

(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2014-514960

(P2014-514960A)

(43) 公表日 平成26年6月26日(2014.6.26)

(51) Int.Cl.

B01J 27/055 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C07D 301/10 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)

F 1

B01J 27/055
B01J 35/10
C07D 301/10
C07D 303/04
B01J 32/00

テーマコード(参考)

4 C 0 4 8
4 G 1 6 9

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2014-504442 (P2014-504442)
(86) (22) 出願日 平成24年4月13日 (2012.4.13)
(85) 翻訳文提出日 平成25年12月12日 (2013.12.12)
(86) 國際出願番号 PCT/IB2012/051837
(87) 國際公開番号 WO2012/140617
(87) 國際公開日 平成24年10月18日 (2012.10.18)
(31) 優先権主張番号 11162382.3
(32) 優先日 平成23年4月14日 (2011.4.14)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
ア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
エン (番地なし)
D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
n, G e r m a n y
(74) 代理人 100100354
弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者 ローゼンダール, トビアス
ドイツ、6 8 2 5 9 マンハイム、エルン
スト トローム シュトラーセ 4 9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エチレンオキシド製造用触媒

(57) 【要約】

エチレンオキシド製造用触媒であって、少なくとも支持体に担持された銀を含み、該支持体の D I N - I S O 9 2 7 7 により求めた B E T 定数 C が 0 ~ 8 0 0 の範囲にあることを特徴とする触媒。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

エチレンオキシド製造用触媒であって、少なくとも支持体に担持された銀を含み、該支持体のDIN - ISO 9277により求めたBET定数Cが0～800の範囲にあることを特徴とする触媒。

【請求項 2】

上記支持体がアルミナ支持体、好ましくは - アルミナ支持体である請求項1に記載の触媒。

【請求項 3】

上記アルミナの純度が少なくとも85%である請求項2に記載の触媒。 10

【請求項 4】

上記支持体が二峰性気孔分布を有する、好ましくは少なくとも、DIN 66133に準じてHgポロシメトリーで求めた気孔径が0.1～10μmの範囲にある気孔と気孔径が12～100μmの範囲にある気孔とを有する二峰性気孔分布を有する請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 5】

上記触媒が銀を5～35質量%の量で含む請求項1～4のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 6】

上記触媒がレニウムを、触媒の総質量に対して元素として計算して、好ましくは50～600ppmの量で含む請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒。 20

【請求項 7】

上記触媒がさらに少なくとも一種の他の促進剤を含む、好ましくはタンゲステン、リチウム、硫黄、セシウム、クロム、マンガン、モリブデン、カリウム、及びこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる促進剤を含む請求項1～6のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 8】

エチレンオキシド製造用触媒のための触媒支持体であって、その支持体のDIN - ISO 9277により求めたBET定数Cが0～800の範囲にあることを特徴とする支持体。

【請求項 9】

上記支持体がアルミナ支持体、好ましくは - アルミナ支持体である請求項8に記載の支持体。

【請求項 10】

上記アルミナの純度が少なくとも85%である請求項9に記載の支持体。

【請求項 11】

上記支持体が二峰性気孔分布を有する、好ましくは少なくとも、DIN 66133に準じてHgポロシメトリーで求めた気孔径が0.1～10μmの範囲にある気孔と気孔径が12～100μmの範囲にある気孔とを有する二峰性気孔分布を有する請求項8～10のいずれか一項に記載の支持体。

【請求項 12】

エチレンオキシド製造用触媒の製造方法であって、少なくとも

(i) DIN - ISO 9277により求めたBET定数Cが0～800の範囲である支持体を提供する工程、及び

(ii) (i)からの支持体に銀を塗布する工程
を含む方法。

【請求項 13】

請求項12に記載の方法で得られるあるいは得られた触媒。

【請求項 14】

請求項1～7または13のいずれか一項に記載の触媒の存在下でエチレンを酸化することを含むエチレンからエチレンオキシドを製造する方法。 50

【請求項 15】

請求項 1 ~ 7 または 13 のいずれか一項に記載の触媒のエチレンからエチレンオキシドの製造のための使用方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、少なくとも支持体に担持された銀を含むエチレンオキシド製造用触媒であって、その支持体の、DIN - ISO 9277により求めた BET 定数 C が 0 ~ 800 の範囲であるものに関する。本発明はまた、この触媒支持体自体に関する。本発明はまた、この触媒の製造方法と本方法で得られる触媒、また本触媒のエチレンのエチレンオキシドへの酸化への利用に関する。本発明はまた、上記触媒の存在下でエチレンを酸化してエチレンからエチレンオキシドを製造する方法に関する。

10

【背景技術】**【0002】**

エチレンオキシドは重要な基礎化学品であり、多くは工業的に、銀含有触媒の存在下での酸素によるエチレンの直接酸化により製造されている。適当な方法で触媒活性をもつ金属銀が塗布された支持体触媒がよく用いられている。使用する支持体材料は、原則としていろいろな多孔体であってよく、例えば、活性炭やチタニア、ジルコニアまたはシリカ、セラミック塊、またはこれらの材料の混合物である。一般的に - アルミナが支持体として用いられる。エチレンの直接酸化の例は、DE - A 2300512、DE - A 2521906、EP - A 0014457、DE - A 2454972、EP - A 0172565、EP - A 0357293、EP - A 0266015、EP - A 0011356、EP - A 0085237、DE 2560684 または DE - A 2753359 を参照されたい。

20

【0003】

これらの触媒は、触媒性能の改善のために、活性成分としての銀に加えて促進剤を含むことが多い。例には、促進剤としてのアルカリ金属化合物及び / 又はアルカリ土類金属化合物があげられる。いくつかの文書には、タンゲステンやモリブデンなどの遷移金属の利用が記載されている。触媒の活性と選択性に大きな影響をもつ特に好ましい促進剤がレニウムである。レニウム及び / 又は他の遷移金属促進剤をアルカリ金属化合物及び / 又はアルカリ土類金属化合物とともに含む触媒が、それらの高選択性のため、好ましく工業的に使用されている。なお、「選択性」は、反応してエチレンオキシドを形成するエチレンの比率 (%) を意味するものである。活性は、温度や圧力、ガス量、触媒量等の他の条件が一定の場合の反応器生成物中のエチレンオキシドの濃度で決められる。反応器生成物流体中のエチレンオキシド濃度が高いほど触媒活性が高い。特定濃度のアルキレンオキシドを得るのに必要な温度が低いほどこの活性が高い。高選択性を達成する目的で、可能な限り良い性能の触媒を得るために通常、活性金属と促進剤の組み合わせと支持体の組成の間の相互の調和がとられる。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

