

(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2013-523633

(P2013-523633A)

(43) 公表日 平成25年6月17日(2013.6.17)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C O 7 D 301/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 301/02		4 C O 4 8
<b>C O 7 D 301/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 301/12		4 G 1 6 9
<b>C O 7 D 303/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 303/04		4 H O 3 9
<b>B O 1 J 29/89</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 29/89	Z	
<b>B O 1 J 37/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 37/06		
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2013-501249 (P2013-501249)	(71) 出願人	502141050
(86) (22) 出願日	平成23年3月22日 (2011. 3. 22)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(85) 翻訳文提出日	平成24年11月26日 (2012. 11. 26)		エルシー
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/000523		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(87) 国際公開番号	W02011/119217		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開日	平成23年9月29日 (2011. 9. 29)		O
(31) 優先権主張番号	61/317, 390	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成22年3月25日 (2010. 3. 25)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 前処理されたエポキシ化触媒を使用してプロピレンオキシドを製造する方法

## (57) 【要約】

前処理された触媒の存在下でプロピレンを酸化剤によりエポキシ化することによりプロピレンオキシドを製造する方法であって、前記触媒が、M F I 構造 ( T S - 1 ) 触媒を有する活性化チタンシリカライトを含み、前記触媒は、前処理された触媒を形成するためにメタノールによる前処理により活性化されたものである。前処理された T S - 1 触媒は、さらにメタノールを加えずにプロピレンをエポキシ化する反応において使用でき、前記前処理された触媒は大過剰のメタノールとともに使用される T S - 1 触媒と同等の活性を有する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

前処理された触媒の存在下でプロピレンを酸化剤によりエポキシ化することを含むプロピレンオキシドの製造方法であって、前記触媒が、前処理されたチタン含有ゼオライトを含む活性化触媒を含み、前記前処理されたチタン含有ゼオライトはプロピレンのエポキシ化反応において触媒を使用する前にメタノールにより前処理されたものである、プロピレンオキシドの製造方法。

## 【請求項 2】

前記前処理されたチタン含有ゼオライト触媒が、MFI 構造 (TS - 1) 触媒を有する活性化チタンシリカライトを含み、前記前処理された触媒を形成するために前記 TS - 1 触媒はメタノールによる前処理により活性化されたものである、請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

前記活性化触媒が、エポキシ化反応において触媒を使用する前にメタノールにより前処理されてメタノールの少なくとも一部が触媒に化学的に結合したものである前処理されたチタン含有ゼオライトを含み、チタンシリカライト - 1 においてメタノールと化学的に結合しているチタンの割合が約 50% ~ 約 200% である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記前処理された触媒が、メタノール (MeOH) とチタンシリカライト - 1 (TS - 1) 触媒とのモル比で約 0.1 : 1 の MeOH : TS - 1 から約 100 : 1 の MeOH : TS - 1 でメタノールにより前処理される、請求項 2 に記載の方法。

20

## 【請求項 5】

前記前処理された触媒が過剰のメタノールから分離された固体活性化触媒の形態にあり、前記前処理された触媒が酸化反応においてその反応性を保つ、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記酸化剤が過酸化水素を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記酸化物が過酸化水素を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記前処理がメタノールをチタンシリカライト - 1 触媒に接触させる工程を含む、請求項 2 に記載の方法。

30

## 【請求項 9】

前記接触が、約 0 ~ 約 60 の温度で実施される、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記接触が、約 1 分間 ~ 約 24 時間の時間で実施される、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記前処理された触媒から過剰のメタノールを分離する工程を含む、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記分離工程が、濾過、遠心分離又は蒸発を含む、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記前処理され分離された触媒を空気乾燥させる工程を含む、請求項 11 に記載の方法。

