(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6099307号
(P6099307)

(45)発行日　平成29年3月22日(2017.3.22)　(24)登録日　平成29年3月3日(2017.3.3)

(51)Int.Cl.		F I		
C07D 301/10	(2006.01)	C07D	301/10	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300
C07C 29/10	(2006.01)	C07C	29/10	
C07C 31/20	(2006.01)	C07C	31/20	A
C07C 41/09	(2006.01)	C07C	41/09	

請求項の数 15　(全 17 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2011-508583 (P2011-508583)
(86)(22)出願日　平成21年5月5日 (2009.5.5)
(65)公表番号　特表2011-523403 (P2011-523403A)
(43)公表日　平成23年8月11日 (2011.8.11)
(86)国際出願番号　PCT/US2009/042765
(87)国際公開番号　WO2009/137427
(87)国際公開日　平成21年11月12日 (2009.11.12)
審査請求日　平成24年4月27日 (2012.4.27)
審判番号　不服2014-19236 (P2014-19236/J1)
審判請求日　平成26年9月26日 (2014.9.26)
(31)優先権主張番号　61/051,348
(32)優先日　平成20年5月7日 (2008.5.7)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(73)特許権者　590002105
シエル・インターナシヨナル・リサーチ・マートスハツペイ・ベー・ヴエー
オランダ国、ザ・ハーグ・２５９６・ハー・エル、カレル・フアン・ビユランドトラーン・３０
(74)代理人　110001173
特許業務法人川口國際特許事務所
(72)発明者　マツズ，マレク
アメリカ合衆国、テキサス・７７０８４、ヒユーストン、ミーテイング・レイン・１４５１５
(72)発明者　マカリスター，ポール・マイケル
アメリカ合衆国、テキサス・７７００８、ヒユーストン、オールストン・１４２２
最終頁に続く

(54)【発明の名称】エポキシ化工程の始動方法、エチレンオキシド、１，２－ジオール、１，２－ジオールエーテル、１，２－カーボネートまたはアルカノールアミンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）担体及び担体上の銀、レニウム促進剤及び一以上の共促進剤を含む高選択性エポキシ化触媒を含む触媒床を、反応器出口ガスまたは再生利用ガスループの中で検出される塩化ビニルの量が少なくとも１×１０$^{-5}$モル％（全ガス混合物に対する塩化ビニルのモルとして算出）に増加するまで、全供給材料に対して２０～４０モル％のエチレン、全供給材料に対して２．５～１５モル％の酸素、全供給材料に対して４モル％以下の二酸化炭素および触媒１キログラム当たり塩化物１～１２ミリモル（ｍｍｏｌ）当量の塩化ビニル以外の有機塩化物を含む供給材料と、１～１５時間、２００～２５０℃の温度及び５００～４０００ｋＰａの絶対圧下で接触させること、
（ｂ）次いで、供給材料中の塩化ビニル以外の有機塩化物の量を最適な選択性でエチレンオキシドを生成するのに十分な値に調節すること
を含む、エチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項２】
供給材料中の塩化ビニル以外の有機塩化物の量を調節する前に、反応器出口ガスまたは再生利用ガスループの中で検出される塩化ビニルの量が少なくとも２×１０$^{-5}$モル％に増加する、請求項１に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項３】
反応器出口ガスまたは再生利用ガスループの中で検出される塩化ビニルの量が、１×１０$^{-4}$モル％以下（全ガス混合物に対する塩化ビニルのモルとして算出）である、請求項

１または２に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項４】
反応器出口ガスまたは再生利用ガスループの中で検出される塩化ビニルの量が、７．５×１０$^{-5}$モル％以下（全ガス混合物に対する塩化ビニルのモルとして算出）である、請求項１または２に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項５】
反応器出口ガスまたは再生利用ガスループの中で検出される塩化ビニルの量が、５×１０$^{-5}$モル％以下（全ガス混合物に対する塩化ビニルのモルとして算出）である、請求項１または２に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項６】
触媒と接触させる塩化ビニル以外の有機塩化物の量が、６ｍｍｏｌ当量／ｋｇ触媒以下であることができる、請求項１から５のいずれか一項に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項７】
触媒と接触させる塩化ビニル以外の有機塩化物の量が、５．５ｍｍｏｌ当量／ｋｇ触媒以下であることができる、請求項１から５のいずれか一項に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項８】
触媒と接触させる塩化ビニル以外の有機塩化物の量が、５ｍｍｏｌ当量／ｋｇ触媒以下であることができる、請求項１から５のいずれか一項に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項９】
初期始動段階の間における供給材料中の塩化ビニル以外の有機塩化物の量が、全供給材料に対する塩化物のモルとして算出して、少なくとも２×１０$^{-4}$モル％であることができる、請求項１から８のいずれか一項に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項１０】
初期始動段階の間における塩化ビニル以外の有機塩化物の量が、全供給材料に対する塩化物のモルとして算出して、０．１モル％以下であることができる、請求項１から９のいずれか一項に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項１１】
初期始動段階の間における塩化ビニル以外の有機塩化物の量が、全供給材料に対する塩化物のモルとして算出して、０．０１モル％以下であることができる、請求項１から１０のいずれか一項に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項１２】
初期始動段階の間における塩化ビニル以外の有機塩化物の量が、全供給材料に対する塩化物のモルとして算出して、０．００１モル％以下であることができる、請求項１から１０のいずれか一項に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項１３】
塩化ビニル以外の有機塩化物が２～１０時間の間ステップ（ａ）において触媒床に供給される、請求項１から１２のいずれか一項に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項１４】
塩化ビニル以外の有機塩化物が２．５～８時間の間ステップ（ａ）において触媒床に供給される、請求項１から１２のいずれか一項に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動方法。
【請求項１５】
（ａ）エチレンのエポキシ化工程によってエチレンオキシドを得ること、
（ｂ）該エチレンオキシドを１，２－ジオール、１，２－ジオールエーテル、１，２－カーボネートまたはアルカノールアミンに転換すること
を更に含む、請求項１から１４のいずれか一項に記載のエチレンのエポキシ化工程の始動

方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、銀系の高選択性エポキシ化触媒を用いた、エチレンのエポキシ化工程を始動する方法に関する。本発明は、本発明の始動方法を含む、エチレンオキシド、１，２－ジオール、１，２－ジオールエーテル、１，２－カーボネートまたはアルカノールアミンの製造方法にも関する。

【背景技術】

【０００２】

対応するオレフィンオキシドを生成する、銀系触媒下でのオレフィンの触媒的エポキシ化は、長い間知られている。従来の銀系触媒は、オレフィンオキシドに低い選択性をもたらしてきたことが知られている。例えば、エチレンのエポキシ化において従来の触媒を用いた場合に、転換されたエチレンの割合として表わされるエチレンオキシドに対する選択性は、６／７すなわち８５．７モル－％の限界を超える値に達しない。したがって、この限界は、反応式

$7C_2H_4+6O_2 \rightarrow 6C_2H_4O+2CO_2+2H_2O$

の化学量論に基づいて、この反応の理論的に最大の選択性であると長く考えられてきており、Ｋｉｒｋ－Ｏｔｈｍｅｒ’ｓ　Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ、第３編、９巻、１９８０年、４４５頁を参照されたい。