40

【特許文献 1】 DE - A 2300512

【特許文献 2】 DE - A 2521906

【特許文献 3】 EP - A 0014457

【特許文献 4】 DE - A 2454972

【特許文献 5】 EP - A 0172565

【特許文献 6】 EP - A 0357293

【特許文献 7】 EP - A 0266015

【特許文献 8】 EP - A 0011356

【特許文献 9】 EP - A 0085237

【特許文献 10】 DE 2560684

50

【特許文献 11】DE - A 2 7 5 3 3 5 9

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

この先行技術から出発して、本発明の一つの目的は、優れた活性及び／又は選択性をもつ新規のエチレンのエポキシ化用の触媒を提供することである。

【0006】

本発明のもう一つの目的は、特に優れた一連のエチレンエポキシ化性能をもつ触媒の製造に適した支持体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、本目的は、エチレンオキシド製造用触媒であって、少なくとも支持体に担持された銀を含み、その支持体のDIN - ISO 9277により求めたBET定数Cが0～800の範囲にあることを特徴とする触媒により達成される。驚くべきことに、BET定数Cがある特定の範囲にある支持体を使用することで、得られる触媒に特に優れた性能をもたらすことができる事が明らかとなった。これらの触媒は、特にエチレンオキシドの製造において優れた選択性を示す。

【0008】

したがって、本発明は、エチレンオキシド製造用触媒であって、少なくとも支持体に担持された銀を含み、その支持体のDIN - ISO 9277により求めたBET定数Cが0～800の範囲にあることを特徴とする触媒を提供する。

【0009】

本発明はまた、その支持体そのもの、言い換えれば、エチレンオキシド製造触媒用の触媒支持体であって、その支持体のDIN - ISO 9277により求めたBET定数Cが0～800の範囲にあるものを提供する。

【0010】

本発明はまた、エチレンオキシド製造用触媒の製造方法と、この方法で得られるあるいは得られた触媒であって、その方法が、

(i) DIN - ISO 9277により求めたBET定数Cが0～800の範囲である支持体を提供する工程、及び

(ii) (i)からの支持体に銀を塗布する工程を含むものを提供する。

【0011】

本発明はまた、本発明の触媒を提供し、あるいは本発明の方法で得られる触媒のエチレンのエポキシ化のための利用を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0012】

この触媒の製造については、一般的には、銀が適当な方法で支持体に塗布されるならすべてのプロセスが適当である。下に詳細に説明するように、ここでは、含浸法、噴霧法または混合法により支持体に塗布される銀を含んでいる少なくとも一種の混合物が好ましい。

【0013】

この支持体に関して、そのBET定数Cは0～800の範囲であり、好ましくは0～700の範囲、より好ましくは0～600の範囲、より好ましくは25～500の範囲、非常に好ましくは50～450の範囲である。このBET定数C(C値とも呼ぶ)は、DIN - ISO 9277(2003年5月)により求められる。

【0014】

このC値の測定は、Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, pp. 301-319 (1938)に記載のように、物理吸着ガス量(BET)の測定により多孔性固体の全比表面積を決定するブルナウアー・エメット・テラー(BET)法により行われる。ブルナウアー・エメッ

10

20

30

40

50

ト・テラーは、ガス動力学モデルと統計的モデルの両方から、ガスの物理吸着の際のガス圧と吸着ガス量の間に単純な関係を導き出した（B E T等温式）。この関係は、次式で表される。

【0015】

$$V = \frac{V_M \cdot C \cdot p_r}{(1 - p_r) \cdot (1 - p_r + C \cdot p_r)}$$

【0016】

式中、Vは、吸着物（即ち、吸着されたガス状、液状または溶解物質）のモル体積である。V_Mは、単分子層を形成するのに必要なガス体積である。p_r = p / p₀であり、即ち、pが測定温度での平衡圧力で、p₀がガスの飽和蒸気圧とした場合の相対圧力である。Cは、B E T定数であり、次の関係をもつ。

【0017】

$$C = A \cdot \exp[(E_1 - E_L)/RT]$$

【0018】

式中、E₁は、第1層の形成時の吸着エネルギーであり、E_Lは、第二層およびそれ以後の層の吸着エネルギーであり、Aは速度因子であり、Rは気体定数である。Tは、それぞれ温度（ケルビン）である。

【0019】

C値は、吸着質と支持体の相互作用エネルギーに関する値であり、支持体表面の極性についての情報を与える。小さなC値は無極性表面に特徴的であり、大きなC値は高極性または微多孔性表面の指標となる。このC値は、例えば支持体の組成や表面の酸性度、気孔率、また気孔の形状に依存する。したがって、例えば支持体の製造に用いる焼成条件や、高極性化合物（ケイ素）または無極性化合物（例えば、ワックス）の支持体材料への添加は、C値に影響を与える。

【0020】

本発明で好適な支持体は、先行技術の方法で製造できる。例えば、U S 2 0 0 9 / 0 1 9 8 0 7 6 A 1、W O 2 0 0 6 / 1 3 3 1 8 7、W O 0 3 / 0 7 2 2 4 4、U S 2 0 0 5 / 0 0 9 6 2 1 9 A 1、またはE P 0 4 9 6 3 8 6 B 2 があげられる。

【0021】

適當な不活性支持体材料の例は、アルミナとシリカ、炭化ケイ素、チタニア、ジルコニア、これらの混合物であり、アルミナが好ましい。したがって、ある好ましい実施様態では、本発明は、上記触媒と上記支持体であって、その支持体がアルミナ支持体であるものを提供する。また、本発明はまた、上記方法で得られる触媒であって、その支持体がアルミナ支持体であるものを提供する。

【0022】

ここで使用される「アルミナ」は、-アルミナや-アルミナなど考えうるすべての構造を含む。ある好ましい実施様態では、この支持体が-アルミナ支持体である。したがって、本発明はまた、上記方法と本方法で得られる触媒と支持体であって、その支持体が-アルミナであるものを提供する。本発明はまた、上記触媒自体であって、その支持体が-アルミナ支持体であるものを提供する。

【0023】

他の好ましい実施様態においては、この-アルミナの純度が少なくとも75%であり、好ましくは純度が少なくとも80%、より好ましくは純度が少なくとも85%、より好ましくは純度が少なくとも90%、より好ましくは純度が少なくとも98%、より好ましくは純度が少なくとも98.5%、非常に好ましくは純度が少なくとも99%である。

【0024】

したがって、この「-アルミナ」はまた、さらに他の成分を含み、例えばジルコニア

10

20

20

30

40

50

ム、アルカリ金属類、アルカリ土類金属、ケイ素、亜鉛、ガリウム、ハフニウム、ホウ素、フッ素、銅、ニッケル、マンガン、鉄、セリウム、チタン、クロム、及びこれらの元素の二つ以上の混合物からなる群から選ばれる元素を含有する - アルミナも含んでいる。

【0025】

一般的に言って、本発明に適當な触媒支持体は、アルミナを、燃焼して消失する材料（気孔形成剤ともよばれる）と少なくとも一種のバインダーとともに水または他の適當な液体に混合して製造できる。適當な気孔形成剤の例には、セルロース、セルロース誘導体（例えば、メチルセルロースやエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース）、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレンやポリプロピレン）、または天然の燃焼消失材料（微粉碎クルミ殻）が含まれる。これらの気孔形成剤は、最終の - アルミナ支持体を得るためにアルミナを焼成する際に選択される炉温度で完全に燃焼して消失するように選ばれる。適當なバインダー及び / 又は押出成型助剤が、例えば E P 0 4 9 6 3 8 6 B 2 に記載されている。例には、アルミナゲル、硝酸または酢酸、セルロース（例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、またはカルボキシエチルセルロース）、またはメチルまたはエチルステアレート、ポリオレフィンオキシド、ワックス等が含まれる。

