

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3961568号  
(P3961568)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年5月25日(2007.5.25)

(51) Int.C1.

F 1

B01J 23/89 (2006.01)  
C07D 301/08 (2006.01)B01J 23/89  
C07D 301/08

Z

請求項の数 12 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-514684  
 (86) (22) 出願日 平成8年10月2日(1996.10.2)  
 (65) 公表番号 特表平11-513305  
 (43) 公表日 平成11年11月16日(1999.11.16)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP1996/004298  
 (87) 國際公開番号 WO1997/013579  
 (87) 國際公開日 平成9年4月17日(1997.4.17)  
 審査請求日 平成15年9月5日(2003.9.5)  
 (31) 優先権主張番号 08/540,233  
 (32) 優先日 平成7年10月6日(1995.10.6)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者  
 シエル・インターナショナル・リサーチ・  
 マートスハツペイ・ペー・ヴエー  
 オランダ国、エヌ・エル-2596・ハ-  
 ・エル・ザ・ハーグ、カレル・ファン・ビ  
 ュランドトラン・30  
 (74) 代理人  
 弁理士 川口 義雄  
 (74) 代理人  
 弁理士 伏見 直哉  
 (72) 発明者  
 マツズ、マレク  
 アメリカ合衆国、テキサス・77084、  
 ヒューストン、ミーティング・レイン・1  
 4515

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エポキシ化触媒の製造法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

アリル水素を含まないオレフィン、特にエチレンの分子状酸素による気相エポキシ化に適する触媒の製造法であって、該方法が、促進量の希土類金属の少なくとも1種の塩ならびに促進量のアルカリ土類金属、V<sub>1</sub>I<sub>1</sub>I<sub>1</sub>族遷移金属およびそれらの混合物から成る群から選択される金属の塩を多孔性の耐火性支持体上に付着させ、該支持体を焼成し、次いで、触媒として有効な量の銀および促進量のアルカリ金属を該支持体上に付着させ、次いで該支持体を乾燥させることを含む方法。

## 【請求項2】

触媒全体の1gに対して、希土類金属の塩の促進量が0.05~1.0重量%の範囲であり、アルカリ土類金属、V<sub>1</sub>I<sub>1</sub>I<sub>1</sub>族遷移金属およびそれらの混合物から成る群から選択される金属の塩の促進量が0.01~5重量%の範囲であり、銀の量が1~40重量%の範囲であり、アルカリ金属促進剤の量が10~1500ppmの範囲である(全て、元素として表す)、請求項1に記載の方法。

## 【請求項3】

アリル水素を含まないオレフィン、特にエチレンの分子状酸素による気相エポキシ化に適する触媒の製造法であって、該方法が、促進量の希土類金属の少なくとも1種の塩ならびに促進量のアルカリ土類金属、V<sub>1</sub>I<sub>1</sub>I<sub>1</sub>族遷移金属およびそれらの混合物から成る群から選択される金属の塩を多孔性の耐火性支持体上に付着させ、該支持体を焼成し、次いで、触媒として有効な量の銀および促進量のアルカリ金属ならびに促進量のレニウムを該支持

10

20

体上に付着させ、次いで該支持体を乾燥させることを含む方法。

【請求項 4】

アリル水素を含まないオレフィン、特にエチレンの分子状酸素による気相エポキシ化に適する触媒の製造法であって、該方法が、促進量の希土類金属の少なくとも 1 種の塩ならびに促進量のアルカリ土類金属、V<sub>1</sub> I<sub>1</sub> I<sub>1</sub> 族遷移金属およびそれらの混合物から成る群から選択される金属の塩を多孔性の耐火性支持体上に付着させ、該支持体を焼成し、次いで、触媒として有効な量の銀および促進量のアルカリ金属ならびに促進量のレニウムおよび促進量の、硫黄、モリブデン、タングステン、クロム、リン、ホウ素およびそれらの混合物から選択されるレニウム共促進剤を該支持体上に付着させ、次いで該支持体を乾燥させることを含む方法。

10

【請求項 5】

触媒全体の 1 g に対して、希土類金属の塩の促進量が 0.05 ~ 1.0 重量 % の範囲であり、アルカリ土類金属、V<sub>1</sub> I<sub>1</sub> I<sub>1</sub> 族遷移金属およびそれらの混合物から成る群から選択される金属の塩の促進量が 0.01 ~ 5 重量 % の範囲であり、銀の量が 1 ~ 40 重量 % の範囲であり、アルカリ金属促進剤の量が 1.0 ~ 1500 ppm の範囲であり、レニウム促進剤の量が 0.1 ~ 1.0 μモルの範囲であり、使用する場合のレニウム共促進剤の量が 0.1 ~ 1.0 μモルの範囲である（全て、元素として表す）、請求項 3 または 4 に記載の方法。

【請求項 6】

希土類金属が、ランタン、セリウム、ネオジム、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウムおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 7】

アルカリ土類金属が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

V<sub>1</sub> I<sub>1</sub> I<sub>1</sub> 族遷移金属が、コバルト、鉄、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

支持体が アルミナを含み、0.05 m<sup>2</sup> / g ~ 1.0 m<sup>2</sup> / g の範囲の表面積を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 10】