【０００３】

選択性は、エポキシ化工程の経済的な魅力の大部分を決定付ける。例えば、エポキシ化工程の選択性の改善は、同じ量のオレフィンオキシドを製造するためにより少ないオレフィンを用いることにより大規模なエチレンオキシドのプラントの運転コストを減らす、または同じ量のオレフィンからより多くのオレフィンオキシドを製造することにより収益を増やすことができる。

【０００４】

エポキシ化工程により製造されるオレフィンオキシドは、水と反応して１，２－ジオールを形成する、二酸化炭素と反応して１，２－カーボネートを形成する、アルコールと反応して１，２－ジオールエーテルを形成する、またはアミンと反応してアルカノールアミンを形成することができる。このように、１，２－ジオール、１，２－カーボネート、１，２－ジオールエーテルおよびアルカノールアミンは、オレフィンのエポキシ化を最初に含む多段階の工程に続いて、形成されたオレフィンオキシドの水、二酸化炭素、アルコールまたはアミンによる転換において製造され得る。エポキシ化工程における任意の改善は、１，２－ジオール、１，２－ジオールエーテルまたはアルカノールアミンを製造するための改善された方法にもつながり得る。

【０００５】

最新の銀系エポキシ化触媒は、オレフィンオキシドの製造に対する選択性が高い。エチレンのエポキシ化に最新の触媒を用いた場合において、エチレンオキシドに対する選択性は、言及した６／７すなわち８５．７モル－％の限界を超える値に達することができる。このような高選択性触媒の例は、銀およびレニウム促進剤を含む触媒であり、例えば、ＵＳ－Ａ－４７６１３９４およびＵＳ－Ａ－４７６６１０５を参照されたい。

【０００６】

反応調節剤、例えば有機ハロゲン化物は、高選択性触媒の選択性を増大させるために、エポキシ化工程において供給材料に添加され得る（例えば、本明細書に参照により組み込まれるＥＰ－Ａ－３５２８５０、ＵＳ－Ａ－４７６１３９４およびＵＳ－Ａ－４７６６１０５を参照されたい。）。反応調節剤は、オレフィンオキシドの所望の形成に関連して、オレフィンまたはオレフィンオキシドの二酸化炭素および水への望ましくない酸化を、今までのところ未解明の機構により抑制する。ＥＰ－Ａ－３５２８５０は、一定の酸素転換量と所与の反応条件の組とにおいて、供給材料中の有機ハロゲン化物量の関数として、選

択性に最適値があることを教示している。
【０００７】
ＵＳ－Ｂ２－７１０２０２２は、高選択性触媒を用いたエポキシ化工程の始動に関する。この文書において、高選択性触媒が、この触媒を高選択性触媒の通常の運転温度を超える温度（すなわち２６０℃超）で酸素を含む供給材料と接触させる熱処理を受ける、改善された始動手順が開示されている。
【０００８】
ＵＳ－Ａ１－２００４／００４９０６１は、低い銀濃度を有する高選択性触媒の選択性を改善する方法に関する。この文書において、高選択性触媒が、この触媒を高選択性触媒の通常の運転温度を超える温度（すなわち２５０℃超）で酸素を含む供給材料と接触させることを含む熱処理を受ける方法が開示されている。
【０００９】
ＵＳ－Ａ－４８７４８７９は、高選択性触媒を用いたエポキシ化工程の始動に関する。この文書において、高選択性触媒を、この触媒の通常の運転温度未満の温度で、有機塩化物の減速剤およびエチレン、ならびに場合によってはバラストガスを含有する供給材料と最初に接触させる、改善された始動手順が開示されている。
【００１０】
ＥＰ－Ｂ１－１５３２１２５は、高選択性触媒が用いられるエポキシ化工程の始動に関する。この文書において、高選択性触媒が、有機ハロゲン化物を含有する供給材料の存在下で予浸段階を最初に受け、次いで、有機ハロゲン化物を含まない、または有機ハロゲン化物を少量含むことができる供給材料の存在下でストリッピング段階を受ける、改善された始動手順が開示されている。ストリッピング段階は、１６時間超２００時間以下の時間の間、継続されることが教示されている。
【００１１】
言うまでもなく、始動時間を短縮し、触媒を高い選択性において最小限の遅延で運転させるという経済的な動機がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１２】
【特許文献１】米国特許第４７６１３９４号明細書
【特許文献２】米国特許第４７６６１０５号明細書
【特許文献３】欧州特許第３５２８５０号明細書
【特許文献４】米国特許第７１０２０２２号明細書
【特許文献５】米国特許出願公開第２００４／００４９０６１号明細書
【特許文献６】米国特許第４８７４８７９号明細書
【特許文献７】欧州特許第１５３２１２５号明細書
【非特許文献】
【００１３】
【非特許文献１】Ｋｉｒｋ－Ｏｔｈｍｅｒ’ｓ Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ、第３編、９巻、１９８０年、４４５頁
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【００１４】
本発明によれば、高選択性触媒を用いたエポキシ化工程の始動は、本発明による始動工程を利用することにより改善され得る。本発明による始動工程は、始動工程の継続時間を低減することができる。さらに、数時間以内に、触媒は、触媒が始動工程後に通常の運転条件下に「ラインアウト」された後に生じる選択性でまたはこの付近で、エチレンオキシドを生成することができる。触媒の選択性が迅速に増大するので、エチレンオキシドがさらに製造される。さらに、始動工程の間において、通常のエチレンオキシド製造の間に用いられる触媒温度を超える触媒温度で運転する必要はもはやなく、このことは、触媒の寿

命の改善につながる。

【００１５】

本エポキシ化工程は、多くの方法で行われ得るが、気相工程、すなわち供給材料を固体材料として一般に充填床の中に存在する触媒と気相中で接触させる工程として、それを行うことが好ましい。一般に、その工程は、連続的な工程として行われる。反応器は、一般に、触媒を加熱または冷却する熱交換設備を備えている。本明細書において用いられるように、供給材料は、触媒と接触する組成物であるとみなされる。本明細書において用いられるように、触媒温度、すなわち触媒床の温度は、触媒粒子の重量平均温度であるとみなされる。

【００１６】

新しい触媒と、プラントの停止により長期の封入期間を受けた古い触媒とが、エポキシ化工程において利用される場合に、いくつかの例において、高温で触媒に掃引ガスを通すことにより、始動工程を行う前にそれらの触媒を前処理することが有用であり得る。掃引ガスは、一般に不活性ガス、例えば窒素もしくはアルゴン、または窒素および／もしくはアルゴンを含む混合物である。高温により、触媒の製造において用いられていることがある有機窒素化合物の大部分は、ガス流中に掃引され、触媒から除去されるガスを含有する窒素に転換される。さらに、任意の水分は、触媒から除去され得る。一般に、触媒が反応器中に装填される際に、冷却剤加熱器を利用することにより、触媒の温度は、２００から２５０℃、好ましくは２１０から２３０℃に上昇され、ガス流が触媒に通される。この前処理についてのさらなる詳細は、本明細書に参照により組み込まれるＵＳ－Ａ－４８７４８７９に見出され得る。

【００１７】

触媒は、触媒を、エチレン、酸素および有機塩化物を含む供給材料と接触させる初期的なステップを含む始動工程を受ける。分かりやすさのみのために、工程のこのステップは、以下において「初期始動段階」の用語により示される。初期始動段階の間において、触媒は、触媒が始動工程後に通常の初期的な運転条件下に「ラインアウト」された後に生じる選択性でまたはこの付近で、エチレンオキシドを生成することができる。特に、初期始動段階の間において、選択性は、通常の初期運転条件下における最適な選択性の性能の３モル－％以内、より特定すると２モル－％以内、最も特定すると１モル－％以内であることができる。適切には、選択性は、初期始動段階の間に８６．５モル－％超、特定すると少なくとも８７モル－％、より特定すると少なくとも８７．５モル－％に達し維持され得る。触媒の選択性は迅速に増大するので、エチレンオキシドは有利にさらに製造される。