40

## 【請求項 14】

プロピレンオキシドの製造に有用な組成物であって、(a) プロピレン、(b) 過酸化水素化合物及び (c) 触媒の反応混合物を含み、前記触媒が MFI 構造触媒を有する活性化チタンシリカライトを含み、前記触媒が、前処理された触媒を形成するためにメタノールによる前処理により活性化されたものである組成物。

## 【請求項 15】

プロピレンの濃度が約 10 質量% ~ 約 90 質量% であり、前記過酸化水素化合物の濃度が約 1 質量% ~ 約 35 質量% であり、前記触媒の濃度が約 0.1 質量% ~ 約 10 質量% であ

50

る、請求項 14 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、前処理されたチタンシリカライト・エポキシ化触媒の存在下で、プロピレンと過酸化水素化合物を反応させることによりプロピレンオキシドを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

背景及び関連技術の説明

プロピレンオキシドの製造において、先行技術における慣用の方法は、プロピレンを過酸化水素と反応させてプロピレンオキシドを生成させることを含む。この方法は、通常、1又は2つ以上の工程で実施される。例えば、米国特許第6,479,680号、第6,849,162号、第6,867,312号、第6,881,853号、第6,884,898号、第6,960,671号、第7,173,143号、第7,332,634号、第7,378,536号及び第7,449,590号（これらは全て引用により本明細書に援用する）は、例えばチタンシリカライト触媒などの触媒の存在下及び例えばメタノールなどの溶媒の存在下で過酸化水素を使用してプロピレンオキシドを製造する方法を開示している。

【0003】

先行技術のプロピレンオキシド製造方法に関わる問題は、当該方法のための溶媒としてメタノールを使用することに関する。メタノールは、高い活性を得るために過酸化物の反応に必要な反応成分であるが、反応混合物が一液相のままであるように、メタノールは一般的に大過剰（例えば50～90質量%）で使用される。例えば、Clerici他, "Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite," Journal of Catalysis, 1993, 140, 71-83は、チタンシリカライト/過酸化水素エポキシ化方法の代表的な方法を開示しており、1つの例で使用されているメタノールレベルは約97%である。上記先行技術の方法で説明したように、過剰量のメタノールの使用は、反応中に单相の形成をもたらす、先行技術の方法は、副生成物、例えばメタノールと水の反応から形成された副生成物の形成という問題がある。ここで、かかる副生成物は、プロピレンオキシドを含むメタノールにより有機相に可溶化される。大量のメタノールの使用は、プロピレンオキシド製造設備のための大きな塔の必要性及び商業規模で製造された生成物の精製のための高いエネルギー消費量の必要性をもたらす。

【0004】

先行技術の方法の問題は、メタノール濃度を低下させるか、反応混合物からメタノールを完全に除去することによって解決できる。しかし、プロピレンのエポキシ化では、公知の方法においてメタノール濃度を低減又は排除することは、二つの液相を含む反応系を生じる、これは、より低いプロピレンオキシド収率、プロピレンオキシドへの低い過酸化水素（ $H_2O_2$ ）選択性及び/又はより長い反応時間をもたらす。

【0005】

Zhang他, "Effects of Organic Solvent Addition on the Epoxidation of Propene Catalyzed by TS-1," Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2007, 92(1), 49-54は、プロピレンのエポキシ化のためにメタノールを含む溶媒混合物を使用することを開示している。Zhang他は、Zhang他の系において約24%のメタノールを、例えば $CCl_4$ 、トルエン又は1,2-ジクロロエタンなどの他の溶媒と置き換えることによって、選択性の向上、及び熱重量分析（TGA）及び細孔体積分析により求められる触媒細孔の目詰まりの低減をもたらされることを開示している。60%の全メタノール組成を与えるZhang他の系のメタノールと1,2-ジクロロエタンとの混合物は、 $H_2O_2$ の分解を妨げ、プロピレングリコール及びプロピレングリコールモノ-メチルエーテルを形成するプロピレンオキシドの反応を妨げ、一方、 $H_2O_2$ の転化をメタノールのみを使用した場合と同程度に保つ。しかし、Zhang他は反応の選択性を高めるために複数の溶媒の混合物を使用する