アルカリ金属が、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびそれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

アルカリ金属がセシウムおよび少なくとも 1 種の別のアルカリ金属を含む、請求項 1 ~ 10 に記載の方法。

【請求項 12】

アルカリ金属がセシウムおよびリチウムである、請求項 1 ~ 11 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、エポキシ化、特に酸化エチレンの製造に適する銀含有触媒の製造法および酸化エチレンを製造するための該触媒の使用に関する。

40

エチレンおよび分子状酸素から酸化エチレンを製造するための触媒は、一般的には、担持された銀触媒である。そのような触媒は、典型的には、アルカリ金属によって促進される。少量のアルカリ金属（カリウム、ルビジウムおよびセシウム）は、米国特許 No. 3,962,136 (1976年 6 月 8 日発行) および米国特許 No. 4,010,115 (1977年 3 月 1 日発行) では、担持された銀触媒における有用な促進剤として記されている。レニウムなどの他の共促進剤またはレニウムと硫黄、モリブデン、タングステンおよびクロムとの使用は、米国特許 No. 4,766,105 (1988年 8 月 23 日発行) および米国特許 No. 4,808,738 (1989年 2 月 28 日発行) に開示されている。米国特許 No. 4,908,343 (1990年 3 月 13 日発行) は、セシウム塩と 1 種以上のアルカリ金属およびアルカリ土類金属塩との混合物を含む担持された銀触媒を開示

50

している。

米国特許No.4,897,498 (1990年1月30日発行)は、銀をベースとし、アルカリ金属によって促進される担持された触媒のアリル水素を含まないオレフィンのエポキシ化における使用を開示している。

米国特許No.4,459,372 (1984年7月10日発行)は、レニウム金属を表面が金属化された(Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Nb、Geおよび/またはSiの使用による)アルミナまたはシリカとともに使用することを開示している。米国特許No.4,005,049 (1977年1月25日発行)は、酸化反応で有用な銀/遷移金属触媒の製造を開示している。この例においては、銀は、触媒として、かつ遷移金属共触媒のための支持体として作用する。米国特許No.4,536,482 (1985年8月20日発行)では、AgおよびReなどの触媒的に活性な金属を、共スパッタリングされる支持物質とともに特定の支持体上で共スパッタリングする。10

米国特許No.4,257,967 (1981年3月24日発行)は、還元された銀、希土類金属およびイットリウムの炭酸塩、アルカリまたはアルカリ土類金属の塩ならびに触媒担体を組み合わせた触媒を開示している。

これらの文献はいずれも、触媒担体を、銀およびアルカリ金属を添加する前に、希土類金属の促進する量の塩ならびにアルカリ土類金属、VIII族遷移金属およびそれらの混合物から成る群から選択される元素の促進する量の塩で前ドーピングすることは開示していない。

ところで、希土類金属の促進する量の塩ならびにアルカリ土類金属、VIII族遷移金属およびそれらの混合物から成る群から選択される元素の促進する量の塩で前ドーピングし、前処理し、または前含浸したエポキシ化触媒は、希土類金属およびアルカリ土類金属および/またはVIII族遷移金属で前ドーピングしていないエポキシ化触媒によって得られるものと比較して、選択性の安定性が改善されることが見いだされた。20

従って、本発明は、アリル水素を含まないオレフィン、特にエチレンの、分子状酸素による気相でのエポキシ化に適する触媒の製造法に関し、該方法は、希土類金属の少なくとも1種の促進する量の塩ならびにアルカリ土類金属、VIII族遷移金属およびそれらの混合物から成る群から選択される元素の促進する量の塩を多孔性の耐火性支持体上に付着させ、該支持体を焼成した後、触媒として有効な量の銀、促進する量のアルカリ金属、所望により促進する量のレニウムならびに所望により促進する量の、硫黄、モリブデン、タンゲステン、クロム、リン、ホウ素およびそれらの混合物から選択されるレニウム共促進剤を該支持体上に付着させ、次いで該触媒を乾燥させることを含む。30

図1は、触媒A (ランタンおよびコバルトで前ドーピングした担体)、B (セリウムおよびマグネシウムで前ドーピングした担体)、C (ネオジムおよびコバルトで前ドーピングした担体) およびD (前ドーピングしていない担体) に対する日数で表した一定期間にわたる40モル%酸素変換 ( $S_{40}$ ) での加速減衰試験における選択性の減衰を示す。

一般に、酸化エチレンを製造するためのエチレンと酸素との気相反応では、エチレンは、酸素と比較して少なくとも2倍量 (モルに対して) で存在するが、もっと多い場合がしばしばある。従って、変換は、酸化エチレンおよび酸素化された副生成物を生成するための反応において消費された酸素のモル%に従って計算する。酸素変換は反応温度に依存し、反応温度は、使用する触媒の活性の目安である。 $T_{40}$ の値は、反応器における40モル%の酸素変換時の温度を示し、 $T_{40}$ は  $^{\circ}\text{C}$  で表す。この温度は、どの触媒の場合も、酸素の変換が高いほど高い。選択性 (酸化エチレンに対する) は、変換されたエチレンの総モル量と比較した反応生成物における酸化エチレンのモル量を示す。本明細書では、選択性は  $S_{40}$  として示し、これは、40モル%の酸素変換における選択性を意味する。銀をベースとした酸化エチレン触媒の選択性は、使用時間にわたって減少し得る。従って、経済的および実際的観点から、触媒の初期の選択性のみでなく、選択性が減衰する速度も重要である。実際、触媒の減衰速度の低下におけるかなりの改善は、初期の選択性が高いことよりも経済的により魅力的であることを立証し得る。すなわち、触媒が選択性を失うときの速度は、個々の触媒の効率に影響を及ぼす主要因子であり、この減衰速度の低下は、出発物質である4050