【００１８】

初期始動段階において、触媒を、塩化ビニルが少なくとも1×10^{-5}モル－％（全ガス混合物に対する塩化ビニルのモルとして算出）増加したことが反応器出口または再生利用ガスループの中において検出されるまでの時間の間、有機塩化物と接触させる。理論により限定されることを望むものではないが、塩化ビニル以外の有機塩化物を用いた場合において、出口または再生利用ループの中で検出される塩化ビニルは、触媒中に存在する銀に表面吸収された塩化物を、供給材料中に存在する炭化水素と反応させることにより生成されると思われる。好ましくは、触媒を、塩化ビニルが少なくとも2×10^{-5}モル－％、特定すると1×10^{-4}モル－％以下、より特定すると7.5×10^{-5}モル－％以下、最も特定すると5×10^{-5}モル－％以下（全ガス混合物に対する塩化ビニルのモルとして算出）増加したことが、反応器出口または再生利用ガスループの中において検出されるまでの時間の間、有機塩化物と接触させる。触媒と接触させる有機塩化物量は、触媒１キログラム当たり、塩化物１から１２ミリモル（ｍｍｏｌ）当量の範囲内であることができる。塩化物のｍｍｏｌ当量は、有機塩化物のｍｍｏｌに、有機塩化物分子中に存在する塩素原子数を乗じることにより決定され、例えば、エチレンジクロリド１ｍｍｏｌは、塩化物２ｍｍｏｌ当量を生成する。有機塩化物は、１から１５時間、好ましくは２から１０時間、より好ましくは２．５から８時間の範囲の時間の間、触媒床に供給され得る。適切には、触媒と接触させる有機塩化物量は、６ｍｍｏｌ当量／ｋｇ触媒以下、特定すると５

．５ｍｍｏｌ当量／ｋｇ触媒以下、より特定すると５ｍｍｏｌ当量／ｋｇ触媒以下であることができる。初期始動段階の間における供給材料中の有機塩化物量は、全供給材料に対する塩化物のモルとして算出して、少なくとも１．５×１０$^{-4}$モル－％、特定すると少なくとも２×１０$^{-4}$モル－％であることができる。初期始動段階の間における有機塩化物量は、全供給材料に対する塩化物のモルとして算出して、０．１モル－％以下、好ましくは０．０１モル－％以下、より好ましくは０．００１モル－％以下であることができる。好ましくは、初期始動の供給材料は、通常のエチレンオキシド製造の初期の時間の間に用いられる最適量を超える量の有機塩化物を含むことができる。

【００１９】

初期始動段階の間における供給材料は、本明細書に記載のような、硝酸塩または亜硝酸塩を形成する化合物等の有機ハロゲン化物でない追加的な反応調節剤を含有することもできる。

【００２０】

初期始動段階の間における供給材料は、エチレンを含有することもできる。エチレンは、全供給材料に対して、少なくとも１０モル－％、好ましくは少なくとも１５モル－％、より好ましくは少なくとも２０モル－％の量で、初期始動の供給材料中に存在することができる。エチレンは、全供給材料に対して、５０モル－％以下、好ましくは４５モル－％以下、より好ましくは４０モル－％以下の量で、初期始動の供給材料中に存在することができる。好ましくは、エチレンは、通常のエチレンオキシド製造の間に利用されるのと同じまたは実質的に同じ量で、初期始動の供給材料中に存在することができる。これは、エチレン濃度が、初期始動段階と、工程をより効率的にする始動の後の通常のエチレンオキシド製造との間において調節されなくてよいというさらなる利点をもたらす。

【００２１】

初期始動段階の間における供給材料は、酸素を含有することもできる。酸素は、全供給材料に対して、少なくとも１モル－％、好ましくは少なくとも２モル－％、より好ましくは少なくとも２．５モル－％の量で、初期始動の供給材料中に存在することができる。酸素は、全供給材料に対して、１５モル－％以下、好ましくは１０モル－％以下、より好ましくは５モル－％以下の量で、初期始動の供給材料中に存在することができる。供給材料中の酸素濃度をより低くすることにより酸素転換量が減少するので、触媒中のホットスポットがよりうまく回避され、工程がより容易に制御可能になる利点があるため、通常のエチレンオキシド製造の間の工程の後期段階における供給材料の組成と比べて、初期始動の供給材料中の酸素量をより少なく適用することは有利であり得る。

【００２２】

初期始動段階の間における供給材料は、二酸化炭素を含有することもできる。二酸化炭素は、全供給材料に対して、５モル－％以下、好ましくは４モル－％以下の量で、初期始動の供給材料中に存在することができる。

【００２３】

実施形態において、初期始動段階は、全供給材料に対して、２モル－％未満、好ましくは１．５モルパーセント未満、より好ましくは１．２モルパーセント未満、最も好ましくは１モルパーセント未満、特定すると０．７５モルパーセント以下の二酸化炭素も含有する。本発明の通常の実施において、反応器の供給材料中に存在する二酸化炭素量は、全供給材料に対して、少なくとも０．１モルパーセント、または少なくとも０．２モルパーセント、または少なくとも０．３モルパーセントである。適切には、二酸化炭素は、通常のエチレンオキシド製造の間に利用されるのと同じまたは実質的に同じ量で、初期始動の供給材料中に存在することができる。

【００２４】

初期始動段階の間における供給材料の残部は、不活性および／または飽和の炭化水素を含有することもできる。不活性および飽和の炭化水素は、以下に記載されている。

【００２５】

初期始動段階の間において、触媒温度は、好ましくは、エポキシ化工程が始動工程後に

通常の運転条件下に「ラインアウト」された後の、通常の初期的な触媒運転温度と実質的に同じ温度であることができる。本明細書において用いられる「実質的に同じ温度」の用語は、エポキシ化工程が始動工程後に通常の運転条件下に「ラインアウト」された後の、通常の初期的な触媒運転温度の＋／－５℃以内の触媒温度を含むことを意味する。好ましくは、触媒温度は、２５０℃未満、好ましくは２４５℃以下である。触媒温度は、少なくとも２００℃、好ましくは少なくとも２２０℃、より好ましくは少なくとも２３０℃であることができる。反応器の入口圧力は、４０００ｋＰａ絶対圧以下、好ましくは３５００ｋＰａ絶対圧以下、より好ましくは２５００ｋＰａ絶対圧以下であることができる。反応器の入口圧力は、少なくとも５００ｋＰａ絶対圧である。以下に定義される気体時空間速度、すなわち「ＧＨＳＶ」は、５００から１００００Ｎｌ／（ｌ．ｈ）の範囲内であることができる。