10

20

30

40

50

ことを述べているが、使用される全溶媒量は単相反応条件を生じる。そのため、溶媒混合物を使用する先行技術の方法は、依然として高いレベルのメタノール及び／又は単一液相を使用する。

【 0 0 0 6 】

要約すると、上記の先行技術に記載された公知の方法の欠点は、次のとおりである：

( 1 ) 先行技術の方法は高レベルのメタノールを使用し、その結果、高レベルのメタノールを生成物から分離してリサイクルする必要がある。これは、当該方法のための高いエネルギー使用量及びそれに関連する高コストを生じる。

( 2 ) 先行技術の方法は、溶媒及び未反応の反応物を回収しリサイクルする第 1 の分離工程を使用する。これは、蒸留塔の底部における高温の使用を必要とし、ひいては、蒸留塔全体にわたる高温の使用を必要とする。蒸留塔へのフィード中の水は蒸留塔内の生成物と接触したまま残り、そのため、利用できる水が生成物と反応して望ましくない副生成物を形成する機会を与える。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 6 , 4 7 9 , 6 8 0 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許第 6 , 8 4 9 , 1 6 2 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許第 6 , 8 6 7 , 3 1 2 号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許第 6 , 8 8 1 , 8 5 3 号明細書

【 特許文献 5 】 米国特許第 6 , 8 8 4 , 8 9 8 号明細書

【 特許文献 6 】 米国特許第 6 , 9 6 0 , 6 7 1 号明細書

【 特許文献 7 】 米国特許第 7 , 1 7 3 , 1 4 3 号明細書

【 特許文献 8 】 米国特許第 7 , 3 3 2 , 6 3 4 号明細書

【 特許文献 9 】 米国特許第 7 , 3 7 8 , 5 3 6 号明細書

【 特許文献 1 0 】 米国特許第 7 , 4 4 9 , 5 9 0 号明細書

【 非特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 非特許文献 1 】 Clerici 他 , "Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite," Journal of Catalysis, 1993, 140, 71-83

【 非特許文献 2 】 Zhang 他 , "Effects of Organic Solvent Addition on the Epoxidation of Propene Catalyzed by TS-1," Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2007, 92(1), 49-54

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

従って、上記の先行技術の方法の問題がなく、かつ、上記の問題を全て解決するとともに高い触媒活性を維持する反応条件で実施できる方法を提供することが望まれる。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、以前から知られている方法と比較して、溶媒として実質的にメタノールを使用しないプロピレンオキシドの製造方法を提供する。

本発明は、前処理された触媒の存在下で酸化剤によりプロピレンをエポキシ化することによりプロピレンオキシドを製造する方法に関し、上記触媒は、MFI 構造 (TS-1) 触媒を有する活性化チタンシリカライトを含み、上記触媒は、前処理された触媒を形成するためにメタノールによる前処理によって活性化されたものである。前処理された TS-1 触媒は、プロピレンのエポキシ化反応中に反応混合物に溶媒としてさらなるメタノールを加えないプロピレンのエポキシ化反応で使用でき、本発明の前処理された触媒は、先行技術で知られている方法に従って溶媒として大過剰のメタノールとの組み合わせで使用される前処理されていない TS-1 触媒と同等な活性を有する。

## 【 0 0 1 1 】

一実施形態において、本発明は、メタノールにより処理されたTS-1触媒を含む変性TS-1触媒を含む。TS-1触媒は、必要に応じて、かかる変性触媒の使用に先だって空気乾燥される。プロピレンオキシドを形成するためにプロピレンをエポキシ化する反応において触媒が使用される前に、触媒はメタノールで変性、すなわちメタノールで処理される。TS-1触媒をメタノールにより前処理することによって、得られた前処理されたTS-1触媒は活性化され、プロピレンのエポキシ化反応方法で使用する状態になる。2つの液相の形成を促進する追加の溶媒はプロピレン反応組成物に必要でない。