10

【0026】

混合により得られたペーストを、押出成型で所望の形状にすることができる。この押出成型操作を補助するために押出成型助剤を用いてもよい。

【0027】

通常成形後に上述のようにして得られた成形体を、必要なら乾燥および焼成して（i）のアルミナ支持体を得る。焼成は、通常 1 2 0 0 ~ 1 6 0 0 の範囲の温度で行われる。可溶性成分を除くため、このアルミナ支持体を、通常焼成後に洗浄する。

20

【0028】

この - アルミナは、これらの成分を適當ないずれの形で含むことができ、例えば元素として及び / 又は一種以上の化合物の形で含むことができる。この - アルミナが一種以上の成分を化合物の形で含む場合、例えば酸化物あるいは複合酸化物の形で含んでいる。したがって、本発明はまた、シリカ、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、and 酸化マグネシウム、ニッケル酸化物、ガリウム酸化物、ハフニウム酸化物、酸化銅、酸化鉄、及びこれらの複合酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の他の成分を含む - アルミナについて述べる。

30

【0029】

他成分の量について、他成分の総量は、好ましくは支持体の総質量に対して 2 5 質量 % 未満の範囲であり、より好ましくは 2 0 質量 % 未満、より好ましくは 1 5 質量 % 未満、より好ましくは 1 0 質量 % 未満、より好ましくは 5 質量 % 未満、より好ましくは 2 質量 % 未満、より好ましくは 1 . 5 質量 % 未満、非常に好ましくは 1 質量 % 未満である。

【0030】

この支持体が、例えばケイ素を含む場合、その含量は、好ましくは支持体の総質量に対して元素として計算して 5 0 ~ 1 0 0 0 0 p p m の範囲の量であり、より好ましくは 5 0 ~ 5 0 0 0 p p m の量で、より好ましくは 5 0 ~ 8 0 0 p p m の量である。

【0031】

この支持体が、例えばアルカリ金属を含む場合、その総量は、好ましくは支持体の総質量に対して元素として計算して 1 0 ~ 2 5 0 0 p p m の範囲であり、より好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 0 p p m の量、より好ましくは 5 0 ~ 8 5 0 p p m の量である。ある実施様態では、この支持体が、ナトリウム及びカリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を含む。例えばこの支持体がナトリウムを含む場合、その含量は、好ましくは支持体の総質量に対して元素として計算して 1 0 ~ 1 5 0 0 p p m の範囲の量であり、より好ましくは 1 0 ~ 8 0 0 p p m の量、より好ましくは 1 0 ~ 5 0 0 p p m の量である。例えばこの支持体がカリウムを含む場合、その含量は、好ましくは支持体の総質量に対して元素として計算して 1 0 ~ 1 0 0 0 p p m の範囲の量であり、より好ましくは 1 0 ~ 5 0 0 p p m の量、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 0 p p m の量である。本発明のある実施様態

40

50

では、この支持体が、例えばナトリウムを10～1500 ppmの量で含み、カリウムを10～1000 ppmの量で含む。

【0032】

したがって、本発明はまた、上記触媒の製造方法とこの方法で得られる触媒であって、その支持体がナトリウムを支持体の総質量に対して元素として計算して10～1500 ppmの量で、カリウムを10～1000 ppmの量で、セシウムを0～1000 ppmの量で含むもの、より好ましくはこの支持体がナトリウムを10～500 ppmの量で、カリウムを10～300 ppmの量で、セシウムを0～100 ppmの量で含むものについて述べる。本発明はまた、本方法で得られる触媒とその支持体自体について述べる。本発明はさらに、上記触媒と上記支持体自体であって、その支持体が、ナトリウムを支持体の総質量に対して元素として計算して10～1500 ppmの量で、カリウムを10～1000 ppmの量で、セシウムを0～100 ppmの量で含むもの、より好ましくはナトリウムを10～500 ppmの量で、カリウムを10～300 ppmの量で、セシウムを0～100 ppmの量で含むものを提供する。

10

【0033】

この支持体が例えばアルカリ土類金属を含む場合、その総量は、好ましくは支持体の総質量に対して元素として計算して2500 ppm以下の範囲であり、例えば10～2500 ppmの範囲、より好ましくは10～1200 ppmの量、より好ましくは10～700 ppmの量である。ある実施様態では、この支持体が、カルシウムとマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を含む。この支持体が、例えばカルシウムを含む場合、その含量は、好ましくは支持体の総質量に対して元素として計算して10～1500 ppmの範囲の量であり、より好ましくは10～1000 ppmの量、より好ましくは10～500 ppmの量である。この支持体が、例えばマグネシウムを含む場合、その含量は、好ましくは支持体の総質量に対して元素として計算して10～800 ppmの範囲の量であり、より好ましくは10～500 ppmの量、より好ましくは10～250 ppmの量である。

20

【0034】

したがって、本発明はまた、上記触媒の製造方法とこの方法で得られる触媒であって、その支持体が、マグネシウムを支持体の総質量に対して元素として計算して10～800 ppmの量で含み、カルシウムを10～1500 ppmの量で含むものについて述べる。本発明はさらに、上記触媒と上記支持体自体であって、その支持体が、マグネシウムを支持体の総質量に対して元素として計算して10～800 ppmの量で含み、カルシウムを10～1500 ppmの量で含むものを提供する。特に好ましくは、この支持体が、例えばナトリウムを支持体の総質量に対して元素として計算して10～1500 ppmの量で、カリウムを10～1000 ppmの量で、マグネシウムを10～800 ppmの量で、カルシウムを10～1500 ppmの量で含む。

30

【0035】

この支持体が、例えばケイ素を含む場合、その含量は、好ましくは支持体の総質量に対して元素として計算して50～10000 ppmの範囲の量であり、より好ましくは50～5000 ppmの量、より好ましくは50～6000 ppmの量である。

40

【0036】

本発明で好ましい一つの支持体は、例えば、純度が少なくとも90%の-Alミナであって、支持体の総質量に対して元素として計算して50～10000 ppmのケイ素と、10～1500 ppmのナトリウム、10～2500 ppmのアルカリ土類金属を合計で含むものである。この支持体は、好ましくはカルシウム及び/又はマグネシウムをアルカリ土類金属として含む。純度が少なくとも98質量%の-Alミナで、支持体の総質量に対して元素として計算して50～5000 ppmのケイ素と、10～800 ppmのナトリウムと10～700 ppmのアルカリ土類金属を合計で含むもの特に好ましい。

【0037】

本発明で使用される支持体のDIN-ISO9277により求めたBET表面積は、好

50

ましくは $0.1 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、より好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.6 \sim 1.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、非常に好ましくは $0.6 \sim 1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である。

【0038】

また、本発明の支持体は、直径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の気孔を持つことが好ましく、その気孔分布は単峰性であっても多峰性（例えば、二峰性、三峰性または四峰性）であってもよい。これらの支持体は二峰性気孔分布をとることが好ましい。これらの支持体が、二峰性気孔分布をとり、極大ピークを $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ と $15 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲に持つもの、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ と $17 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ と $20 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ と $20 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲に持つものがさらに好ましい。気孔径は、Hgポロシメトリーで測定される（DIN 66133）。上記の「二峰性気孔分布で、極大ピークが $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ と $15 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあるもの」は、二つの極大ピークのうちの一つが $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあり、他の極大ピークが $15 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあることを意味する。10

