の塩、望ましくはカドミウム、バリウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、アンチモニ、ラントン又はそれらの混合物に含浸され得、これらは完成した触媒中に塩、概して酢酸塩として存在する。一般的に、カリウムが存在する。これらの化合物の好適な塩は酢酸塩であるが、如何なる可溶性塩も使用され得る。これらの促進剤は完成した触媒組成物中に存在する各促進剤の塩の0.1乃至1.5重量%、望ましくは3乃至9重量%の量にて使用され得る。これらの促進剤塩は限られた量の溶媒の存在下促進剤の金属の固体塩と担体粒子とを混合することにより含浸され得ることが見出されている。

#### 【0034】

従って、本発明の更なる態様によると、多孔性微小球形粒子をI族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の塩に含浸する方法が提供され、この方法は溶媒が触媒担体粒子の細孔容積内部に含まれる塩のための溶媒の存在下、I族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の固体塩と粒子とを混合することからなる。望ましくは溶媒は水である。

#### 【0035】

限られた量の溶媒を細孔容積内部に含む触媒粒子及び固体塩を使用することによって、塩は均等分布で担体内部に含浸され、塩の溶液による含浸の前に乾燥の必要なく湿っており濾過された物質を使用することが実施され得る、ということが見出されている。更に、塩の含浸はブレンダー（例えば、リボン、V-型、プラウシェア）中で固体塩と湿った担体を混合することによって実施され得、このブレンダーは同じ装置がその後の物質の乾燥に利用され得るという利点を備えている。

#### 【0036】

望ましくは、I族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の塩で含浸された担体は60乃至150の範囲の温度にて乾燥される。

#### 【0037】

本発明は以下の実施例を参照することによりここに記載される。

#### 【0038】

##### 実施例1 - WD-1の調製

シリカ担体(231.75kg)にNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>(4.10kg)のパラジウムを含む)及びHAuCl<sub>4</sub>(1.65kg)の金を含む)の水溶液を初期湿式技術によって含浸させた。金属塩を脱塩水に溶解させ、124リットルの含浸溶液(約82%の細孔容積の担体粒子)を生じさせた。ハステロイC276合金製のリボンブレンダー中にて含浸を実

10

20

30

40

50

施した。

【0039】

その後、リボンブレンダーのスチームジャケット中へ蒸気を導入することにより平均壁面温度145で物質をブレンダー中に乾燥させた。乾燥の間、乾燥空気パージをブレンダーに通過させ攪拌された物質全体に行き渡らせ発生した水分を除去した。

【0040】

その後、乾燥した物質を室温まで冷却し、ヒドラジンの攪拌水溶液(946リットル、5重量%ヒドラジン)へ固体物質を添加することにより、含浸塩を金属状態に還元した。結果として得られるスラリーを不定期に攪拌しながら一晩置いた。

【0041】

その後、物質を各洗浄ごとに約800リットルの脱塩水で4回静かに洗浄し、回転ボール遠心分離機を用いて脱水した。

【0042】

湿性物質(濾過ケーキ)を固体無水酢酸カリウム(10kg)とリボンブレンダー中に混合し、その後攪拌しながらブレンダーのスチームジャケット中へ蒸気を導入することにより平均壁面温度145を生じさせ乾燥させた。発生した水分はブレンダーを通過した乾燥空気パージで除去された。

【0043】

その結果得られた生成物はエチレンを流動床アセトキシル化して酢酸ビニルを生成することに対して好適な易流動性触媒物質であった。

【0044】

実施例2 - 1.3R410の調製

シリカ担体(1124kg)にNa<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>(11.40kgのパラジウムを含む)及びHauc<sub>4</sub>(4.56kgの金を含む)の水溶液を初期湿式技術によって含浸させた。金属塩を脱塩水に溶解させ、600リットルの含浸溶液を生じさせた。ハステロイC276合金製のリボンブレンダー中に含浸を実施した。

【0045】

その後、リボンブレンダーのスチームジャケット中へ蒸気を導入することにより平均壁面温度120を生じさせ物質をブレンダー中に乾燥させた。乾燥の間、乾燥空気パージをブレンダーに通過させ攪拌された物質全体に行き渡らせ発生した水分を除去した。