## 【 0 0 1 2 】

本発明は、反応混合物からのエポキシドの分離及び単離が容易になるため、50質量% (wt%) 以上のメタノールを使用する先行技術に比べて有利である。溶媒としてのメタノールの除去は、反応後にデカントしてエポキシドリッチな有機相を得ることができる2つの液相の形成をもたらす。本発明は、触媒をメタノールにより前処理し、次に本発明の方法において変性された触媒を使用することによって、プロピレンオキシドへのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のより高い選択性、より高いプロピレンオキシド収率、及び副生成物に対するプロピレンオキシドの高い選択性を達成できるため、先行技術と比べて有利である。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の系の利点としては、速い反応時間を保ちつつ、加溶媒分解によるプロピレンオキシドの損失を減少させたこと、及び分離のためのエネルギー費を減少させたことが挙げられる。本発明は、反応における副生成物の形成が少なくとも80%減少することで、溶媒として50質量%以上のメタノールの量を使用する反応器組成に勝る利点も提供する。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の別の利点は、反応混合物中に溶媒として使用された場合に、メタノールを分離し、回収し、及び/又はリサイクルする必要があるために、より低い設備費とより低いエネルギー使用量である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 5 】

本発明の一つの広義の実施形態は、前処理された触媒の存在下でプロピレンを酸化剤によりエポキシ化することを含むプロピレンオキシドの製造方法を含む。ここで、前処理された触媒は、MFI構造(TS-1)触媒を有する活性化チタンシリカライトを含み、触媒は、触媒を活性化し前処理された触媒を形成するのに有効な量のメタノールによる前処理により活性化されたものである。

本発明において使用するための活性化された触媒の製造方法は、TS-1触媒をメタノールにより前処理することを含む。この前処理工程は、例えば、触媒の使用前に、メタノールをTS-1触媒に結合させる条件下でTS-1触媒をメタノールに接触させる工程を含む。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の方法に有用な触媒としては、公知のチタンシリカライト触媒が挙げられる。本発明の方法において使用されるTS-1触媒は、例えば、Sud Chemie, Polimeri Europa又はClean Scienceからの例えばTS-1などの市販の触媒から選択できる。あるいは、TS-1触媒は、例えば米国特許第4,410,501号明細書に記載されている方法などの公知の方法のいずれによっても製造できる。

## 【 0 0 1 7 】

本発明の他の実施形態において、例えばMEL又は中間MFI/MEL構造を有するチタンシリカライト及びチタンを含みBEA構造を有する - ゼオライトに由来するチタンシリカライトなどの他のチタンシリケートを使用できる。一般的に、TS-2、TS-3、Ti-MCM-22、Ti-MWW、ZSM-48及びZMS-12として知られている他のチタン含有ゼオライト触媒も、本発明の方法の触媒を製造するために使用することができる。

本発明において使用されるTS-1触媒の濃度は、一般的に、約0.1質量%(wt%)

）～約 50 wt %、好ましくは約 0.1 wt %～約 25 wt %、より好ましくは約 1 wt %～約 10 wt %である。

【0018】

本発明において有用なメタノールとしては、例えば Fisher Scientific からのメタノールなどの市販の公知のメタノール化合物が挙げられる。

TS-1 触媒を前処理するために使用されるメタノール (MeOH) の量は、一般的に、MeOH と TS-1 触媒のモル比で、約 0.1 : 1 の MeOH : TS-1 から約 100 : 1 の MeOH : TS-1、好ましくは約 1 : 1 の MeOH : TS-1 から約 100 : 1 の MeOH : TS-1、より好ましくは約 1 : 1 の MeOH : TS-1 から約 50 : 1 の MeOH : TS-1、最も好ましくは約 5 : 1 の MeOH : TS-1 から約 10 : 1 の MeOH : TS-1 である。