【００２６】

初期始動段階の間において、触媒を、エチレンおよび場合によって飽和炭化水素、特にエチレンおよび場合によってメタンを含む供給材料と最初に接触させることができる。次いで、有機塩化物が供給材料に添加され得る。酸素は、有機塩化物の供給材料への最初の添加と同時または直後に、供給材料に添加され得る。酸素添加の数分以内に、エポキシ化反応が開始し得る。二酸化炭素と追加的な供給材料成分とは、いつでも、好ましくは、初期始動の供給材料への酸素の最初の添加と同時または直後に添加され得る。上述のように、初期始動段階の間において、触媒は、触媒が始動工程後に通常の初期的な運転条件下に「ラインアウト」された後に生じる選択性でまたはこの付近で、エチレンオキシドを生成することができる。初期始動段階の間において、触媒は、エチレンオキシドが、通常のエチレンオキシド製造の間の目的の製造量の４５から７５％、特に同じ基準で５０から７０％の量を製造される条件下で運転される。

【００２７】

場合によって、初期始動段階後に、触媒を、初期始動の供給材料に対して低減された量の有機塩化物を含む供給材料と接触させることができる。分かりやすさのみのために、工程のこのステップは、「中間始動段階」の用語により以下に示される。好ましくは、中間始動の供給材料は、通常のエチレンオキシド製造の初期的な時間の間に用いられる最適量未満の量で有機塩化物を含むことができる。有機塩化物の最適量に関する議論については、本明細書に参照により組み込まれるＥＰ－Ａ－３５２８５０、ＵＳ－Ａ－４７６１３９４および　ＵＳ－Ａ－４７６６１０５を参照されたい。

【００２８】

中間始動段階の間における中間始動の供給材料中の有機塩化物量は、初期始動の供給材料中の量の８０％以下、好ましくは７５％以下、より好ましくは初期始動の供給材料中の有機塩化物量の７０％以下であることができる。中間始動段階の間における中間始動の供給材料中の有機塩化物量は、初期始動の供給材料中の量の少なくとも４５％、好ましくは少なくとも５０％、より好ましくは初期始動の供給材料中の有機塩化物量の少なくとも５５％であることができる。中間始動段階の間における中間始動の供給材料中の有機塩化物量は、全供給材料に対する塩化物のモルとして算出して、1×10^{-4}モル－％超、特定すると少なくとも1.2×10^{-4}モル－％、より特定すると少なくとも1.4×10^{-4}モル－％であることができる。

【００２９】

中間始動段階の間における追加的な供給材料成分には、初期始動段階の間における供給材料の中で用いるための、本明細書に記載の成分を挙げることができる。好ましくは、有機塩化物量のみが減少することができ、供給材料中の他成分は初期始動の供給材料中と実質的に同じく残存する。

【００３０】

中間始動段階の間において、触媒温度は、好ましくは、エポキシ化工程が始動工程後に通常の運転条件下に「ラインアウト」された後の、通常の初期的な触媒運転温度と実質的に同じ温度であることができる。好ましくは、触媒温度は、２５０℃未満、好ましくは２

４５℃以下であることができる。触媒温度は、少なくとも２００℃、好ましくは少なくとも２２０℃、より好ましくは少なくとも２３０℃であることができる。反応器の入口圧力は、４０００ｋＰａ絶対圧以下、好ましくは３５００ｋＰａ絶対圧以下、より好ましくは２５００ｋＰａ絶対圧以下であることができる。反応器の入口圧力は、少なくとも５００ｋＰａ絶対圧である。以下に定義される気体時空間速度、すなわち「ＧＨＳＶ」は、充填触媒床を含む気相工程を利用した場合に、５００から１００００Ｎｌ／（ｌ．ｈ）の範囲内であることができる。中間始動段階の継続時間は、７２時間以下、特定すると１から３６時間、より特定すると２から２４時間、例えば３から１０時間であることができる。中間始動段階の間において、触媒は、エチレンオキシドが、通常のエチレンオキシド製造の間の目的の製造量の９０から１００％、特定すると同じ基準で９５から１００％の量で製造される条件下で運転され得る。

【００３１】

初期始動段階後、または場合によって中間始動段階後に、供給材料中の有機塩化物量は、実質的に最適な選択性でエチレンオキシドを製造するために実施可能である値に調節され、特定すると、通常の初期的なエチレンオキシド製造条件下で最適な選択性を生じる有機塩化物の最適量の２５％以内、より特定すると最適量の１０％以内である量の値に調節され、最も特定すると、通常の初期的なエチレンオキシド製造条件下で最適な選択性を生じる有機塩化物の最適量に調節される。分かりやすさのみのために、エポキシ化工程のこの段階、すなわち、有機塩化物が通常の初期的なエチレンオキシド製造についての最適水準の選択性を得るように調節される始動工程の段階は、本明細書において「始動調節段階」の用語により示される。

【００３２】

始動工程が、中間始動段階を含まない場合において、条件は、エチレンオキシドが通常のエチレンオキシド製造の間の目的の製造量の９０から１００％、特定すると同じ基準で９５から１００％の量で製造される条件下で、触媒が運転される調節段階の間に変化され得る。

【００３３】

始動工程が中間始動段階を含む場合に、有機塩化物量は増加される。供給材料中の有機塩化物量の増加は、全供給材料に対する塩化物のモルとして算出して、少なくとも２×１０$^{-5}$モル－％、適切には少なくとも３×１０$^{-5}$モル－％、特定すると少なくとも５×１０$^{-5}$モル－％であることができる。

【００３４】

本エポキシ化工程は、空気ベースまたは酸素ベースであることができ、「Ｋｉｒｋ－Ｏｔｈｍｅｒ　Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ」第３編、９巻、１９８０年、４４５－４４７頁を参照されたい。空気ベースの工程において、空気、または酸素で富化した空気は、酸化剤源として用いられるが、酸素ベースの工程において、高純度（少なくとも９５モル－％）または非常に高純度（少なくとも９９．５モル－％）の酸素は、酸化剤源として用いられる。酸素ベースの工程のさらなる説明について、参照により組み込まれるＵＳ－６０４０４６７が参照され得る。現在、ほとんどのエポキシ化プラントは酸素ベースであり、これは、本発明の好ましい実施形態である。

【００３５】

本工程において用いるための有機塩化物は、塩化炭化水素であることができる。好ましくは、有機塩化物は、塩化メチル、塩化エチル、エチレンジクロリド、塩化ビニルまたはこれらの混合物の群から選択される。最も好ましい反応調節剤は、塩化エチル、塩化ビニルおよびエチレンジクロリドである。

【００３６】

エチレン、酸素および有機塩化物の他に、通常のエポキシ化工程の間における製造供給材料は、窒素含有反応調節剤、二酸化炭素、不活性ガスおよび飽和炭化水素等の、１種または複数の場合による成分を含有することができる。