【0039】

したがって、本発明はまた、上記の触媒の製造方法とこの方法で得られる触媒であって、その支持体が二峰性気孔分布をとる、好ましくは二峰性気孔分布をとるものであって、少なくともHgポロシメトリーで求めた気孔径が $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲である気孔と $15 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の気孔径の気孔とを含むものについて述べる。本発明はさらに、上記触媒と上記支持体自体であって、その支持体が二峰性気孔分布をとる、好ましくは二峰性気孔分布とするものであり、少なくともHgポロシメトリー（DIN 66133）で求めた気孔径が $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲である気孔と $15 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の気孔径の気孔とを含むものについて述べる。20

【0040】

支持体の幾何形状は、一般的には重要でない。しかしながら実用的には、支持体中の触媒活性をもつ銀粒子が塗布され、必要なら他の促進剤が塗布された外表面と内表面のできる限り多くの部分に、反応ガスを妨げられることなく拡散させるためには、これらの支持体が粒子状の形状をとる必要がある。また、反応器全長にわたっての圧力損失が最小となるようにこの支持体の幾何形状を選ばないといけない。ある好ましい実施様態では、この支持体は、成形体の形で使用され、例えば押出成型物、中空押出成型物、星形押出成型物、ビーズ、環または中空環として使用される。この支持体は、好ましくは中空状成形体である。特に好ましいのは、以下の大きさ（外径×長さ×内径、いずれも単位はmm）： $5 \times 5 \times 2$ 、 $6 \times 6 \times 3$ 、 $7 \times 7 \times 3$ 、 $8 \times 8 \times 3$ 、 $8 \times 8.5 \times 3$ 、 $8 \times 8.5 \times 3.5$ 、 $8.5 \times 8 \times 3.5$ 、 $8.5 \times 8 \times 3$ 、 $9 \times 9 \times 3$ 、 $9.5 \times 9 \times 3$ 、 $9.5 \times 9 \times 3.5$ 、の円筒である。各長さは、 $\pm 0.5 \text{ mm}$ の許容範囲を含む。30

【0041】

本発明によれば、この触媒が、上記成形体の一つ以上から得られる破碎触媒材料であってもよい。

【0042】

これらの支持体の真空冷水吸収により求めた吸水率は、例えば $0.35 \text{ ml/g} \sim 0.65 \text{ ml/g}$ の範囲であり、好ましくは $0.42 \text{ ml/g} \sim 0.52 \text{ ml/g}$ の範囲である。40

【0043】

本発明の触媒は銀を活性金属として含む。この触媒は銀を、例えば触媒の総質量に対して元素として計算して $5 \sim 35$ 質量%の量で含むことができ、特に $10 \sim 30$ 質量%、好ましくは $10 \sim 25$ 質量%の量で含むことができる。

【0044】

したがって、本発明はまた、上記方法とこの方法で得られる触媒と上記触媒自体であって、銀を触媒の総質量に対して $5 \sim 35$ 質量%の量で含むものについて述べる。

【0045】

10

20

30

40

50

ある好ましい実施様態では、この触媒が、銀に加えて、さらに少なくとも一種の促進剤（例えば、六種、五種、四種、三種、二種、または一種の促進剤）を含む。本発明の目的の促進剤は、触媒の成分であって、その成分を含まない触媒と比べると一つ以上の触媒性能（例えば、選択性、活性、変換率及び／又は収率または空時収率）に改善をもたらす成分である。好ましい化合物は、反応条件下でおおむね化学的に安定であって望まざる反応を触媒しないものである。

【0046】

上記の少なくとも一種の促進剤として、先行技術に既知のすべての促進剤が考えられる。この少なくとも一種の促進剤は、リチウムとナトリウムとカリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、レニウム、カドミウム、タンクステン、モリブデン、クロム、硫黄、これらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれることが好ましい。この触媒が、レニウムとセシウム、リチウム、タンクステン、クロム、マンガン、硫黄、これらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の促進剤を含むことが特に好ましい。この触媒が少なくともレニウムを促進剤として含み、さらにセシウムとリチウム、タンクステン、クロム、マンガン、硫黄、これらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の他の促進剤を含むことがより好ましい。

10

【0047】

したがって、本発明はまた、上記方法とこの方法で得られる触媒、また上記触媒自体であって、少なくともレニウムを促進剤として含むもの、好ましくは銀を触媒の総質量に対しても5～35質量%の量で含み、少なくともレニウムを促進剤として含むものについて述べる。

20

【0048】

上述のようにこの触媒がレニウムを含む場合、レニウム含有量は、好ましくは触媒の総質量に対して元素として計算して50～600ppmの量であり、より好ましくは100～450ppmの量で、より好ましくは150～400ppmの量である。

30

【0049】

ある特に好ましい実施様態では、この触媒がさらに、リチウムとナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、レニウム、カドミウム、タンクステン、クロム、モリブデン、硫黄、これらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の他の促進剤を含む。この触媒がさらに、セシウムとリチウム、タンクステン、クロム、マンガン、硫黄、これらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の促進剤を含むことがより好ましい。ある特に好ましい実施様態では、この触媒が少なくともさらにセシウムとリチウムとタンクステンと硫黄を含む。特にこの触媒は、レニウムに加えて、セシウムとリチウム、タンクステン、硫黄を促進剤として含む。

【0050】

この触媒が少なくとも一種の他の促進剤を含む場合、これらの促進剤の総量は、好ましくは触媒の総質量に対して元素の合計として計算して10～2000ppmの量であり、好ましくはいずれの場合も10～1500ppmの量で、より好ましくはいずれの場合も50～1300ppmの量で、特にいずれの場合も80～1300ppmの量である。

40

【0051】

この触媒が、例えばタンクステンを含む場合、その含量は、好ましくは10～500ppmの量であり、好ましくは50～300ppmの量である。

【0052】

この触媒が、例えばセシウムを含む場合、その含量は、好ましくは触媒の総質量に対して元素として計算して20～850ppmの量であり、特に100～600ppmの量である。

【0053】

この触媒が、例えばリチウムを含む場合、その含量は、好ましくは触媒の総質量に対し

50

て元素として計算して 10 ~ 450 ppm の量であり、特に 50 ~ 300 ppm の量である。

【0054】

この触媒が、例えば硫黄を含む場合、その含量は、好ましくは触媒の総質量に対して元素として計算して 5 ~ 300 ppm の量であり、特に 5 ~ 150 ppm の量である。

【0055】

ある特に好ましい実施様態では、この触媒が、レニウムを 150 ~ 450 ppm の量で含み、タンクスチレンを 50 ~ 300 ppm の量で、セシウムを 100 ~ 600 ppm の量で、リチウムを 50 ~ 300 ppm の量で、硫黄を 5 ~ 150 ppm の量で含む。