るエチレンの浪費を最小にするという点でかなりの節約となり得る。

本発明に従って製造した触媒は、触媒的に有効な量の銀、促進する量のアルカリ金属、ならびに所望により促進する量のレニウムおよび／または硫黄、クロム、モルブデン、タンゲステンおよびそれらの混合物から選択される促進する量のレニウム共促進剤を多孔性の耐火性支持体に担持させて含み、該支持体は、希土類金属の促進する量の塩ならびにアルカリ土類金属、VIII族遷移金属およびそれらの混合物から成る群から選択される元素の促進する量の塩で前処理されている。

一般に、本発明に従って製造した触媒は、多孔性の耐火性支持体に、適切な溶媒に溶解した希土類化合物、複合体および／または塩ならびに少なくとも1種のアルカリ土類金属化合物、複合体および／または塩ならびにVIII族遷移金属化合物、複合体および／または塩を十分含浸させて、支持体上への付着を、触媒全体の好ましくは0.05～10重量%、より好ましくは0.05～2重量%の希土類、ならびに触媒全体の好ましくは0.01～5重量%、より好ましくは0.02～3重量%のアルカリ土類金属および／またはVIII族遷移金属とすることにより製造する。多孔性の耐火性支持体は、次いで焼成し、その後、適切な溶媒に溶解した銀イオンまたは化合物、複合体および／または塩を十分含浸させて、支持体上に触媒全体の重量に対して1～40、好ましくは1～25、より好ましくは5～20重量%の銀を付着させる。含浸させた支持体は、次いで溶液から分離し、付着した銀化合物を金属の銀に還元する。また、銀の付着の前、同時または後に、適切な溶媒に溶解したアルカリ金属の適切なイオンまたは化合物および／または塩を支持体に付着させる。所望により、銀および／またはアルカリ金属の付着の前、同時または後に、適切な溶媒に溶解した適するレニウムイオンもしくは化合物、複合体および／または塩、および／または適切な溶媒に溶解した硫黄、モリブデン、タンゲステン、リン、ホウ素および／またはクロムの適するイオンもしくは塩、複合体および／または化合物を支持体に付着させる。

これらの触媒で使用されるその最も広い意味での担体または支持体は、エチレン酸化供給、生成物および反応条件の存在下で比較的不活性であると考えられる通常の多数の多孔性耐火性触媒担体または支持体物質のいずれかであり得る。そのような通常の材料は当業者には公知であり、天然のものでも合成によるものでもよく、好ましくはマクロポーラス構造のもの、すなわち、表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下である構造のものである。特に適する支持体は、アルミナ組成物のもの、特にアルミナを含むものである。

アルミナ含有支持体の場合、好ましくは、B.E.T.法で測定した比表面積が0.03～10、好ましくは0.05～5、より好ましくは0.1～3 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、通常の水吸収法により測定した水孔体積が0.1～0.75 $\text{ml}/\text{g}$ （体積）のものである。比表面積を測定するためのB.E.T.法は、Brunauer, S., Emmet, P. Y. および Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309-16 (1938) に詳細に記載されている。

支持体は、好ましくは、固定床反応器での使用に適する大きさの粒状、大きな塊、小片、ペレット、環状、球状、水車型などの形にする。

本発明に従って製造した触媒は、可溶塩および／または化合物の形状の希土類促進剤、ならびに可溶塩および／または化合物の形状のアルカリ土類金属促進剤、および／または可溶塩および／または化合物の形状のVIII族遷移金属促進剤を支持体に付着させ、次いで、部分的に乾燥させるか、十分に熱処理を行って希土類塩およびアルカリ土類金属および／またはVIII族遷移金属塩を付着させ、どんな理論にも縛られるものではないが、触媒の表面上に陰イオン成分との複合体形成が推定される技術によって製造される。その後、アルカリ金属促進剤、あるならばレニウム促進剤、およびあるならばレニウム共促進剤を、銀および互いの付着の前、同時または後に、可溶塩および／または化合物の形状で触媒および／または支持体上に付着させる。アルカリ金属は、その工程の一工程で付着させてもよく、レニウムおよび／またはレニウム共促進剤がある場合は、別の工程または別のいくつかの工程で付着させてもよい。好ましい方法は、銀、アルカリ金属、レニウムおよびレニウム共促進剤を支持体上に同時に、すなわち一つの含浸工程で付着させる方法である。希土類促進剤ならびにアルカリ土類および／またはVIII族遷移金属促進剤は、しかし、他の全ての触媒成分の前に支持体に付着させなければならず、その支持体は次いで、希土類な