【0046】

乾燥物質を、蒸気供給の遮断後初めは自然冷却により、そしてその後冷却水をスチームジャケット中へ導入することにより35未満に冷却した。

【0047】

次に、ヒドラジンの攪拌水溶液(2200リットル、5重量%ヒドラジン)へ固体物質を添加することにより、含浸塩を金属状態に還元した。

【0048】

その後、物質をヌッヂ型圧力フィルタへ送り込み、窒素の中で濾過した。濾過ケーキを各洗浄ごとに約1000リットルの脱塩水を使って3回洗浄した。

【0049】

湿性物質(濾過ケーキ)を固体無水酢酸カリウム(60kg)とリボンブレンダー中に混合し、その後攪拌しながらブレンダーのスチームジャケット中へ蒸気を導入することにより平均壁面温度120を生じさせ乾燥させた。発生した水分はブレンダーを通過した乾燥空気パージで除去された。物質の水分含量が20乃至25重量%の範囲になったとき、乾燥を停止した。部分的に乾燥された物質を通気口温度が150に稼動された流動床乾燥機へ移送し、残りの水分を除去した。

【0050】

結果として得られた生成物はエチレンを流動床アセトキシル化して酢酸ビニルを生成することに好適な易流動性触媒物質であった。

【0051】

10

20

30

40

50

実施例3 - Ru /シリカを介した嫌気的分解によるヒドラジン除去

66 の温度の水性ヒドラジン溶液 ( $[N_2H_4] = 1.8 g / 1$  リットル) を  $20 Kg$  の触媒を含む 2.6% の Ru /シリカ触媒 (ジョンソン マッティ型 660 ) の固定床を通過させて再循環させた。触媒床通過流速は  $2.21 / \text{分}$  であった。ヒドラジンの分解はガス状生成物 ( $N_2$ 、 $H_2$  及び  $NH_3$ ) の発生と溶液温度が  $70$  まで上昇することを伴う。溶液は触媒床を通過させ  $12$  時間再循環させた。最終溶液の分析結果はヒドラジンの完全分解が完了したことを示した ( $[N_2H_4] = < 0.1 g / 1$ 、 $[NH_4OH] = 2.5 g / 1$  )。

【0052】

実施例4 - 一連の担持Ru触媒を介したヒドラジン分解

水性ヒドラジン溶液 ( $2.5$  リットル、 $[N_2H_4] = 3.8\%$  重量 / 体積) を Ru 触媒の浸水床 (触媒床体積は通常  $500 ml$  である) を通過させて、触媒床通過流速  $130 ml / \text{分}$  にて再循環させた。溶液のサンプル ( $1$  乃至  $5 ml$ ) を一定時間ごとに取り出し、ヒドラジンの濃度を測定した。

結果を以下にまとめる。

【0053】

【表1】

触媒 時間 (分)	質量 / g	溶液 温度 / °C	再循環後の % $[N_2H_4]$				
			0	10	30	50	70
2.5%Ru/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230	50	3.80	2.03	0.55	0.15	0.00
2.5%Ru/SiO <sub>2</sub>	200	50	3.80	1.94	0.32	0.05	0.00
2.5%Ru/C		30	3.80	1.72	0.36	0.00	0.00

## 【手続補正書】

【提出日】平成16年5月11日(2004.5.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレンを流動床アセトキシル化して酢酸ビニルを生成することに対して活性を有する触媒の調製方法であって、該方法は：

(a) 微小楕円シリカ担体粒子を攪拌しながら初期湿式技術でパラジウム及び金の化合物の水溶液に含浸し；

(b) ステップ(a)にて生成された含浸担体粒子を攪拌しながら乾燥し；

(c) 乾燥含浸担体粒子をヒドラジンの水溶液へかき混ぜながら添加することにより、ステップ(b)にて生成された含浸担体粒子のパラジウム及び金の化合物を個々の金属に還元してスラリーを形成し；

(d) ステップ(c)にて生成されたスラリーを濾過して過剰な還元溶液を除去し；

(e) ステップ(d)にて生成された濾過ケーキ / スラリーを水で洗浄し、過剰な水を除去してケーキを形成し；

(f) ステップ(e)にて生成されたケーキをI族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の固体塩と混合することにより、ステップ(e)にて生成されたケーキをI族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の塩に含浸し；そして、

(g) ステップ(f)にて生成された含浸ケーキを攪拌しながら乾燥して、易流動性触媒粒子を形成するステップからなるエチレンを流動床アセトキシル化して酢酸ビニルを生成

することに対して活性を有する触媒の調製方法。

【請求項 2】

ステップ(a)において微小橢円シリカ担体粒子が連続攪拌される間に初期湿式技術で含浸される請求項1記載の方法。

【請求項 3】

パラジウム化合物が酢酸パラジウム、硫酸パラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、ハロゲン-含有パラジウム化合物及びハロゲン-含有パラジウム化合物のI及びII族の塩から構成される群から選択される請求項1又は2記載の方法。