【００３７】
窒素酸化物、ニトロメタン、ニトロエタンおよびニトロプロパン等の有機ニトロ化合物、ヒドラジン、ヒドロキシルアミンまたはアンモニアは、エポキシ化工程における反応調節剤として用いられ得る。エチレンのエポキシ化の運転条件下において、窒素含有反応調節剤は、硝酸塩または亜硝酸塩の前駆体である、すなわち、それらは、いわゆる硝酸塩形成化合物または亜硝酸塩形成化合物であると、しばしば考えられる。窒素含有反応調節剤のさらなる説明について、本明細書に参照により組み込まれるＥＰ－Ａ－３６４２およびＵＳ－Ａ－４８２２９００が参照され得る。
【００３８】
適切な窒素酸化物は、式中、ｘが１から２．５の範囲内である、一般式NO_xのものであり、例えばＮＯ、N_2O_3、N_2O_4およびN_2O_5が挙げられる。適切な有機窒素化合物は、ニトロ化合物、ニトロソ化合物、アミン、硝酸塩および亜硝酸塩、例えばニトロメタン、１－ニトロプロパンまたは２－ニトロプロパンである。
【００３９】
二酸化炭素は、エポキシ化工程における副生成物である。しかし、二酸化炭素は、触媒活性に対して不利な影響を一般に有するので、高濃度の二酸化炭素は一般に避けられる。通常のエポキシ化工程の間における一般的なエポキシ化反応器供給材料は、全供給材料に対して１０モル－％以下、好ましくは全供給材料に対して５モル－％以下の、供給材料中の二酸化炭素量を含有することができる。全供給材料に対して、３モル－％未満、好ましくは２モル－％未満、より好ましくは１モル－％未満の二酸化炭素量が用いられ得る。商業運転下において、全供給材料に対して、少なくとも０．１モル－％、特定すると少なくとも０．２モル－％の二酸化炭素量が、供給材料中に存在することができる。
【００４０】
不活性ガスは、例えば、窒素もしくはアルゴンまたはこれらの混合物であることができる。適切な飽和炭化水素は、プロパンおよびシクロプロパン、特にメタンおよびエタンである。飽和炭化水素は、酸素可燃限界を上昇させるために、供給材料に添加され得る。
【００４１】
通常のエチレンオキシド製造段階において、本発明は、エポキシ化工程の技術分野において公知の方法を用いることにより実施され得る。このようなエポキシ化法のさらなる詳細について、例えば、本明細書に参照により組み込まれるＵＳ－Ａ－４７６１３９４、ＵＳ－Ａ－４７６６１０５、ＵＳ－Ｂ１－６３７２９２５、ＵＳ－Ａ－４８７４８７９およびＵＳ－Ａ－５１５５２４２が参照され得る。
【００４２】
通常のエチレンオキシド製造段階において、この方法は、広範囲から選択される反応温度を用いて行われ得る。好ましくは、反応温度は、１５０から３２５℃の範囲内、より好ましくは１８０から３００℃の範囲内である。
【００４３】
通常のエチレンオキシド製造段階において、供給材料中の成分の濃度は、以下に記載のように広い範囲内で選択され得る。
【００４４】
製造供給材料中に存在するエチレン量は、広い範囲内で選択され得る。供給材料中に存在するエチレン量は、全供給材料に対して８０モル－％以下である。好ましくは、それは、同じ基準で０．５から７０モル－％、特定すると１から６０モル－％の範囲内である。好ましくは、製造供給材料中のエチレン量は、始動工程中に用いられるのと実質的に同じである。必要に応じてエチレン濃度は、触媒の寿命の間において増加されることができ、これにより、触媒が劣化した運転段階において選択性が改善されることができ、ＵＳ－Ｂ１－６３７２９２５を参照されたく、この方法は、本明細書に参照により組み込まれる。
【００４５】
製造供給材料中に存在する酸素量は、広い範囲内で選択され得る。しかし、実際に酸素は、可燃性の領域を避ける量で一般に適用される。適用酸素量は、全供給材料の４から１

５モル－％、より一般的に５から１２モル－％の範囲内である。

【００４６】

可燃性の領域外に留めるために、供給材料中に存在する酸素量は、エチレン量が増加されるにつれて低下され得る。実際の安全運転範囲は、供給材料の組成とともに、反応の温度および圧力等の反応条件にも依存する。

【００４７】

有機塩化物は、製造供給材料中に少量で、例えば、全製造供給材料に対する塩化物のモルとして算出して０．１モル－％以下、例えば、全製造供給材料に対する塩化物のモルとして算出して０．０１×１０$^{-4}$から０．０１モル－％で用いた場合に、反応調節剤として一般に有効である。特に、有機塩化物は、全製造供給材料に対する塩化物のモルとして算出して１×１０$^{-4}$から５０×１０$^{-4}$モル－％、特定すると１．５×１０$^{-4}$から２５×１０$^{-4}$モル－％、より特定すると１．７５×１０$^{-4}$から２０×１０$^{-4}$モル－％の量で供給材料中に存在することができるのが好ましい。窒素含有反応調節剤が適用される場合に、これらは、製造供給材料中に少量で、例えば、全製造供給材料に対する窒素のモルとして算出して０．１モル－％以下、例えば、全製造供給材料に対する窒素のモルとして算出して０．０１×１０$^{-4}$から０．０１モル－％で存在することができる。特に、窒素含有反応調節剤は、全製造供給材料に対する窒素のモルとして算出して０．０５×１０$^{-4}$から５０×１０$^{-4}$モル－％、特定すると０．２×１０$^{-4}$から３０×１０$^{-4}$モル－％、より特定すると０．５×１０$^{-4}$から１０×１０$^{-4}$モル－％の量で供給材料中に存在することができるのが好ましい。

【００４８】

通常のエチレンオキシド製造段階の間はいつでも、製造供給材料中の有機塩化物量は、エチレンオキシド形成に対する最適な選択性を達成するために調節され得る。

【００４９】

不活性ガス、例えば窒素またはアルゴンは、全供給材料に対して０．５から９０モル－％の量で製造供給材料中に存在することができる。空気ベースの工程において、不活性ガスは、３０から９０モル－％、一般に４０から８０モル－％の量で製造供給材料中に存在することができる。酸素ベースの工程において、不活性ガスは、０．５から３０モル－％、一般に１から１５モル－％の量で製造供給材料中に存在することができる。飽和炭化水素が存在する場合において、これらは、全製造供給材料に対して８０モル－％以下、特定すると同じ基準で７５モル－％以下の量で存在することができる。頻繁に、それらは、少なくとも３０モル－％、より頻繁に同じ基準で少なくとも４０モル－％の量で存在する。

【００５０】

通常のエチレンオキシド製造段階において、エポキシ化工程は、好ましくは、１０００から３５００ｋＰａの範囲内の反応器入口圧力で行われる。「ＧＨＳＶ」、すなわち気体時空間速度は、１時間当たりに充填触媒の１単位体積を通過する、常温および常圧（０℃、１ａｔｍ、すなわち１０１．３ｋＰａ）のガスの単位体積である。好ましくは、エポキシ化工程が充填触媒床を含む気相工程である場合に、ＧＨＳＶは、１５００から１００００Ｎｌ／（ｌ．ｈ）の範囲内である。好ましくは、その工程は、１時間当たりで触媒１ｍ^{3}当たりに製造されるエチレンオキシド０．５から１０ｋモル、より特定すると、１時間当たりで触媒１ｍ^{3}当たりに製造されるエチレンオキシド０．７から８ｋモル、例えば、１時間当たりで触媒１ｍ^{3}当たりに製造されるエチレンオキシド５ｋモルの範囲内の作業速度で行われる。本明細書において用いられるように、作業速度は、１時間当たりで触媒の単位体積当たりに製造されるエチレンオキシド量であり、選択性は、転換されたエチレンのモル量に対する、形成されたエチレンオキシドのモル量である。適切には、その工程は、製造混合物中のエチレンオキシド分圧が５から２００ｋＰａの範囲内、例えば１１ｋＰａ、２７ｋＰａ、５６ｋＰａ、７７ｋＰａ、１３６ｋＰａおよび１６０ｋＰａである条件下で行われる。本明細書において用いられる「製造混合物」の用語は、エポキシ化反応器の出口から回収される生成物を指すものと理解される。