10

20

20

30

40

50

らびにアルカリ土類および／またはVIII族遷移金属促進剤を他の触媒成分の付着の前に支持体上に固定するのに十分な程度にまで焼成しなければならない。促進する量の希土類を促進する量のアルカリ土類金属および／またはVIII族遷移金属と組み合わせて触媒に前含浸または前ドーピングすると、選択性の安定性が改善された触媒が得られる。

希土類金属、アルカリ土類金属およびVIII族遷移金属は純粋な金属状態で存在するが、その形状での使用は適切でない。それらは、希土類金属のイオンまたは化合物、アルカリ土類金属のイオンまたは化合物、および／またはVIII族遷移金属のイオンまたは化合物として、含浸に適する溶媒に溶解して使用する。

触媒担体の前ドーピングに使用する促進する量の希土類、アルカリ土類金属およびVIII族遷移金属は、いくつかの变量、例えば、使用する担体の表面積および孔の構造および表面化学特性などに依存する。

本発明の範囲を限定するものではないが、希土類、アルカリ土類金属およびVIII族遷移金属は、金属としてよりもむしろ、酸化物もしくは酸素結合物質、または表面化合物または表面複合体の形状で触媒上に存在すると考えられる。便宜上、支持体に付着した、または触媒上に存在する量は金属として表す。特に、希土類金属、アルカリ土類金属およびVIII族遷移金属化合物は、恐らく、支持体のアルミニウムおよび／または触媒の銀との混合表面酸化物または二重表面酸化物または複合表面酸化物の形状であり、多分、反応混合物に含まれる、または反応混合物から生成する物質、例えば塩化物もしくは炭酸塩など、または含浸溶液からの残留物質と結合していると考えられる。

本明細書で使用する「希土類金属」および「希土類」および「ランタニド」は、元素周期表の原子番号57(ランタン)～71(ルテチウム)の希土類金属または元素、すなわち、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウムを意味する。

好ましい態様では、希土類金属は、ランタン、セリウム、ネオジム、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウムおよびそれらの混合物から成る群から選択され、ランタン、セリウム、ネオジム、ガドリニウム、イッテルビウムおよびそれらの混合物が特に好ましい。

好ましい態様では、アルカリ土類金属は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびそれらの混合物から成る群から選択され、マグネシウム、カルシウムこれらの混合物が特に好ましい。

好ましい態様では、VIII族遷移金属は、コバルト、鉄、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよびそれらの混合物から成る群から選択される。

促進する量のアルカリ金属またはアルカリ金属の混合物は、希土類金属の促進する量の塩ならびにアルカリ土類金属、VIII族遷移金属およびそれらの混合物から成る群から選択される元素の塩で前処理した多孔性支持体上に、適切な溶液を使用して含浸させることにより付着させる。担体は、銀イオンもしくは塩、複合体および／または化合物の含浸が生じる前、生じている間または生じた後に、アルカリ金属促進剤イオン、塩および／または化合物の溶液を含浸させる。アルカリ金属促進剤は、金属の銀への還元が生じた後に担体に付着させてもよい。

担体に付着させる、または触媒上に存在するアルカリ金属促進剤の量は、一般に、触媒全体の重量の10～3000、好ましくは15～2000、より好ましくは20～1500、最も好ましくは50～1000ppmである。

アルカリ金属促進剤は、極めて活性な遊離アルカリ金属としてよりもむしろ、陽イオン(イオン)または化合物または複合体または表面化合物または表面複合体の形状で触媒上に存在する。

アルカリ金属化合物は酸化化合物であり、特に、支持体のアルミニウムおよび／または触媒の銀との混合表面酸化物または二重表面酸化物または複合表面酸化物の形状で、多分、反応混合物に含まれる、または反応混合物から生成する物質、例えば塩化物または炭酸塩または含浸溶液からの残留物質と結合していると考えられる。

10

20

30

40

50

好ましい態様では、アルカリ金属の少なくとも大半(50%より多く)が、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびそれらの混合物から成る群から選択される高次アルカリ金属を含む。

特に好ましいアルカリ金属促進剤は、セシウム+好ましくはナトリウム、リチウムおよびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の別のアルカリ金属(リチウムが好ましい)である。

一態様では、前処理または前ドーピングした担体に、レニウムイオン、塩、化合物および/または複合体も含浸させる。これは、アルカリ金属促進剤を添加すると同時に、または前に、または後に；あるいは銀の添加と同時に、または前に、または後に；あるいはレニウム共促進剤がある場合はその添加と同時に、または前に、または後に行うことができる。好ましくは、レニウム(存在する場合)、アルカリ金属、レニウム共促進剤(存在する場合)および銀は同じ含浸溶液にあるが、異なる溶液に存在する場合も適する触媒が得られると考えられる。レニウム促進剤を使用する場合、担体または触媒上に付着または存在するレニウムの好ましい量は、金属として計算すると、触媒全体の0.1~10、より好ましくは0.2~5μモル/g、あるいは、言い換えると、触媒全体の重量の19~1860、好ましくは37~930ppmの範囲である。