10

【0019】

TS-1 触媒においてメタノールと化学的に結合したチタンの割合（少なくとも一部）は、赤外 (IR) 分光分析法及び TGA により求め、各 Ti 分子が 2 個のメタノール分子と結合できるという理論に基づいた場合に、一般的に約 50 %～約 200 %であり、好ましくは約 100 %～約 200 %、より好ましくは約 150 %～約 200 %である。

一般的には、触媒の前処理方法としては、例えば、約 -20 ～約 60、好ましくは約 0 ～約 60、より好ましくは約 25 ～約 60 で TS-1 触媒をメタノールに接触させることが挙げられる。この接触工程は、機械的攪拌、充填触媒床に流通させること、又は容器内でソーキングすることなどの、公知の方法及び設備により実施できる。

20

【0020】

接触工程は、TS-1 触媒にメタノールを結合させるのに十分な所定の時間、例えば約 1 分間～約 24 時間、好ましくは約 5 分間～約 1 時間、より好ましくは約 30 分間～約 1 時間で実施できる。

接触工程の後、前処理された触媒を、過剰のメタノールから分離することができる。当技術分野で公知の任意の分離方法、例えば濾過、遠心分離、蒸発、デカンテーションなどを用いることができる。

【0021】

必要に応じて、触媒の濾過前又は濾過後に、前処理され単離された触媒を乾燥させてもよい。当該技術分野で知られている任意の乾燥方法、例えば流動している空気、デシケーター内での置換、又は空気の存在有り又は無しで 65 未満の温度のオープンに入れることなどを使用できる。

30

【0022】

前処理された触媒を単離後、前処理された触媒を、プロピレンオキシドを形成するためにプロピレンのエポキシ化方法において使用できる。

上記のように、本発明の前処理された触媒生成物は、好ましくは、触媒のチタン原子に化学的に結合したメタノールの少なくとも一部を含む。TS-1 触媒中のメタノールと化学的に結合したチタンの割合は、TS-1 触媒結晶子サイズに応じて 950～970  $\text{cm}^{-1}$  の周波数で IR 分光分析法により求め、各 Ti 分子が 2 個のメタノール分子と結合できるという理論に基づいた場合に、一般的に約 50 %～約 200 %、好ましくは約 100 %～約 200 %、より好ましくは約 150 %～約 200 %である。

40

【0023】

Ti 上への MeOH の化学吸着は、より高い波数の Ti-O 伸縮周波数のシフトをもたらす。化学吸着は、約 400 での TGA における材料の放出によっても確認される。必要に応じて、化学的に結合されていないが触媒の細孔内に保持されたメタノールが存在することもある。これは、先に示した範囲での IR スペクトルでは確認されず、TGA において約 65 で放出される。

上記の前処理された触媒は、プロピレンオキシドを製造する反応条件下でプロピレンを過酸化水素などの酸化剤と反応させることによりプロピレンを酸化させるために、本発明の方法で用いてもよく、この酸化反応（本明細書ではエポキシ化反応ともいう）は、上記

50

のようにメタノールによる前処理により活性化されたメタノール前処理 T S - 1 触媒により触媒される。

【 0 0 2 4 】

本発明のエポキシ化方法において有用なプロピレンとしては、例えば S i g m a A l d r i c h から市販されているプロピレンなどの当該技術分野で知られている任意のプロピレン化合物が挙げられる。さらに、プロピレンは、公知の方法により製造できる。

エポキシ化方法で使用するプロピレンの濃度は、一般的に約 1 0 w t % ~ 約 9 0 w t %、好ましくは約 2 0 w t % ~ 約 8 0 w t %、より好ましくは約 3 0 w t % ~ 約 7 0 w t % である。