【0056】

銀の塗布に関しては、エチレンオキシド製造用の銀触媒の製造のために用いられる先行技術の含浸堆積方法のすべての方法で銀を支持体に塗布でき、これらの方法が一段以上の含浸および焼成段階を有していてもよい。例えば、DE-A 2300512 と DE-A 2521906、EP-A 0014457、EP-A 0085237、EP-A 00384312、DE-A 2454972、DE-A 3321895、EP-A 0229465、DE-A 3150205、EP-A 0172565、EP-A 0357293 に開示の銀触媒製造プロセスを参照されたい。

【0057】

この触媒が、銀に加えて少なくとも一種の促進剤を含む場合、銀と少なくとも一種の促進剤を含む少なくとも一種の混合物を支持体に、例えば含浸法または噴霧法または混合法で塗布することが好ましい。この場合、この少なくとも一種の促進剤の塗布と銀の塗布の順序は一般的には任意である。言い換えると、銀と少なくとも一種の促進剤が同時に支持体に塗布される実施様態も含まれる。また、銀と少なくとも一種の促進剤が異なる工程で支持体に塗布される実施様態も含まれ、これらの工程の順序も一般的には任意である。また、少なくとも一種の促進剤の一部が、支持体に銀の塗布後にのみ塗布され、残りの部分が銀と一緒に塗布される実施様態も含まれる。銀と少なくとも一種の促進剤を同時に支持体に塗布することが好ましい。

【0058】

銀は、本発明の支持体に銀化合物の形で塗布することが好ましく、これは塩であっても銀錯体であってもよい。この銀化合物を、溶液（特に、水溶液）で塗布することが好ましい。可溶性の形で銀化合物を得るために、この銀化合物（例えば、酸化銀（I）またはシウ酸銀（I））を、錯化剤（同時に還元剤としても作用することがある）と、例えばエタノールアミン、EDTA、1,3-または1,2-プロパンジアミン、エチレンジアミン及び／又はアルカリ金属シウ酸塩と混合してもよい。銀を銀アミン化合物の形で塗布することが好ましく、より好ましくは銀エチレンジアミン化合物の形で塗布することが特に好ましい。

【0059】

したがって、本発明はまた、工程（ii）で銀アミン化合物の形の銀が、好ましくはエチレンジアミン化合物の形の銀が上記支持体に塗布される上記方法を提供する。本発明はまた、この方法で得られる触媒を提供する。

【0060】

銀の塗布後に、少なくとも一段の後処理工程が、例えば乾燥工程（例えば、一段あるいは二段以上の乾燥工程）が続いてもよい。この場合、乾燥が通常 10 ~ 200 の範囲の温度で行われる。この後処理工程は、減圧処理を含むことが好ましい。したがって、ある好ましい実施様態では、この支持体が塗布後に減圧される。この減圧は、好ましくは 500 mbar 以下の範囲の圧力で行われ、より好ましくは 250 mbar 以下の圧力で、非常に好ましくは 30 mbar 以下の圧力で、また好ましくは 2 ~ 50 の範囲の温度で、より好ましくは 5 ~ 30 の範囲の温度で、非常に好ましくは室温で行われる。この減圧処理は、例えば少なくとも 1 分間行なわれ、好ましくは少なくとも 5 分間、より好ましくは 5 分 ~ 120 分間、特に 10 分 ~ 45 分間、特に好ましくは 10 分 ~ 20 分間行

われる。銀の塗布と任意にこの少なくとも一段の乾燥工程の後に、少なくとも一段の焼成工程が続くことが好ましい。

【0061】

したがって、本発明はまた、上記触媒の製造方法とこの方法で得られる触媒において、更に

工程(iii)：工程(ii)から得られ、任意に後処理された支持体を焼成する工程
、
を含むものについても述べる。

【0062】

この焼成は、例えば150～750 の範囲の温度で行われ、一般的には200～500 の範囲、好ましくは220～500 の範囲、より好ましくは250～350 の範囲で行われ、この焼成時間は、一般的には少なくとも5分間以上で行われ、例えば5分間～24時間の範囲、または10分間～12時間の範囲で行われる。この焼成時間が5分間～3時間の範囲であることが特に好ましい。この焼成は一定の温度で実施できる。なお、焼成期間中温度が連続的または不連続的に変化する実施様態も含まれる。この焼成は本目的に適当ないずれかのガス雰囲気下で行われ、空気、窒素及び／又は希薄空気が好ましい。また、この焼成を、マッフル炉で、回転炉で、対流炉で及び／又はベルト焼成炉で行なうことが好ましい。

【0063】

この触媒が少なくとも一種の促進剤を含む場合、この少なくとも一種の促進剤は、本発明の触媒製造方法において、支持体に好ましくは化合物の形で、例えば錯体の形あるいは塩の形（例えばハロゲン化物の形で、具体的にはフッ化物、臭化物または塩化物の形で、またはカルボン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、または硫化物、リン酸塩、シアン化物、水酸化物、炭酸塩、またはヘテロポリ酸の塩の形）で、あるいはヘテロポリ酸の塩の形（例えば、レニウム及び／又はタングステンのヘテロポリ酸塩の形）で塗布される。

【0064】

この触媒が、例えばレニウムを含む場合、これを、化合物として、例えばハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物、または酸の形で塗布することが好ましい。また本発明の製造方法では、レニウムを、例えばレニウム酸塩または過レニウム酸塩として使用できる。促進剤としてレニウムが使用する場合、過レニウム酸アンモニウムと塩化レニウム(iii)、塩化レニウム(V)、フッ化レニウム(V)、酸化レニウム(VI)、酸化レニウム(VII)からなる群から選ばれる化合物の形で用いることが好ましい。本発明の目的では、レニウムを過レニウム酸アンモニウムの形で支持体に塗布することが特に好ましい。

【0065】

上述のようにこの触媒がタングステンを促進剤として含む場合、このタングステンをタングステン化合物として支持体に塗布することが好ましい。なお、原則として適当ないずれのタングステン化合物を用いてもよい。例えば、タングステンはタングステン酸塩またはタングステン酸の形で塗布される。

【0066】

上述のように、この触媒がリチウムを促進剤として含む場合、リチウムはリチウム化合物として支持体に塗布することが好ましい。なお、原則として適当ないずれのリチウム化合物を使ってもよい。リチウムは硝酸リチウムの形で塗布することが好ましい。

【0067】

上述のように、この触媒がセシウムを促進剤として含む場合、セシウムはセシウム化合物として支持体に塗布することが好ましい。なお、原則として適当ないずれのセシウム化合物を用いてもよい。セシウムは水酸化セシウムの形で塗布することが好ましい。

【0068】

上述のようにこの触媒が硫黄を促進剤として含む場合、硫黄は硫黄化合物として支持体に塗布することが好ましい。なお、原則として適当ないずれの硫黄化合物を用いてもよい

10

20

30

40

50

。硫黄を硫酸アンモニウムの形で塗布することが好ましい。

【0069】

この少なくとも一種の促進剤、より好ましくはこの少なくとも一種の促進剤化合物を、塗布前に適当な溶液に、好ましくは水中に溶解することが好ましい。次いでこの支持体に、得られた一種以上の促進剤を含む溶液を含浸させることが好ましい。二種以上の促進剤を添加する場合、これらは、支持体に、一緒にあるいは個別に、単一の含浸工程あるいは二段以上の含浸工程で塗布できる。一種以上の促進剤を含む溶液について、これを適当ないずれの方法で製造してもよい。例えばこれらの促進剤をそれぞれ別々にある溶液に溶解し、得られたそれぞれ一種の促進剤を含む溶液を次いで含浸に用いてもよい。同様に、二種以上の促進剤のある溶液に溶解し、得られた溶液を次いで含浸に用いてもよい。また、含浸前に得られた複数の少なくとも一種の促進剤を含む溶液を混合し、得られたすべての促進剤を含む溶液を支持体に塗布してもよい。