便宜上、触媒に存在するレニウムの量は、存在する形状に関係なく、金属として表す。

本発明触媒の製造での使用に適するレニウム化合物は、適切な溶媒で可溶化され得るレニウム化合物である。好ましくは、溶媒は水を含有する。より好ましくは、溶媒は、銀およびアルカリ金属促進剤の付着に使用したものと同じ溶媒である。適するレニウム化合物の例としては、ハロゲン化レニウム、オキシハロゲン化レニウム、レニウム酸塩、過レニウム酸塩、レニウムの酸化物および酸などのレニウム塩が挙げられる。含浸溶液での使用に好ましい化合物は、過レニウム酸塩、好ましくは過レニウム酸アンモニウムである。しかし、アルカリ金属の過レニウム酸塩、アルカリ土類金属の過レニウム酸塩、過レニウム酸銀、他の過レニウム酸塩および七酸化レニウムも適切に使用できる。

本発明の好ましい態様では、触媒上に存在するレニウムは、水で抽出可能な形状で存在する。

米国特許No.4,766,105は、レニウム共促進剤をアルカリ金属/レニウムをドーピングした担持銀触媒に添加すると、初期の選択性が改善されることを開示している。適する触媒は、レニウムもレニウム共促進剤も存在させないで製造できるが、触媒がレニウムを含む場合は、レニウム共促進剤も含むのが好ましい。共促進剤を使用する場合、硫黄、モリブデン、タングステン、クロム、リン、ホウ素およびそれらの混合物から成る群から選択される。本発明の好ましい態様では、共促進剤をオキシ陰イオン形で触媒に適用する。

好ましくは、硫酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、クロム酸塩、リン酸塩およびホウ酸塩である。陰イオンは、種々の対イオンとともに供給できる。好ましくは、アンモニウム、アルカリ金属、混合アルカリ金属および水素(すなわち、酸の形)である。陰イオンは、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物ならびに金属のハロゲン化物、オキシハロゲン化物、ヒドロキシハロゲン化物、水酸化物、スルフィドなどの他の物質などの陰イオン性でない種々の物質の反応溶解によって作ることができる。

支持体または触媒に存在する、または付着させる共促進剤化合物の好ましい量は、元素として表すと、触媒全体の1gにつき0.1~10、好ましくは0.2~5μモルの範囲である。

便宜上、触媒に存在する共促進剤の量は、存在する形状に関係なく、元素として表す。

一般に、担体は、水性または非水性溶液に溶解した希土類塩、希土類化合物もしくは希土類複合体およびアルカリ土類金属および/またはVIII族遷移金属塩、化合物もしくは複合体と接触させ、焼成した後、水性溶液に溶解した銀塩、銀化合物または銀複合体と接触させて、担体に該水溶液を含浸させ、その後、含浸させた担体を例えば遠心分離または濾過によって水溶液から分離した後、脱水乾燥させる。アルカリ金属促進剤、レニウム促進剤(ある場合)およびレニウム共促進剤(ある場合)などの他のドーパントは、所望ならば、銀含有含浸溶液に添加可能であると理解される。こうして得られた含浸担体は加熱して

10

20

30

40

50

、その銀を金属の銀に還元する。銀の塩、化合物または複合体を金属の銀に還元し、担体の表面（外表面および孔の表面の両方）に結合した微粉末の銀の層を形成するのに十分な時間、50～600 の温度に加熱するのが都合良い。空気または他の酸化気体、還元気体、不活性気体またはそれらの混合物が、この加熱工程中、担体上に導入され得る。

本明細書で使用される「焼成した」とは、揮発性液体を蒸発させ、希土類およびアルカリ土類金属および／またはVIII族遷移金属の少なくとも一部を支持体に化学的に結合させるのに十分な温度で熱処理することを意味する。焼成温度は、典型的には、150～1500 、好みしくは200～1500 の範囲である。

銀含有触媒の製造法の一つは、米国特許No.3,702,259に見ることができる。より高次のアルカリ金属促進剤をさらに含む銀含有触媒の他の製造法は、米国特許No.4,010,115、米国特許No.4,356,312、米国特許No.3,962,136および米国特許No.4,012,425に見いだされる。より高次のアルカリ金属およびレニウム促進剤を含む銀含有触媒の製造法は、米国特許No.4,761,394に見られ、より高次のアルカリ金属およびレニウム促進剤ならびにレニウム共促進剤を含む銀含有触媒の製造法は、米国特許No.4,766,105に見いだされる。