【請求項 4】

金の化合物が塩化金(gold chloride)、酢酸金ジメチル(dimethyl gold acetate)、バリウムアセト金酸(barium acetate)、酢酸金(gold acetate)、テトラクロロ金酸(tetrachloroauric acid)及びテトラクロロ金酸のI及びII族の塩から構成される群から選択される請求項1乃至3の何れか一項に記載の方法。

【請求項 5】

ステップ(b)が50乃至200の範囲の温度の外部熱を加える間に含浸担体粒子を攪拌することからなる請求項1乃至4の何れか一項に記載の方法。

【請求項 6】

ステップ(g)においてケーキが60乃至150の範囲の温度にて乾燥される請求項1乃至5の何れか一項に記載の方法。

【請求項 7】

微小橢円担体粒子がシリカ、アルミナ、ジルコニア及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項1乃至6の何れか一項に記載の方法。

【請求項 8】

ステップ(a)及びステップ(b)が同じ装置にて実施され、前記装置が加熱及び攪拌を同時にを行うことが可能な容器からなる請求項1乃7の何れか一項に記載の方法。

【請求項 9】

ステップ(a)及びステップ(b)が攪拌ブレンダーにて実施される請求項8記載の方法。

【請求項 10】

ステップ(f)及びステップ(g)が同じ装置にて実施され、前記装置がブレンダーからなる請求項1乃9の何れか一項に記載の方法。

【請求項 11】

水溶液中のヒドラジンの濃度が1乃至20重量%である請求項1乃10の何れか一項に記載の方法。

【請求項 12】

ヒドラジンの濃度が3乃至20重量%である請求項11記載の方法。

【請求項 13】

ヒドラジンの水溶液がアルカリ金属水酸化物によってアルカリ性にされることのない請求項1乃12の何れか一項に記載の方法。

【請求項 14】

少なくとも約0.1重量%乃至約5重量%のパラジウム及び約0.1乃至約3重量%の金からなる触媒を調製することからなる請求項1乃13の何れか一項に記載の方法。

【請求項 15】

微小橢円触媒担体粒子を触媒的に活性を有するVI III族の貴金属の少なくとも一つの化合物に含浸する方法であって、該方法は：

(a') 微小橢円担体粒子を初期湿式技術によって触媒的に活性を有するVI III族の貴金属の少なくとも一つの水溶液に含浸し；そして、

(b') ステップ(a')にて生成された含浸担体粒子を攪拌しながら乾燥するステップからなり；

ここにおいて、ステップ( a' )及び( b' )が同じ装置にて実施され、前記装置が攪拌ブレンダーからなる微小楕円触媒担体粒子を触媒的に活性を有するV<sub>II</sub>I族の貴金属の少なくとも一つの化合物に含浸する方法。

【請求項16】

ステップ( b' )が50乃至200の範囲の温度の外部熱を加える間に含浸担体粒子を攪拌することからなる請求項15記載の方法。

【請求項17】

微小楕円担体粒子がシリカ、アルミナ、ジルコニア及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項15又は請求項16記載の方法。

【請求項18】

触媒的に活性を有するV<sub>II</sub>I族の貴金属の少なくとも一つがパラジウムからなる請求項15乃至17の何れか一項に記載の方法。

【請求項19】

更にステップ( c' )からなり、これが含浸担体粒子を還元剤と接触させ化合物の少なくとも1つをその個別の金属へ変換する請求項15乃至18の何れか一項に記載の方法。

【請求項20】

金属化合物の少なくとも一つをその個別の金属へ還元することに対して活性を有する還元剤の溶液へ含浸担体粒子がかき混ぜながら添加される請求項19記載の方法。

【請求項21】

還元剤がヒドラジンの水溶液からなる請求項19又は請求項20記載の方法。

【請求項22】

水溶液中のヒドラジンの濃度が1乃至20重量%である請求項21記載の方法。

【請求項23】

ヒドラジンの濃度が3乃至20重量%である請求項22記載の方法。

【請求項24】

担体に含浸された触媒的に活性を有する金属の少なくとも一つの化合物がパラジウム及び金の化合物からなる請求項21乃至23の何れか一項に記載の方法。

【請求項25】

還元ステップ後物質から洗い流された未反応ヒドラジンが酸化剤なしで担持されたルテニウム触媒を介して窒素及びアンモニアに分解される請求項1乃至14及び請求項12乃至24の何れか一項に記載の方法。