【００５１】

一般に、エポキシ化触媒は、担持された触媒である。担体は、広範囲の材料から選択され得る。このような担体材料は、天然または人工の無機材料であることができ、これらには、炭化ケイ素、粘土、軽石、ゼオライト、木炭および炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩が挙げられる。アルミナ、マグネシア、ジルコニア、シリカおよびこれらの混合物等の耐熱性担体材料が好ましい。最も好ましい担体材料はα－アルミナである。

【００５２】

担体の表面積は、担体の重量に対して、適切には少なくとも０．１m^2／ｇ、好ましくは少なくとも０．３m^2／ｇ、より好ましくは少なくとも０．５m^2／ｇ、特定すると少なくとも０．６m^2／ｇであることができ、表面積は、担体の重量に対して、適切には２０m^2／ｇ以下、好ましくは１０m^2／ｇ以下、より好ましくは６m^2／ｇ以下、特定すると４m^2／ｇ以下であることができる。本明細書において用いられる「表面積」は、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ｔｈｅ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ ６０（１９３８年）３０９－３１６頁に記載のＢ．Ｅ．Ｔ法（ブルナウアー、エメットおよびテラー）により決定される表面積に関すると理解される。高表面積担体は、特に、これらがシリカ、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の成分を場合によってさらに含むアルファアルミナ担体である場合に、改善された運転の性能および安定性をもたらす。

【００５３】

担体の吸水は、適切には少なくとも０．２ｇ／ｇ、好ましくは少なくとも０．２５ｇ／ｇ、より好ましくは少なくとも０．３ｇ／ｇ、最も好ましくは少なくとも０．３５ｇ／ｇであることができ、吸水は、適切には０．８５ｇ／ｇ以下、好ましくは０．７ｇ／ｇ以下、より好ましくは０．６５ｇ／ｇ以下、最も好ましくは０．６ｇ／ｇ以下であることができる。担体の吸水は、０．２から０．８５ｇ／ｇの範囲内、好ましくは０．２５から０．７ｇ／ｇの範囲内、より好ましくは０．３から０．６５ｇ／ｇ、最も好ましくは０．４２から０．５２ｇ／ｇであることができる。吸水がより多いことは、含浸による担体上での金属および促進剤のより効率的な付着の点から有利になり得る。しかし、吸水がより多いと、そこから作製される担体、すなわち触媒は、より低い破砕強度を有することがある。本明細書において用いられるように、吸水は、ＡＳＴＭ Ｃ２０に従って測定されているとみなされ、吸水は、担体の重量に対する、担体の細孔中に吸収され得る水の重量として表わされる。

【００５４】

担体は、担体上に触媒成分を付着させる前に、可溶性の残留物を除去するために洗浄され得る。さらに、燃却材料を含む、担体を形成するために用いられる材料は、可溶性の残留物を除去するために洗浄され得る。このような担体は、本明細書に参照により組み込まれるＵＳ－Ｂ－６３６８９９８およびＷＯ－Ａ２－２００７／０９５４５３に記載されている。一方、未洗浄の担体も、首尾よく用いられ得る。担体の洗浄は、一般に、可溶性および／またはイオン性の材料の大部分を担体から除去するために有効な条件下で行われる。

【００５５】

洗浄液は、例えば、水、１種もしくは複数の塩を含む水溶液、または水性の有機の希釈剤であることができる。水溶液中に含まれるために適切な塩には、例えばアンモニウム塩が挙げられ得る。適切なアンモニウム塩には、例えば、硝酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、フッ化アンモニウム、ならびに酢酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、クエン酸水素アンモニウム、ギ酸アンモニウム、乳酸アンモニウムおよび酒石酸アンモニウム等のカルボン酸アンモニウムが挙げられ得る。適切な塩には、アルカリ金属硝酸塩、例えば硝酸リチウム、硝酸カリウムおよび硝酸セシウム等の他の種類の硝酸塩も挙げられ得る。水溶液中に存在するすべての塩の適量は、少なくとも０．００１重量％、特定すると少なくとも０．００５重量％、より特定すると少なくとも０．０１重量％であることができ、１０重量％以下、特定すると１重量％以下、例えば０．０３重量％であることができる。含まれてもいなくてもよい、適切な有機の希釈剤は、例えば、メタノール、エタノー

ル、プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、アセトンまたはメチルエチルケトンの１種または複数である。

【００５６】

銀触媒の調製は、当技術分野において公知であり、公知の方法は、本発明の実施において用いられ得る触媒の調製に適用可能である。担体上に銀を付着させる方法には、銀カチオンおよび／または銀錯体を含有する銀化合物を担体または担体本体に含浸させることと、金属銀粒子を形成するための還元を行うこととが挙げられる。このような方法のさらなる記載について、本明細書に参照により組み込まれるＵＳ－Ａ－５３８０６９７、ＵＳ－Ａ－５７３９０７５、ＵＳ－Ａ－４７６６１０５およびＵＳ－Ｂ－６３６８９９８が参照され得る。適切には、銀分散体、例えば銀ゾルは、担体上に銀を付着させるために用いられ得る。

【００５７】

銀カチオンの金属銀への還元は、触媒が乾燥されるステップ中に達成され得るので、このような還元は、別個の工程ステップを要しない。これは、銀含有含浸溶液が還元剤、例えばシュウ酸塩、乳酸塩またはホルムアルデヒドを含む場合に当てはまることができる。

【００５８】

かなりの触媒活性が、触媒の重量に対して、少なくとも１０ｇ／ｋｇの触媒の銀含有率を用いることにより得られる。好ましくは、触媒は、１０から５００ｇ／ｋｇ、より好ましくは５０から４５０ｇ／ｋｇ、例えば１０５ｇ／ｋｇまたは１２０ｇ／ｋｇまたは１９０ｇ／ｋｇまたは２５０ｇ／ｋｇまたは３５０ｇ／ｋｇの量で銀を含む。本明細書において用いられるように、別に明示されなければ、触媒の重量は、担体および触媒成分の重量を含む、触媒の全重量であるとみなされる。

【００５９】

実施形態において、触媒は、触媒の全重量に対して、少なくとも１５０ｇ／ｋｇの触媒の銀含有率を用いる。好ましくは、触媒は、１５０から５００ｇ／ｋｇ、より好ましくは１７０から４５０ｇ／ｋｇ、例えば１９０ｇ／ｋｇまたは２５０ｇ／ｋｇまたは３５０ｇ／ｋｇの量で銀を含む。

【００６０】

本発明において用いるための触媒は、レニウム促進剤成分をさらに含む。レニウム促進剤を担体上に付着させることができる形態は、本発明に重要でない。例えば、レニウム促進剤は、酸化物として、またはオキシアニオンとして、例えば、レニウム酸塩または過レニウム酸塩として、塩または酸の形態で、適切に用意され得る。

【００６１】

レニウム促進剤は、触媒の重量に対する元素の総量として算出して、少なくとも０．０１ｍｍｏｌ／ｋｇ、好ましくは少なくとも０．１ｍｍｏｌ／ｋｇ、より好ましくは少なくとも０．５ｍｍｏｌ／ｋｇ、最も好ましくは少なくとも１ｍｍｏｌ／ｋｇ、特定すると少なくとも１．２５ｍｍｏｌ／ｋｇ、より特定すると少なくとも１．５ｍｍｏｌ／ｋｇの量で存在することができる。レニウム促進剤は、触媒の重量に対する元素の総量として算出して、５００ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、好ましくは５０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、より好ましくは１０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下の量で存在することができる。