10

【0070】

例えば少なくともセシウムとタンゲステンとリチウムと硫黄とレニウムを促進剤として用いる場合、ある特に好ましい実施様態では、少なくとも一種のセシウムとタンゲステンを含む溶液と、もう一つのリチウムと硫黄を含む溶液と、もう一つのレニウムを含む溶液を製造する。これらの溶液を別の含浸工程で支持体に塗布するか、塗布前にこれらを混合して溶液とし、次いでこれを含浸に使用する。これらの溶液を、一緒に支持体に塗布することが好ましく、銀を銀アミン化合物として含む、好ましくは銀をエチレンジアミン化合物として含む混合物とともに塗布することがより好ましい。

20

【0071】

塗布は、原則として適当ないずれかの方法で、例えば支持体の含浸により行われる。塗布を真空含浸室温で行うことが特に好ましい。真空含浸の場合、この支持体を好ましくは500mbar以下の範囲の圧力から始めて処理し、より好ましくは250mbar以下の圧力、非常に好ましくは30mbar以下の圧力から始めて処理し、また好ましくは2～50の範囲の温度で、より好ましくは5～30の範囲の温度で、より好ましくは室温で処理する。この真空処理は、例えば少なくとも1分間、好ましくは少なくとも5分間、より好ましくは5分～120分間、特に10分～45分間、非常に好ましくは15分～30分間行われる。この真空処理に続けて、この少なくとも一種の溶液、例えばこの銀を含む混合物、または少なくとも一種の促進剤を含む少なくとも一種の溶液、好ましくは銀と少なくとも一種の促進剤を含む混合物が支持体に塗布される。この溶液は、滴下塗布するか噴霧塗布することが好ましく、噴霧がより好ましい。これらの場合、塗布はノズルで行うことが好ましい。塗布後に支持体をさらに減圧にかけることが好ましい。減圧は、500mbar以下の範囲の圧力で、より好ましくは250mbar以下の圧力で、非常に好ましくは30mbar以下の圧力で行われ、また、好ましくは2～50の範囲の温度で、より好ましくは5～30の範囲の温度で、非常に好ましくは室温で行われる。この真空処理は、例えば少なくとも1分間行われ、好ましくは少なくとも5分間、より好ましくは5分～120分間、特に10分～45分間、非常に好ましくは10分～20分間行われる。

30

【0072】

促進剤を塗布する時間については、塗布を上記の工程(iii)の焼成後に行ってよい。あるいは、少なくとも一種の促進剤を銀化合物とともに支持体に塗布してもよい。

40

【0073】

したがって、本発明は、少なくとも一種の促進剤(即ち、例えば、五種の異なる促進剤、四種の異なる促進剤、三種の異なる促進剤、二種の異なる促進剤または一種の促進剤)を支持体に塗布し、その後で塗布後の支持体を上述のように焼成して本発明の触媒を得る実施様態も含む。

【0074】

したがって、本発明はまた、ある触媒の製造方法とこの方法で得られる触媒であって、(i) DIN - ISO 9277により求めたBET定数Cが0～800の範囲にある支

50

持体を提供する工程、

(i i) 銀と少なくとも一種の促進剤とを含む溶液を塗布して銀と少なくとも一種の促進剤をこの支持体に塗布する工程、及び

(i i i) 工程(i i)から得られ、任意に乾燥された支持体を焼成する工程を含むものについても述べる。

【 0 0 7 5 】

これらの促進剤を工程(i i)で銀とともに塗布することが好ましい。

【 0 0 7 6 】

本発明の触媒と本発明の方法で得られる触媒は、特にエチレンの酸化によりエチレンからエチレンオキシドを製造するための触媒として好適である。高い選択性と優れた活性が達成される。

10

【 0 0 7 7 】

したがって、もう一つの側面では、本発明はまた、支持体に担持された銀を含むエチレンオキシド製造用触媒であって、その支持体のDIN - ISO 9277により求めたBET定数Cが0～800の範囲にある触媒の存在下で、あるいは上述のエチレンオキシド製造用触媒の製造方法により得られる触媒の存在下で、エチレンの酸化によりエチレンからエチレンオキシドを製造する方法を提供する。

【 0 0 7 8 】

したがって、他の実施様態にでは、本発明はまた、上述のエチレンを酸化してエチレンからエチレンオキシドを製造する方法であって、その触媒がさらにレニウムを含むものを提供する。

20

【 0 0 7 9 】

本発明はさらに、少なくとも支持体上に担持された銀を含むエチレンオキシド製造用触媒であって、その支持体のDIN - ISO 9277により求めたBET定数Cが0～800の範囲にあるものを提供する。

【 0 0 8 0 】

本発明によれば、このエボキシ化を、当業界の熟練者には既知の方法のいずれで行ってもよい。先行技術のエチレン製造プロセスで使用可能なすべての反応器が使用でき、例えば外部冷却胴管式反応器（ウルマン工業化学辞典、5版、A - 10巻、117～135頁、123～125、VCH出版社、ヴァインハイム、1987参照）または触媒が緩く充填され冷却管を備えた反応器（例えば、DE-A 3 4 1 4 7 1 7、EP 0 0 8 2 6 0 9、and EP - A 0 3 3 9 7 4 8に記載の反応器）が使用できる。少なくとも一台のチューブ反応器、好ましくは胴管式反応器で、このエボキシ化を行なうことが好ましい。本発明の触媒を、単独で使用しても、複合触媒床及び／又は構造性触媒床中で他の触媒との混合物として使用してもよい。

30

【 0 0 8 1 】

本発明によれば、エチレンと酸素からのエチレンオキシドの製造は、従来の反応条件下で実施でき、例えばDE 2 5 2 1 9 0 6 A 1とEP 0 0 1 4 4 5 7 A 2、DE 2 3 0 0 5 1 2 A 1、EP 0 1 7 2 5 6 5 A 2、DE 2 4 5 4 9 7 2 A 1、EP 0 3 5 7 2 9 3 A 1、EP 0 2 6 6 0 1 5 A 1、EP 0 0 8 5 2 3 7 A 1、EP 0 0 8 2 6 0 9 A 1、EP 0 3 3 9 7 4 8 A 2に記載のような反応条件下で実施できる。この場合に、さらに、不活性ガス（例えば、窒素）または反応条件下で不活性なガス（例えば、水蒸気やメタン）を、また必要なら反応減速剤（例えば、ハロゲン化物、炭化水素（例えば、塩化ビニルまたは1,2-ジクロロエタン））を、エチレンと分子状酸素を含む反応ガスに混合することができる。この反応ガスの酸素含量は、爆発性混合ガスが生じない範囲であることが実用的である。エチレンオキシド製造用の反応ガスの適當な組成物の一つは、反応ガスの総量に対して10～80体積%の範囲でエチレンを含み、好ましくは20～60体積%、より好ましくは25～50体積%、非常に好ましくは30～40体積%の範囲でエチレンを含む。この場合、反応ガスの酸素含量は、実用的には反応ガスの総量に対して10体積%以下の範囲であり、好ましくは9体積%以下、より好ましくは8体積%以下、非