【請求項26】

更にステップ( d' )からなり、ここにおいて溶媒が触媒担体粒子の細孔容積内部に含まれる塩のための溶媒の存在下、粒子をI族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の固体塩と共に混合することにより、担体粒子が更にI族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の塩に含浸される請求項19乃至25の何れか一項に記載の方法。

【請求項27】

溶媒が水である請求項26に記載の方法。

【請求項28】

更にステップ( e' )からなり、ここにおいて含浸粒子が60乃至150の範囲の温度にて乾燥される請求項26又は27に記載の方法。

【請求項29】

希釈された水性ヒドラジンからなる廃棄物流の精製方法であって、該方法はヒドラジンの窒素及びアンモニアへの分解に活性を有する触媒と廃棄物流とを接触させることからなり、前記触媒は担体に担持されたルテニウムからなる希釈された水性ヒドラジンからなる廃棄物流の精製方法。

【請求項30】

担体上のルテニウムの量が1乃至10重量%の範囲である請求項29記載の方法。

【請求項31】

担体が無機酸化物、活性炭素又は黒鉛である請求項29又は30記載の方法。

**【請求項 3 2】**

無機酸化物がシリカ、アルミナ、ジルコニア及びそれらの混合物から構成される群から選択される請求項3 1記載の方法。

**【請求項 3 3】**

多孔性微小橢円粒子をI族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の塩に含浸する方法であって、該方法は溶媒が担体粒子の細孔容積内部に含まれる塩のための溶媒の存在下、I族、II族、ランタニド及び遷移金属の一つ以上の固体塩と粒子とを混合することからなる含浸方法。

**【請求項 3 4】**

溶媒が水である請求項3 3記載の方法。

**【請求項 3 5】**

更に60乃至150の範囲の温度にて含浸粒子を乾燥させるステップからなる請求項3 3又は請求項3 4記載の方法。

**【請求項 3 6】**

混合がブレンダーにて実施される請求項3 3乃至3 5の何れか一項に記載の方法。

**【請求項 3 7】**

微小橢円担体粒子がシリカ、アルミナ、ジルコニア及びそれらの混合物から構成される群から選択される請求項3 3乃至3 6の何れか一項に記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/GB 02/05/63

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 B01J37/02 C01B21/02 C01C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 B01J C01B C01C C07C C06D C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 314 225 A (KNAPSACK AG) 18 April 1973 (1973-04-18) page 1, line 12 - line 58 example 1 ---	1-29
Y	GB 1 266 623 A (KNAPSACK AG) 15 March 1972 (1972-03-15) example 2 ---	1-29
Y	GB 1 250 265 A (KNAPSACK AG) 20 October 1971 (1971-10-20) examples 1,5 ---	1-29
Y	EP 0 672 453 A (STANDARD OIL CO OHIO) 20 September 1995 (1995-09-20) cited in the application the whole document ---	1-29 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimen

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 May 2003

23.05.2003

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 21 661 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3015

Authorized officer

Zuurdeeg, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/GB 02/05761

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 31 19 707 A (KRAFTWERK UNION AG) 2 December 1982 (1982-12-02) page 4, line 17 - line 24 page 5, line 8 - line 12 -----	30-33
X	US 4 801 573 A (RIIS TRYGVE ET AL) 31 January 1989 (1989-01-31) column 4, line 10 - line 44 column 4, line 50 - line 53 column 5, line 45 - line 54 -----	34-38

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

PCT/GB 02/05/61

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
  
  
2.  Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
  
  
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No. PCT/GB 02/05761

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

' This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

## 1. Claims: 1-29

A process for impregnating microspheroidal catalyst support particle with at least one compound of a catalytically active group VIII noble metal and a process for preparing a catalyst active for the fluid bed acetoxylation of ethylene to produce vinyl acetate

## 2. Claims: 30-33

A process for the purification of a waste stream comprising dilute aqueous hydrazine

## 3. Claims: 34-38

A process for impregnating porous microspheroidal particles with one or more salts of group I, group II, lanthanide and transition metals