【 0 0 2 5 】

本発明のプロピレンのエポキシ化方法において有用な酸化剤としては、公知の酸化剤化合物、例えばペルオキシ化合物、例えばヒドロペルオキシド、例えば F i s c h e r S c i e n t i f i c から市販されている過酸化水素などが挙げられる。使用することができる他のヒドロペルオキシドの例としては、t e r t - ブチルヒドロペルオキシド、エチルベンゼンヒドロペルオキシド、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンペルオキシド、クメンペルオキシド、及びこれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【 0 0 2 6 】

本発明の一実施形態では、プロピレンのエポキシ化は、好ましくは、過酸化水素を使用して実施できる。この方法の利点は、副生成物及び / 又は共生生成物の形成が回避されることである。

20

エポキシ化方法で使用する酸化剤の濃度は、一般的に約 1 w t % ~ 約 3 0 w t %、好ましくは約 1 w t % ~ 約 1 5 w t %、より好ましくは約 1 w t % ~ 約 7 w t % である。

【 0 0 2 7 】

一般的に、プロピレンのエポキシ化方法は、例えば、約 0 ~ 約 6 0 、好ましくは約 1 0 ~ 約 5 0 、より好ましくは約 2 5 ~ 約 4 5 の温度でプロピレンを酸化剤と混合することを含む。混合工程は、例えば攪拌式バッチ反応器、プラグフロー反応器、連続攪拌式タンク反応器、流動床反応器、ループ反応器、又は管状反応器などの公知の方法及び装置により実施できる。

混合工程の後、得られたプロピレンオキシドを反応混合物から回収することができる。当該技術分野で公知の任意の回収方法、例えばデカンテーション、抽出、蒸発又は蒸留などを使用できる。

30

【 0 0 2 8 】

プロピレンオキシドを単離後、プロピレンオキシドを、さらに、コーティングや複合材料を製造するためなどの様々な方法における中間生成物として用いることができる。

プロピレンからプロピレンオキシドを製造する方法では、当該方法の工程は、以下の工程を含むことができる：反応物の添加、触媒の存在下で反応物を混合すること、触媒からの反応物を分離すること、反応混合物からプロピレンを分離すること、及び必要に応じて、未反応のプロピレン及び / 又は溶媒のリサイクル。

40

【 0 0 2 9 】

本発明の方法の利点のいくつかとして、例えば、( 1 ) プロピレンオキシド生成物を製造するためにメタノールを必要としない又は使用せず、メタノールを使用しないことによって所望のプロピレンオキシド生成物の分離及び単離が容易であること、( 2 ) プロピレンオキシド生成物の収率の増加；副生成物へのプロピレンオキシドの損失を低減しつつ、プロピレンオキシドの収率を保つこと、( 3 ) メタノール副生成物の生成を低減しより純粋なプロピレンオキシド生成物をもたらすこと、及び( 4 ) 反応混合物中の溶媒として使用された場合のメタノールを分離し、回収し、及び / 又はリサイクルする必要が無いこと、より低い設備費及びより低いエネルギー使用量が挙げられる。

【 実施例 】

【 0 0 3 0 】

50

以下の実施例及び比較例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。特に断らない限り、すべての部及び百分率は質量基準である。特に断らない限り、使用したすべての装置や化学物質は市販されている。

以下の実施例においては、様々な用語及び名称を使用する。例えば「GC」はガスクロマトグラフィーを表し、「PO」はプロピレンオキシドを表し、「二相」は、反応混合物中に存在しうる任意の固体相又は気体相に加えて存在する2つの液相を意味する。

#### 【0031】

以下の実施例において、下記のものを含む標準的な分析装置及び方法を使用した。

ガスクロマトグラフィー (GC) は、HP 7682 シリーズインジェクターと炎イオン化検出器を有する HP 6890 シリーズ GC 1530 A GC で実施した。