【００６２】

実施形態において、レニウム促進剤は、触媒の重量に対する元素の総量として算出して、少なくとも１．７５ｍｍｏｌ／ｋｇ、好ましくは少なくとも２ｍｍｏｌ／ｋｇの量で存在することができる。レニウム促進剤は、触媒の重量に対する元素の総量として算出して、１５ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、好ましくは１０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、より好ましくは８ｍｍｏｌ／ｋｇ以下の量で存在することができる。

【００６３】

実施形態において、触媒は、担体上に付着させたカリウム促進剤をさらに含むことができる。カリウム促進剤を、触媒の重量に対する付着させたカリウム元素の総量として算出

して、少なくとも０．５ｍｍｏｌ／ｋｇ、好ましくは少なくとも１ｍｍｏｌ／ｋｇ、より好ましくは少なくとも１．５ｍｍｏｌ／ｋｇ、最も好ましくは少なくとも１．７５ｍｍｏｌ／ｋｇの量で付着させることができる。カリウム促進剤を、同じ基準で、２０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、好ましくは１５ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、より好ましくは１０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、最も好ましくは５ｍｍｏｌ／ｋｇ以下の量で付着させることができる。カリウム促進剤を、同じ基準で、０．５から２０ｍｍｏｌ／ｋｇ、好ましくは１から１５ｍｍｏｌ／ｋｇ、より好ましくは１．５から７．５ｍｍｏｌ／ｋｇ、最も好ましくは１．７５から５ｍｍｏｌ／ｋｇの範囲内の量で付着させることができる。本発明により調製された触媒は、特に、反応供給材料が少量の二酸化炭素を含有する条件下で運転された際に、触媒の選択性、活性および／または安定性に改善を示すことができる。

【００６４】

本発明において用いるための触媒は、レニウム共促進剤をさらに含むことができる。レニウム共促進剤は、タングステン、モリブデン、クロム、硫黄、リン、ホウ素およびこれらの混合物から選択され得る。

【００６５】

レニウム共促進剤は、触媒の重量に対する元素（すなわち、タングステン、クロム、モリブデン、硫黄、リンおよび／またはホウ素の合計）として算出して、少なくとも０．１ｍｍｏｌ／ｋｇ、より一般に少なくとも０．２５ｍｍｏｌ／ｋｇ、好ましくは少なくとも０．５ｍｍｏｌ／ｋｇの総量で存在することができる。レニウム共促進剤は、同じ基準で、４０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、好ましくは１０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、より好ましくは５ｍｍｏｌ／ｋｇ以下の総量で存在することができる。レニウム共促進剤を担体上に付着させることができる形態は、本発明に重要でない。例えば、それは、酸化物として、またはオキシアニオンとして、例えば、硫酸塩、ホウ酸塩またはモリブデン酸塩として、塩または酸の形態で、適切に用意され得る。

【００６６】

実施形態において、触媒は、レニウム促進剤およびタングステンを、２を超える、より好ましくは少なくとも２．５、最も好ましくは少なくとも３の、レニウム促進剤のタングステンに対するモル比で含有する。レニウム促進剤のタングステンに対するモル比は、２０以下、好ましくは１５以下、より好ましくは１０以下であることができる。

【００６７】

実施形態において、触媒は、レニウム促進剤に加えて、第１の共促進剤成分および第２の共促進剤成分を含む。第１の共促進剤は、硫黄、リン、ホウ素およびこれらの混合物から選択され得る。第１の共促進剤は、元素として硫黄を含むのが特に好ましい。第２の共促進剤成分は、タングステン、モリブデン、クロムおよびこれらの混合物から選択され得る。第２の共促進剤成分は、元素としてタングステンおよび／またはモリブデン、特にタングステンを含むのが特に好ましい。第１の共促進剤および第２の共促進剤の成分を、担体上に付着させることができる形態は、本発明に重要でない。例えば、第１の共促進剤および第２の共促進剤の成分は、酸化物として、またはオキシアニオンとして、例えば、タングステン酸塩、モリブデン酸塩または硫酸塩として、塩または酸の形態で、適切に用意され得る。

【００６８】

この実施形態において、第１の共促進剤は、触媒の重量に対して、元素の総量（すなわち、硫黄、リンおよび／またはホウ素の合計）として算出して、少なくとも０．２ｍｍｏｌ／ｋｇ、好ましくは少なくとも０．３ｍｍｏｌ／ｋｇ、より好ましくは少なくとも０．５ｍｍｏｌ／ｋｇ、最も好ましくは少なくとも１ｍｍｏｌ／ｋｇ、特定すると少なくとも１．５ｍｍｏｌ／ｋｇ、より特定すると少なくとも２ｍｍｏｌ／ｋｇの総量で存在することができる。第１の共促進剤は、触媒の重量に対する元素の総量として算出して、５０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、好ましくは４０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、より好ましくは３０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、最も好ましくは２０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、特定すると１０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、より特定すると６ｍｍｏｌ／ｋｇ以下の総量で存在することができる。

【００６９】
この実施形態において、第２の共促進剤成分は、触媒の重量に対して、元素の総量（すなわち、タングステン、モリブデンおよび／またはクロムの合計）として算出して、少なくとも０．１ｍｍｏｌ／ｋｇ、好ましくは０．１５ｍｍｏｌ／ｋｇ、より好ましくは少なくとも０．２ｍｍｏｌ／ｋｇ、最も好ましくは少なくとも０．２５ｍｍｏｌ／ｋｇ、特定すると少なくとも０．３ｍｍｏｌ／ｋｇ、より特定すると少なくとも０．４ｍｍｏｌ／ｋｇの総量で存在することができる。第２の共促進剤は、触媒の重量に対する元素の総量として算出して、４０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、好ましくは２０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、より好ましくは１０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、最も好ましくは５ｍｍｏｌ／ｋｇ以下の総量で存在することができる。

【００７０】
実施形態において、第１の共促進剤の第２の共促進剤に対するモル比は、１を超えることができる。この実施形態において、第１の共促進剤の第２の共促進剤に対するモル比は、好ましくは少なくとも１．２５、より好ましくは少なくとも１．５、最も好ましくは少なくとも２、特定すると少なくとも２．５であることができる。第１の共促進剤の第２の共促進剤に対するモル比は、２０以下、好ましくは１５以下、より好ましくは１０以下であることができる。

【００７１】
実施形態において、レニウム促進剤の第２の共促進剤に対するモル比は、１を超えることができる。この実施形態において、レニウム促進剤の第２の共促進剤に対するモル比は、好ましくは少なくとも１．２５、より好ましくは少なくとも１．５であることができる。レニウム促進剤の第２の共促進剤に対するモル比は、２０以下、好ましくは１５以下、より好ましくは１０以下であることができる。

【００７２】
実施形態において、触媒は、触媒の重量に対して、１ｍｍｏｌ／ｋｇを超える量でレニウム促進剤を含み、担体上に付着させた第１の共促進剤および第２の共促進剤の総量は、触媒の重量に対する元素の総量（すなわち、硫黄、リン、ホウ素、タングステン、モリブデンおよび／またはクロムの合計）として算出して、３．８ｍｍｏｌ／ｋｇ以下であることができる。この実施形態において、第１の共促進剤および第２の共促進剤の総量は、好ましくは触媒の３．５ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、より好ましくは３ｍｍｏｌ／ｋｇ以下であることができる。この実施形態において、第１の共促進剤および第２の共促進剤の総量は、好ましくは少なくとも触媒の０．１ｍｍｏｌ／ｋｇ、より好ましくは少なくとも０．５ｍｍｏｌ／ｋｇ、最も好ましくは少なくとも１ｍｍｏｌ／ｋｇであることができる。