40

50

常に好ましくは7体積%以下である。

【0082】

この反応ガスが、塩素含有反応減速剤（例えば、塩化エチル、塩化ビニルまたはジクロロエタン）を、0～15ppmの量で、好ましくは0.1～8ppmの量で含むことが好ましい。この反応ガスの残りは、一般的には、例えばメタンなどの炭化水素あるいは窒素などの不活性ガスである。また、この反応ガス中に他の物質が存在していてもよく、例えば水蒸気、二酸化炭素または希ガスが存在していてもよい。

【0083】

反応混合物中の上記成分は、必要ならそれぞれ少量の不純物を含んでいてもよい。例えばエチレンは、本発明の気相酸化に適当でさえあればいかなる純度であってもよい。適当な純度状態は、特に限定されずに、純度が少なくとも99%であるポリマーグレードエチレンと通常95%未満の低純度である化学グレードエチレンである。不純物は通常、エタン、プロパン及び／又はプロベンからなる。

10

【0084】

エポキシ化は通常、高温で行われる。好ましい温度は150～350の範囲の温度であり、より好ましくは180～300の範囲、より好ましくは190～280の範囲、非常に好ましくは200～280の範囲の温度である。したがって、本発明はまた、酸化が180～300の範囲の温度で行われる、好ましくは200～280の範囲の温度で行われる上記方法を提供する。本発明はまた、この方法で得られる触媒を提供する。

20

【0085】

5bar～30mbarの範囲の圧力で運転することが好ましい。さらに好ましくは、この酸化が5bar～25barの範囲の圧力で行われ、好ましくは10bar～20barの範囲の圧力で、特に14bar～20barの範囲で行われる。したがって、本発明はまた、酸化が14bar～20barの範囲の圧力で行われる上記方法を提供する。本発明はまた、この方法で得られる触媒を提供する。

20

【0086】

この酸化を連続プロセスで行うことが好ましい。この反応を連続的に行う場合、選ばれる反応器の性質により、例えば反応器の大きさ／平均面積と触媒の形状と大きさにより、用いられるGHSV（ガス空間速度）が、好ましくは800～10000/hの範囲、好ましくは2000～6000/hの範囲、より好ましくは2500～5000/hの範囲となる。なお、これらの数値は、触媒の体積に対するものである。

30

【0087】

エチレンと酸素からのエチレンオキシドの製造を、循環法で行うことが好ましい。この場合、新たに生成したエチレンオキシドと反応中に生成した副産物を生成物ガス流から除きながら、またこの生成物ガス流に必要量のエチレンと酸素と反応減速剤を補充した後、これを反応器中に返送しながら、反応混合物を反応器を通る回路を通過させる。生成物ガス流からのエチレンオキシドの除去とその処理は、先行技術の従来の方法で行われる（ウルマン工業化学辞典、5版、A-10巻、117～135頁、123～-125、VCH出版社、Weinheim、1987参照）。

40

【0088】

したがって、本発明はまた、少なくとも支持体上に担持された銀を含むエチレンオキシド製造用触媒であって、その支持体のDIN-I SO 9277により求めたBET定数Cが0～800の範囲にあるもの、または上述のエチレンオキシド製造用触媒の製造方法により得ることのできる触媒のエチレンオキシド製造用触媒としての利用を提供する。

【実施例】

【0089】

1. 触媒

DIN-I SO 9277により求めたC値が異なる5種の支持体を用いて触媒を製造した。

50

【0090】

これらの支持体の組成を表1に示す。

【0091】

【表1】

使用した支持体

支持体	1	2*	3*	4*	5
環の大きさ [mm × mm × mm]	6.07 × 5.7 × 2.06	6.03 × 5.59 × 2.35	8.00 × 7.55 × 2.79	8.17 × 7.47 × 3.21	6.03 × 5.46 × 2.47
C値	426	985	-249	-92	118
Ca [ppm]	400	800	600	600	600
Mg [ppm]	100	200	100	100	100
Na [ppm]	500	400	300	300	300
K [ppm]	300	100	100	100	100
Si [ppm]	500	800	700	700	600
BET [m^2/g]	0.82	0.78	0.89	0.83	0.75

*で示した支持体は比較例である

10

20

30

40

【0092】

1.1 銀錯体溶液の製造

初期投入物である1.5 l の完全脱塩(FD)水に、攪拌下で550 g の硝酸銀を投入して、そこに完全に溶解させた。この溶液を40℃に加熱した。402.62 g の水酸化カリウム水溶液(47.8%)を、1.29 l のFD水と混合した。次いで、216.31 g のシュウ酸を添加して完全に溶解させ、この溶液を40℃に加熱した。次いでこの硝酸銀溶液(40℃)に、上記シュウ酸カリウム溶液を計量ポンプにより約45分間かけて投入した(体積流量=約33 ml/min)。添加終了後、得られた溶液を攪拌下40℃でさらに1時間放置した。沈殿したシュウ酸銀を濾別し、得られた濾過ケーキを11の水で数度洗浄し(約10l)、カリウムと硝酸根を除いた(洗液の電気伝導度測定で決定、カリウムがないことまた硝酸根がないことは、それぞれこの場合、電気伝導度が<40 μS/cmであることを意味する)。濾過ケーキから水をできる限り除き、濾過ケーキの残留水分率を測定した。620 g のシュウ酸銀の水分率は20.80%であった。

【0093】

氷浴を用いて306 g のエチレンジアミンを約10℃に冷却し、245 g の水を少しづつ添加した。水の添加終了後、得られたシュウ酸銀(まだ湿っている)の484.7 g を少しづつ約30分かけて添加した。この混合物を室温で一夜攪拌し、次いで残渣を遠心分離した。これにより透明溶液が得られ、そのAg含量を屈折率測定により、またその密度を10mlのメスシリンドを用いて測定した。

【0094】

得られた溶液は、元素として計算して29.14質量%の銀を含み、その密度は1.532 g/mlであった。

【0095】

1.2 銀と促進剤を含む溶液の製造

97.1004 g の上記銀錯体溶液を投入した。この初期投入物に、1.1047 g のリチウム硫黄水溶液(2.85質量%のリチウム(硝酸リチウム)と0.21質量%の硫黄(硫酸アンモニウム))と、

1.791 g のタンゲステンセシウム水溶液(2質量%のタンゲステン(タンゲステン酸)と3.5質量%のセシウム(水酸化セシウム、50%水溶液)と、1.6492 g の

50

レニウム水溶液（3.1%の過レニウム酸アンモニウム）を加え、この溶液を5分間攪拌した。

【0096】

1.3 この溶液の支持体への塗布

140.61gの上記支持体1（表1参照）をロータリーエバボレータに入れ、減圧した。減圧度は20mbarであった。この支持体を約10分間予備減圧させた。

【0097】

この支持体に1.2で得られた溶液を15分かけて滴下して塗布し、含浸後の支持体を減圧下でさらに15分間回転させた。その後、この支持体を装置内に、15分間毎に穏やかに攪拌しながら、室温で大気圧下で1時間放置した。