過酸化水素の量は、0.01 規定 (N) のチオ硫酸ナトリウムを使用してヨウ素滴定により分析した。過酸化水素濃度は以下のように計算した：百万分率 (ppm) 過酸化水素 = (使用した滴定液のミリリットル数 (ml)) (0.01 N) (17000) / サンプルの g 数。滴定は、DM140 センサーを有する Mettler Toledo DL5 x V2.3 滴定装置を使用して実施した。

#### 【0032】

##### 実施例 1

##### パート A . TS - 1 触媒の前処理

TS - 1 触媒 (6.90 g) を MeOH (50 mL) と 25 で 1 時間攪拌した。触媒を 0.45  $\mu$ m のフィルター紙を通して真空濾過し、デシケーター内で空気乾燥させた。このように製造された得られた TS - 1 触媒を、以下、「前処理された TS - 1 触媒」と呼ぶ。

#### 【0033】

##### パート B . 前処理された TS - 1 触媒を使用するプロピレンオキシド方法

プロピレン (363.10 g、Sigma Aldrich から入手) 及び上記のパート A で製造した前処理された TS - 1 触媒 (7.173 g、Si / Ti = ~ 30) を、ステンレス鋼冷却コイル、熱電対、メカニカルスターラー、添加漏斗、ガスクラパー付き N<sub>2</sub> パージ、及び還流冷却器 / コールドフィンガーの組み合わせを有する 750 mL のジャケット付きガラス反応器に加えた。32 wt % の過酸化水素水 (80.02 g) を添加漏斗に入れ、次に、プロピレン / 触媒混合物を 25.5 にした後、徐々に反応器に加えた。混合物を 600 rpm で攪拌し、冷却コイルを使用して反応を約 25 で保った。

300 分後、反応器の内容物を 2 本の 250 mL 遠心分離管に流し入れ、その後、3000 rpm 及び 0 で 30 分間遠心分離した。液体を触媒からデカントし分液漏斗に入れ、得られた有機相と水相を別々に集めた。

#### 【0034】

上記有機相と水相を GC により分析し、残留過酸化物の量をチオ硫酸ナトリウムによる滴定によって求めた。

本開示は、限られた数の実施形態を含んでいるが、他の実施形態は、本開示の恩恵を受ける当業者に可能であるので、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲によってのみ限定されるべきである。

10

20

30

40



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2011/000523

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07D301/12 C07D303/04 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D		
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) EP0-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/013739 A1 (SK CORP [KR]; KWAK BYONG SUNG [KR]; OH SEUNG HOON [KR]; KIM TAE JIN [K] 1 February 2007 (2007-02-01) page 9 - page 11; examples 1, 2 Comparative example 5; page 13 - page 14 page 15; example 7 page 5, line 5 - line 17 ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 claimed "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
7 June 2011		14/06/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Beligny, Samuel

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2006)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2011/000523

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>NUR H ET AL: "Phase-Boundary Catalysis of Alkene Epoxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide Using Amphiphilic Zeolite Particles Loaded with Titanium Oxide", JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 204, no. 2, 10 December 2001 (2001-12-10), pages 402-408, XP004432346, ISSN: 0021-9517, DOI: DOI:10.1006/JCAT.2001.3386 abstract page 404; examples 7, 10; table 1 -----</p>	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/000523

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007013739 A1	01-02-2007	CN 101237928 A	06-08-2008
		EP 1907115 A1	09-04-2008
		KR 20070013732 A	31-01-2007
		US 2009018291 A1	15-01-2009
-----			

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 ハンナ エル・クランプトン

アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 6 6 , レイク ジャクソン, アローウッド ストリート 2 0  
1

F ターム(参考) 4C048 AA01 BB02 CC01 XX02 XX05

4G169 AA08 AA09 BA07A BA07B BA21C BC50A BC50B BE06C CB09 DA05

EA01Y FA08 FB27 FC04 ZA37A ZA37B ZD05

4H039 CA63 CC40