本発明に係る銀触媒は、エチレンの分子状酸素による酸化工チレンへの直接酸化において、酸化工チレン生産に対する選択性の安定性が改善されていることが分かった。本発明に係る銀触媒の存在下でそのような酸化反応を行うための条件は、公知技術においてすでに記載されているものを広く含む。これには、例えば、適する温度、圧力、滞留時間、希釈物質（窒素、二酸化炭素、蒸気、アルゴン、メタンまたは他の飽和炭化水素など）、触媒作用を制御するための調節剤、例えば1,2-ジクロロエタン、塩化ビニル、塩化エチルまたは塩素化ポリフェニル化合物の存在、酸化工チレンの収量を上げるための種々の反応器での回収操作の使用または連続変換の適用の適切性、および酸化工チレンの製造方法において選択され得る他の特殊条件が当てはまる。圧力は、大気圧～約3500KPaの範囲が一般に使用される。しかし、それより高い圧力は排除されない。反応物として使用する分子状酸素は、通常の源から得ることができる。適する酸素の充填は、本質的にまたは比較的純粋な酸素、酸素が主で1種以上の希釀剤（窒素およびアルゴンなど）を少量含む濃縮酸素蒸気、または空気などの別の酸素含有蒸気で構成され得る。従って、本発明に係る触媒の酸化工チレン反応における使用は、有効であることが公知である特定の条件の使用に決して限定されるものではないことは明らかである。下記表に、説明のみの目的で、現在の市販の酸化工チレン反応器装置にしばしば使用される条件の範囲を示す。

10

20

30

## 表

* G H S V	1500～10,000	
入口圧力	1200～3000 kPa	
入口の供給		
エチレン	1～40%	10
O <sub>2</sub>	3～12%	
エタン	0～3%	
アルゴンおよび／またはメタン	残り	
および／または窒素希釈剤		
クロロ炭化水素調節剤	全体の 0.3～50 ppmv	
冷却温度	180～315°C	20
触媒温度	180～325°C	
O <sub>2</sub> 変換レベル	10～60%	
E O 生産（仕事率）	32～400kg EO/m <sup>3</sup> 触媒	
	／時間	

30

\* 標準温度および圧力で 1 体積単位の充填触媒に通す 1 時間当

### たりの気体の体積単位

本発明に係る銀触媒の好ましい適用では、酸素含有気体を本発明の触媒の存在下、180～330、好ましくは200～325 の範囲の温度でエチレンと接触させる場合に酸化エチレンが製造される。

本発明の触媒は、好ましくは、エチレンを酸化エチレンに変換するために使用されるが、米国特許No.4,897,498で広く定義されているようなアリル水素を含まない他のオレフィンのエポキシ化にも使用できる。そのようなオレフィンの例は、ブタジエン、t - プチルエチレン、ビニルフラン、メチルビニルケトン、N - ビニルピロリドンなどである。この方法の実施での使用に好ましいオレフィンは、本発明では、すぐに入手でき、比較的低価格であり、エポキシド反応物質に対して可能な用途範囲が広いことから、ブタジエンである。米国特許No.5,081,096 (1992年1月14日発行) は、銀をベースとしたアルカリ金属促進担持触媒を開示しており、該触媒は、プロ触媒に銀化合物を含浸させた後、350 を超えない温度で水素含有気体により処理することによりブタジエンのエポキシ化に適合させる。同じことが、本発明に係る触媒によって行われ得る。

そのプロセスは、酸化したいオレフィンを分子状酸素および有機ハライドと酸化条件下、すなわち、オレフィンと酸素とのモル比が0.01～20の範囲になるのに十分な量の酸素含有

40

50

気体の存在下、かつ、0.1~1000ppm(全供給体積に対して)の有機ハライドの存在下で接触させることにより行われる。本発明の実施で使用するのに好ましい量の有機ハライドは、1~100ppm(全供給体積に対して)の範囲である。

そのプロセスは、バッチまたは連続様式で行うことができる。本発明では、連続反応が好ましい。なぜならば、この方法により、反応器の高いスループットおよび高純度の生成物が得られるからである。反応物の高いスループットを必要としない場合、例えば液相反応の場合は、バッチ様式の使用で十分である。

銀触媒(促進剤でさらに処理する前または処理した後)は、アリル水素を含まないオレフィンの酸化に使用する前に、所望により、約350で約4時間、酸素含有大気(空気または酸素補充ヘリウム)で焼成する。焼成の後、銀触媒は、典型的には、ヘリウムまたは窒素などの不活性担体において、最初に2~5%の水素を含む大気中、300~350の範囲の温度で活性化処理にかける。活性化大気の水素含量は、活性化温度が350を超えないよう速度を調節すると徐々に増加して、最終的には20~25%の水素濃度になる。その温度を約20~25%の範囲の水素濃度で約1時間維持すると、触媒はいつでも使用できる。

本発明を下記実施例によって説明する。

#### 実施例

パートA:触媒の製造で使用するためのシュウ酸銀/エチレンジアミン溶液ストックの調製:

1) 415gの試薬等級の水酸化ナトリウムを2340mlの脱イオン水に溶解する。温度を50に調整する。

2) 1699gの「Spectropure」(高純度)硝酸銀を2100mlの脱イオン水に溶解する。温度を50に調整する。

3) 50の温度を維持しながら、水酸化ナトリウム溶液を硝酸銀溶液に攪拌しながらゆっくり添加する。添加完了後15分間攪拌した後、温度を40に下げる。

4) きれいなフィルター棒を挿入し、工程(3)で生じた沈殿からできるだけ多くの水を回収して、ナトリウムおよび硝酸塩イオンを除去する。除去した水の電導度を測定し、フィルター棒によって除去したのと同じくらいの量の新鮮な脱イオン水を戻し入れる。40で15分間攪拌する。この工程を、除去した水の電導度が90 $\mu$ mho/cm未満になるまで繰り返す。次いで、1500mlの脱イオン水を添加する。