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/GB 02/05761

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1314225	A	18-04-1973	DE 1945528 A1 BE 755804 A1 ES 383491 A1 FR 2061127 A5 NL 7013197 A	01-04-1971 08-03-1971 16-02-1973 18-06-1971 11-03-1971
GB 1266623	A	15-03-1972	DE 1793474 A1 AT 289050 B BE 739323 A BG 19128 A3 CS 153531 B2 ES 371464 A1 FI 51340 B FR 2030041 A5 NL 6914274 A RO 56842 A1 SE 349018 B SU 383275 A3 YU 237169 A ,B ZA 6906300 A	27-01-1972 25-03-1971 24-03-1970 30-04-1975 25-02-1974 16-10-1971 31-08-1976 30-10-1970 26-03-1970 01-07-1974 18-09-1972 25-05-1973 31-12-1975 25-08-1971
GB 1250265	A	20-10-1971	DE 1808610 A1 AT 289742 B BE 741636 A BG 24794 A3 CH 517692 A CS 164835 B2 ES 373419 A1 FR 2024859 A5 HU 171286 B JP 51020485 B LU 59802 A1 NL 6916848 A NO 132864 B RO 59690 A1 SE 371433 B	11-06-1970 10-05-1971 13-05-1970 12-05-1978 15-01-1972 28-11-1975 16-12-1971 04-09-1970 28-12-1977 25-06-1976 13-05-1970 15-05-1970 13-10-1975 15-06-1976 18-11-1974
EP 0672453	A	20-09-1995	US 5466652 A US 5591688 A BR 9500736 A CA 2143042 A1 CN 1112460 A ,B EP 0672453 A2 EP 0949000 A1 FI 950819 A JP 8038900 A NO 950645 A NZ 270546 A RU 2149055 C1 SG 47363 A1 US 2001018401 A1 US 2002028966 A1 ZA 9501441 A	14-11-1995 07-01-1997 31-10-1995 23-08-1995 29-11-1995 20-09-1995 13-10-1999 23-08-1995 13-02-1996 23-08-1995 20-12-1996 20-05-2000 17-04-1998 30-08-2001 07-03-2002 21-08-1996
DE 3119707	A	02-12-1982	DE 3119707 A1	02-12-1982
US 4801573	A	31-01-1989	AT 92454 T AU 2544688 A	15-08-1993 23-05-1989

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/GB 02/05761

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4801573	A	AU 616700 B2	07-11-1991
		BR 8807760 A	07-08-1990
		CA 1329190 A1	03-05-1994
		CN 1033755 A ,B	12-07-1989
		CN 1058010 A ,B	22-01-1992
		DE 3882886 D1	09-09-1993
		DE 3882886 T2	24-03-1994
		DK 586488 A	24-04-1989
		EP 0313375 A2	26-04-1989
		FI 92911 B	14-10-1994
		JP 3502067 T	16-05-1991
		LT 1530 A ,B	25-09-1995
		LV 5588 A3	10-05-1994
		NO 884684 A ,B,	24-04-1989
		WO 8903725 A1	05-05-1989
		RU 2017517 C1	15-08-1994
		US 4857559 A	15-08-1989
		US 4880763 A	14-11-1989

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100064012

弁理士 浜田 治雄

(72)発明者 ベイカー ,マイケル ,ジェームズ

イギリス国、ティーダブリュー 1 4 9 キューエル、ミドルセックス、フェルザム、ダーウェント  
クロース 1 4

(72)発明者 ジョンストン ,ピーター

イギリス国、エスジー 8 5 エイジー、ハートフォードシャー、ロイストン、オールド ノース  
ロード、グレスリー ロッジ 1 6

(72)発明者 マーフィー ,デニス

イギリス国、シービー 8 8 キューエヌ、サッフォーク、ニューマーケット、モールトン、ニュー  
マーケット ロード、ストーン コテージス 4

F ターム(参考) 4D038 AA08 AB30 BB01 BB20

4G069 AA03 AA08 BA01A BA02A BA02B BA03B BA05A BA08A BA08B BA21C  
BB01C BB08C BB10C BB12C BC01A BC03B BC13C BC29A BC30A BC33A  
BC33B BC41A BC69A BC70A BC70B BC72A BC72B BD01C BD02C BD06C  
BD12C BE01C BE08C CA04 CA05 CA10 CA11 CB30 DA08 EA02X  
EA02Y FA01 FB14 FB19 FB45 FB57 FC02 FC04 FC07 FC08  
4G169 AA03 AA08 BA01A BA02A BA02B BA03B BA05A BA08A BA08B BA21C  
BB01C BB08C BB10C BB12C BC01A BC03B BC13C BC29A BC30A BC33A  
BC33B BC41A BC69A BC70A BC70B BC72A BC72B BD01C BD02C BD06C  
BD12C BE01C BE08C CA04 CA05 CA10 CA11 CB30 DA08 EA02X  
EA02Y FA01 FB14 FB19 FB45 FB57 FC02 FC04 FC07 FC08