【００７３】
触媒は、好ましくは、担体上に付着させたさらなる元素をさらに含むことができる。好適なさらなる元素は、窒素、フッ素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、バナジウム、タリウム、トリウム、タンタル、ニオブ、ガリウムおよびゲルマニウムならびにこれらの混合物の１種または複数であることができる。好ましくは、アルカリ金属は、リチウム、ナトリウムおよび／またはセシウムから選択される。好ましくは、アルカリ土類金属は、カルシウム、マグネシウムおよびバリウムから選択される。好ましくは、さらなる元素は、触媒の重量に対する元素の総量として算出して、０．０１から５００ｍｍｏｌ／ｋｇ、より好ましくは０．５から１００ｍｍｏｌ／ｋｇの総量で触媒中に存在することができる。さらなる元素は、任意の形態で用意され得る。例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩または水酸化物が適している。例えば、リチウム化合物は、水酸化リチウムまたは硝酸リチウムであることができる。

【００７４】
実施形態において、触媒は、触媒の重量に対する元素の総量として算出して、３．５ｍｍｏｌ／ｋｇ超、特定すると少なくとも３．６ｍｍｏｌ／ｋｇ、より特定すると少なくとも３．８ｍｍｏｌ／ｋｇの量でさらなる元素としてセシウムを含むことができる。この実施形態において、触媒は、触媒の重量に対する元素の総量として算出して、１５ｍｍｏｌ

／ｋｇ以下、特定すると１０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下の量でセシウムを含むことができる。
【００７５】
本明細書において用いられるように、別に明示されなければ、触媒中に存在するアルカリ金属量と、担体中に存在する水浸出可能成分量とは、１００℃で脱イオン水により触媒または担体から抽出され得る限りの量であるとみなされる。抽出法は、脱イオン水２０ｍｌ分の中で触媒または担体の１０グラムの試料を５分間１００℃で加熱し、公知の方法、例えば原子吸光分光を用いることにより、合わせた抽出物中で関連する金属を決定することにより、触媒または担体の１０グラムの試料を３回抽出することを含む。
【００７６】
本明細書において用いられるように、別に明示されなければ、触媒中に存在するアルカリ土類金属量と、担体中に存在する酸浸出可能成分量とは、１００℃で脱イオン水中の１０重量％硝酸により触媒または担体から抽出され得る限りの量であるとみなされる。抽出法は、１０重量％硝酸１００ｍｌ分で触媒または担体の１０グラムの試料を３０分間（１ａｔｍ、すなわち１０１．３ｋＰａ）煮沸し、公知の方法、例えば原子吸光分光を用いることにより、合わせた抽出物中で関連する金属を決定することにより、触媒または担体の１０グラムの試料を抽出することを含む。本明細書に参照により組み込まれるＵＳ－Ａ－５８０１２５９が参照される。
【００７７】
生成されたエチレンオキシドは、当技術分野において公知の方法を用いることにより、例えば、反応炉出口流からのエチレンオキシドを水中に吸収し、場合によって水溶液から蒸留でエチレンオキシドを回収することにより、生成混合物から回収され得る。エチレンオキシドを含有する水溶液の少なくとも一部は、エチレンオキシドを、１，２－ジオール、１，２－ジオールエーテル、１，２－カルボネートまたはアルカノールアミン、特に、エチレングリコール、エチレングリコールエーテル、エチレンカルボネートまたはアルカノールアミンに転換するための次の工程において適用され得る。
【００７８】
エポキシ化工程において生成されたエチレンオキシドは、１，２－ジオール、１，２－ジオールエーテル、１，２－カルボネートまたはアルカノールアミンに転換され得る。本発明は、エチレンオキシドを製造するためのより魅力ある工程につながるので、それは同時に、本発明によるエチレンオキシドの製造と、１，２－ジオール、１，２－ジオールエーテル、１，２－カルボネートおよび／またはアルカノールアミンの製造における、得られたエチレンオキシドの次なる使用とを含む、より魅力ある工程につながる。
【００７９】
１，２－ジオール（すなわちエチレングリコール）または１，２－ジオールエーテル（すなわちエチレングリコールエーテル）への転換は、例えば、酸または塩基の触媒を適切に用い、エチレンオキシドを水と反応させることを含むことができる。例えば、主に１，２－ジオールを作製し、１，２－ジオールエーテルを作製しないために、エチレンオキシドは、酸触媒、例えば全反応混合物に基づいて０．５－１．０重量％の硫酸の存在下で、１ｂａｒ絶対圧で５０－７０℃での液相反応において、または１３０－２４０℃および２０－４０ｂａｒ絶対圧で、好ましくは触媒不存在下での気相反応において、１０倍モルの過剰な水と反応され得る。このような大量の水の存在は、１，２－ジオールの選択的形成に有利であることができ、反応温度の制御を助ける、反応発熱量の抑制として機能することができる。水の割合を低下させると、反応混合物中の１，２－ジオールエーテルの割合は増加される。代わりの１，２－ジオールエーテルは、水の少なくとも一部をアルコールで置き換えることにより、エチレンオキシドを、アルコール、特にメタノールまたはエタノール等の第一級アルコールで転換することにより調製され得る。
【００８０】
エチレンオキシドは、エチレンオキシドを二酸化炭素と反応させることにより、対応する１，２－カルボネートに転換され得る。必要に応じて、エチレングリコールは、次いで１，２－カルボネートを、グリコールを形成するための水またはアルコールと反応させる

ことにより調製され得る。適用可能な方法について、本明細書に参照により組み込まれるＵＳ－６０８０８９７が参照される。

【００８１】

アルカノールアミンへの転換は、例えば、エチレンオキシドをアンモニアと反応させることを含むことができる。無水アンモニアは、一般に、モノアルカノールアミンの製造を有利にするために用いられる。エチレンオキシドのアルカノールアミンへの転換において適用可能な方法について、例えば、本明細書に参照により組み込まれるＵＳ－Ａ－４８４５２９６が参照される。

【００８２】

１，２－ジオールおよび１，２－ジオールエーテルは、多様な工業的用途、例えば、食物、飲料、タバコ、化粧品、熱可塑性ポリマー、硬化性樹脂系、洗剤、伝熱系等の分野において用いられ得る。１，２－カルボネートは、希釈剤として、特定すると溶媒として用いられ得る。アルカノールアミンは、例えば、天然ガスの処理（「スイートニング」）において用いられ得る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
C07C 43/13	*(2006.01)*	C07C	43/13	A
C07C 213/02	*(2006.01)*	C07C	213/02	
C07C 215/08	*(2006.01)*	C07C	215/08	
C07D 303/02	*(2006.01)*	C07D	303/02	
C07D 317/38	*(2006.01)*	C07D	317/38	

合議体
審判長　佐藤　健史
審判官　瀬良　聡機
審判官　加藤　幹

(56)参考文献　特表２００６－５０２９８２（ＪＰ，Ａ）
特表平９－５０１６０６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／０３５５１３（WO，Ａ１）
特開昭６３－１２６５５２（ＪＰ，Ａ）
特開平７－８７９８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07B61/00
C07C1/00-409/44
C07D1/00-521/00
B01J23/,37/