5) 630gの高純度のシュウ酸二水和物を約100gずつ添加する。温度を40で保持し、攪拌して完全に混合する。最後のシュウ酸二水和物はゆっくり添加し、pHをモニターしてpHが7.8以下にならないようにする。

6) きれいなフィルター棒を使用してできるだけ多くの水を混合物から除去し、かなり濃縮した銀含有スラリーを形成する。シュウ酸銀スラリーを30に冷却する。

7) 699gの92重量%のエチレンジアミン(8%の脱イオン水)を添加する。温度は、添加中は30を超えないようにする。上記手順により、約27~33重量%の銀を含む溶液が得られる。

パートB:触媒の前ドーピング法:

触媒Aの場合、担体の全重量に対して0.54重量%のラントンイオンおよび担体の全重量に対して0.23重量%のコバルトイオンを付着させるために、次の溶液を作った。すなわち、150gの水を9.5gの酢酸で酸性にした。5.0gの $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および8.69gの $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を攪拌しながら溶解し、次いで9.0gのモノエタノールアミンを溶解した。こうして調製した溶液の体積を調整し、全体積を200mlとした。次いで、200gの触媒担体I(98.8重量%のアルミナ、B.E.T.表面積 $0.48\text{m}^2/\text{g}$ 、水孔体積 $0.465\text{ml/g}$ )を3.33~6.66kPaで3分間、真空含浸させる。この時間の終わりに、真空を緩め、過剰の溶液を担体からデカンテーションする。次いで、担体を270で10分間、8500l/時の空気流中で連続的に振り動かすことにより乾燥させる。この乾燥工程の後、空气中での焼成を、500の温度で2時間、次いで1050の温度で4時間行う。

触媒Bの場合、担体の全重量に対して0.27重量%のセリウムイオンおよび担体の全重量に対して0.047重量%のマグネシウムイオンを付着させるために、次の溶液を作る。すなわ

10

20

30

40

50

ち、2.56gのMg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、5.48gの(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>および10.5gの酢酸を150mlの水に溶解し、次いで、10.0gのモノエタノールアミンを添加した。こうして調製した溶液の体積を調整して、全体積を200mlとした。250gの触媒担体Iを次いで、上記したように真空乾燥し、焼成する。

触媒Cの場合、担体の全重量に対して0.583重量%のネオジムイオンおよび担体の全重量に対して0.24重量%のコバルトイオンを付着させるために、次の溶液を作る。すなわち、7.5gのCo(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>Oおよび10.18gのNd(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>Oを250mlの水に溶解し、次いで、14.25gの酢酸および13.5gのモノエタノールアミンを添加した。こうして調製した溶液の体積を調整して、全体の体積を300mlにした。400gの触媒担体Iを次いで真空含浸させ、270℃で10分間、空気流乾燥する。この乾燥工程の後、上記したように焼成する。

触媒Dの場合、触媒担体Iの前ドーピングは行わなかった。

パートC：含浸触媒の調製：

触媒A（ランタンおよびコバルトで前ドーピング）：

含浸触媒Aの調製の場合、10mlのフラスコに0.124gのNH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>および約3gの脱イオン水を添加し、その混合物を攪拌しながら溶解させる。0.059gのLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oを秤量皿で1mlの水に溶解し、次いで、過レニウム酸塩溶液に添加する。0.255gのLiNO<sub>3</sub>を2mlの水に溶解し、過レニウム酸塩溶液に添加する。過レニウム酸塩/硫酸リチウム/硝酸リチウム溶液を攪拌し、溶解が完全であることを確認する。このドーパント溶液を次いで、137gの上記で調製した銀溶液（比重=1.575g/ml）に添加し、得られた溶液を水で希釈して全重量を153gにする。この溶液の3分の1を触媒の調製に使用する。45.5重量%のセシウムを含む0.0998gのCsOHストック溶液を51gのシュウ酸銀/ドーパント溶液に添加して、最終の含浸溶液を調製する。

次いで、こうして調製した最終の含浸溶液を使用して、セシウムを前ドーピングした担体に下記に説明する方法で含浸させる。

触媒Aに対して上記した、セシウムを前ドーピングした担体の約30gを室温で3分間、3.33kPa下におく。次いで、約50gのドーピングした含浸溶液を導入して担体を浸し、さらに3分間、3.33kPaで真空を保持する。この時間の終わりに真空を緩め、過剰の含浸溶液を、500rpmで2分間遠心分離することにより、担体から除去する。次いで、含浸した担体は、250~270℃で5~6分間、約19~32cm<sup>2</sup>の断面積を横切る8500l/hの空気流中で連続的に振り動かすことにより硬化させる。ランタンおよびコバルトを前ドーピングした硬化触媒（触媒A）は、その後、いつでも試験できる。

触媒B（セリウムおよびマグネシウムで前ドーピング）：

触媒Bは、触媒Aと同様に調製したが、触媒担体の前ドーピングは、ランタンおよびコバルトの代わりにセリウムおよびマグネシウムで行い、セシウムの量は、0.1116gの45.5%水酸化セシウム溶液にした。