10

【0098】

1.4 含浸支持体の焼成

この含浸支持体を、対流炉（HORO、129ALV-SP型、製造番号：53270）中、283で $8.3\text{ m}^3/\text{hr}$ の空気で12分間処理した。

【0099】

1.5 破碎触媒材料の製造

得られた触媒環を磁製皿乳鉢で粉碎した。次いでこの粉碎材料を、ふるい装置と円形ふるいとボールを用いて所望の粒度画分に（500～900μm）とした。非常に硬い環を乳鉢で完全に粉碎し、次いでふるい分けした。

【0100】

2. エポキシ化

エポキシ化は、内径が6mmで長さが2200mmのステンレス鋼製の縦型反応管をもつ試験反応器中で行った。ジャケットを備えたこの反応管を、ジャケット内部を流れる温度がTの熱油で加熱した。非常に良い近似として、この油の温度が反応管内部の温度に相当し、したがって反応温度に相当する。

20

【0101】

このエポキシ化では、触媒を破碎触媒材料の形で用いた。この反応管に、底から高さが212mmまで、不活性のステアタイトビーズ（1.0～1.6mm）を充填し、ここから高さが1100mmまで、38.2gの粉碎触媒材料（粒度0.5～0.9mm）、ここから高さが707mmまで不活性のステアタイトビーズ（1.0～1.6mm）を充填した。流入ガスは、反応器に頂上から入り、触媒床を通過して底から出た。

30

【0102】

この流入ガスは、35体積%のエチレンと7体積%と酸素と1体積%のCO₂（EC（塩化工チレン）減速）を含んでいた。当初、2.5ppmのECを始動に用いた。触媒と性能に応じて、EC濃度を24時間ごとに最大で4ppmまで増加させた。流入ガスの残りはメタンである。この試験は、圧力が15barでガス空間速度（GHSV）が4750/hで行い、空時収率は250kg-EO/(m³(cat)×h)であった。

【0103】

エチレンオキシド廃ガス濃度が2.7%として反応温度を制御した。触媒の選択性と変換率を最適とするために2.2～4.0ppmの塩化工チレン減速剤を流入ガスに投入した。

40

【0104】

反応器から排出されるガスをオンラインMSで分析した。選択性はこの分析結果から決定した。

【0105】

この結果を下の表2に示す。

【0106】

【表2】

異なるC値を持つ支持体試料

触媒 番号:	支持体	C値	選択性 (%)	温度 (°C)	運転時間 (h)
A	1	426	90.4	242.8	200
B *	2*	985	87.4	238.3	200
C *	3*	-249	87.3	238.9	200
D *	4*	-92	87.8	240.6	200
E	5	118	89.2	238.9	200

*で示す触媒は比較例である

【国際調査報告】

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/IB2012/051837
A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
Sieche Beiblatt		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPC: B01J23/-, B01J21/-, B01J20/-, C07D301/-		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
WPI, EPODOC, CNTXT,CNABS, catalyst?, ethylene, oxide, silver, alumina, bimodal, rhenium		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US20080081920A1 (SD LIZENZVERWERTUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO. KG) 03 Apr. 2008 (03.04.2008) Absatze [0002], [0008], [0013], [0015], [0019]-[0026], [0035]	1-15
X	US20080091038A1 (NIPPON SHOBUKAI CO., LTD) 17 Apr. 2008 (17.04.2008) Absatze [0007]-[0012], [0035], [0040], [0045]-[0046]	1-3,5-10,12-15
A		4,11
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>,A“ Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>,E“ frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>,L“ Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>,O“ Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>,P“ Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		
<p>,T“ Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrunde liegenden Prinzips oder der ihr zugrunde liegenden Theorie angegeben ist</p> <p>,X“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>,Y“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>,&“ Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche 12 Jul. 2012 (12.07.2012)		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 13 Sep. 2012 (13.09.2012)
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Fax:		Bevollmächtigter Bediensteter Tel.:

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören		Internationales Aktenzeichen PCT/IB2012/051837	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US20080081920A1	03.04.2008	US7977274B2	12.07.2011
US20080091038A1	17.04.2008	JP2008086877A	17.04.2008
		EP1927398A1	04.06.2008
		KR20080030509A	04.04.2008
		CN101396659A	01.04.2009
		JP4267015B2	27.05.2009
		US7560577B2	14.07.2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB2012/051837

Continuation of: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/00 (2006.01)i

B01J 23/50 (2006.01)i

C07D 301/10 (2006.01)i

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2012/051837
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER See extra sheet 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: B01J23/-, B01J21/-, B01J20/-, C07D301/-		
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 practicable, search terms used) WPI, EPODOC, CNTXT,CNABS, catalyst?, ethylene, oxide, silver, alumina, bimodal, rhenium		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US20080081920A1 (SD LIZENZVERWERTUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO. KG) 03 Apr. 2008 (03.04.2008) paragraphs [0002], [0008], [0013], [0015], [0019]-[0026], [0035]	1-15
X	US20080091038A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 17 Apr.2008 (17.04.2008) Paragraphs [0007]-[0012], [0035], [0040], [0045]-[0046],	1-3,5-10,12-15
A		4,11
<input 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 "B" earlier application or patent 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		
Date of the actual completion of the international search 12 Jul. 2012 (12.07.2012)	Date of mailing of the international search report 13 Sep. 2012 (13.09.2012)	
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer YUAN, Haibin Telephone No. (86-10)82246919	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational application No.
PCT/IB2012/051837

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US20080081920A1	03.04.2008	US7977274B2	12.07.2011
US20080091038A1	17.04.2008	JP2008086877A	17.04.2008
		EP1927398A1	04.06.2008
		KR20080030509A	04.04.2008
		CN101396659A	01.04.2009
		JP4267015B2	27.05.2009
		US7560577B2	14.07.2009

Form PCT/ISA /210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2012/051837

Continuation of: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/00 (2006.01)i

B01J 23/50 (2006.01)i

C07D 301/10 (2006.01)i

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,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,R0,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,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,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,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 モイレル , トルシュテン

ドイツ、6 7 2 4 5 ラムプスハイム、ベートーヴェン - リング 2 3

(72)発明者 ドブネル , コルネリア , カタリナ

ドイツ、6 7 0 7 1 ルートヴィッヒスハーフェン、ブファーラー - フリードリヒ - シュトラーセ
2 アー

(72)発明者 チュールケ , ユルゲン

ドイツ、6 7 3 4 6 シュパイアー、ザンクト - クラーラ - クロースター - ヴェーク 2 3

F ターム(参考) 4C048 AA01 BB01 CC01 XX02 XX05

4G169 AA03 BA01A BC03A BC04A BC04B BC06A BC06B BC32A BC32B BC57A
BC60B BC62A BC64A BC64B BD08A BD08B CB08 DA06 EC20 EC22X
FA01 FA02 FA03 FB04 FB14 FB23 FB27 FB29 FB37 FB57
FC08