触媒C（ネオジムおよびコバルトで前ドーピング）：

触媒Cは、触媒Aと同様に調製したが、触媒担体の前ドーピングは、ランタンおよびコバルトの代わりにネオジムおよびコバルトで行い、セシウムの量は、0.1265gの45.5%水酸化セシウム溶液にした。

触媒D（前ドーパントなし）：

触媒Dは、触媒Aと同様に調製したが、触媒担体の前ドーピングは行わず、セシウムの量は、0.0952gの45.5%水酸化セシウム溶液にした。

触媒A、B、CおよびDに対して上記した手順により、この担体上に触媒が得られる。該触媒は、約13.2~14.5重量%のAgを含み、ドーパントレベルがだいたい下記の通りであり（触媒の全重量に対するppm、すなわちppmw、および触媒の全重量に対する重量%、すなわち%wtで表す）、一定の銀に対するセシウムならびにレニウム（ある場合）および硫黄レベル、ならびに下記に記載する試験条件下での初期の選択性に関する維持がほぼ最適である。

	希土類前ドーピント % wt.	VIII族前ドーピント % wt.	C s, ppmw	R e, ppmw	S, ppmw
触媒A	0.54(La)	0.23(Co)	470	280	48
触媒B	0.27(Ce)	0.047(Mg)	504	280	48
触媒C	0.583(Nd)	0.24(Co)	448	280	48
触媒D	なし	なし	430	280	48

## パートD：標準マイクロ反応器触媒試験条件／手順

触媒A、B、CおよびDの場合：

3~5gの粉碎した触媒（14~20メッシュ、すなわち、1.41~0.84mm）を直径1/4インチのステンレス鋼のU-型チューブに充填する。そのU型チューブを溶融金属浴（熱媒体）に浸し、両端を気体流系に接続する。使用する触媒の重量および入口の気体流速を調整して、気体の1時間当たりの空間速度を3300ml気体/ml触媒/時とする。入口の気体圧は1500kPaである。

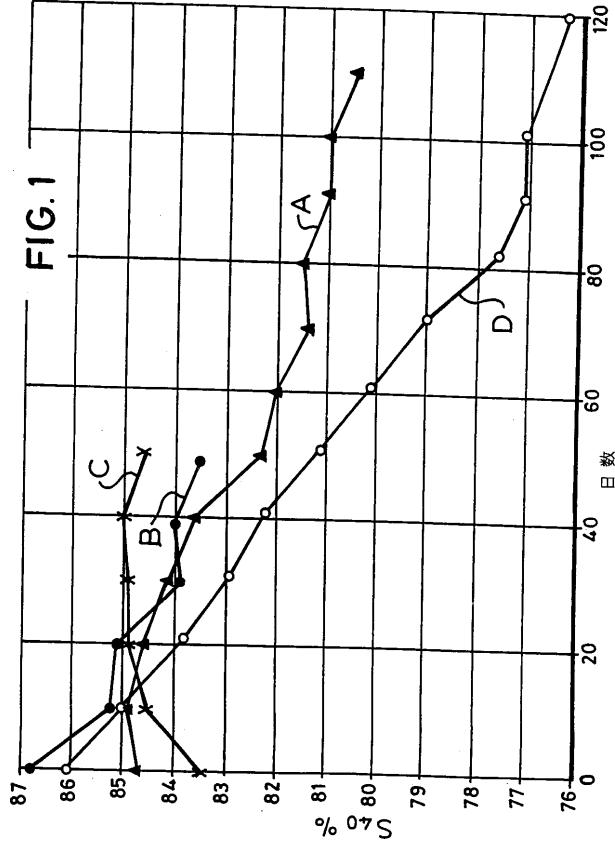
試験の全工程（開始を含む）の間に触媒床を通過した（運転中に1回）気体混合物は、30%のエチレン、8.5%の酸素、5%の二酸化炭素、54.5%の窒素および2.0~6.0ppmvの塩化カルから成る。

反応器（熱媒体）の最初の温度は225である。その温度を、10/時の速度で225から245に上げていき、酸素の変換レベルが40%の一定になるように調整する。この変換レベルでの性能データは通常、触媒が合わせて少なくとも1~2日間作用したときに得られる。所与の触媒の選択性および活性の測定値は、供給気体の組成物、気体流速、ならびに供給および生成気体の組成物を測定するために使用される分析装置の検定におけるわずかな相違により、試験ごとにわずかに変わり得る。異なる時間に試験した触媒の性能の比較を意味のあるものにするために、本実施例に記載した触媒は全て、参照触媒と同時に試験した。本実施例で報告した全ての性能データは、参照触媒の初期の平均性能に対して補正してある（ $S_{40} = 81.0\%$ ； $T_{40} = 230$ ）。

40%変換での選択性に対する初期性能を得た後、触媒を加速老化条件にかける。その酸素変換は、どちらが最初に生じるとしても、85%または285でもたらされる。温度が一度285に達すると、温度はそれ以上上昇させないで、触媒を285で老化させる。10日間毎日、その温度を低下させて、40%の酸素変換に対するデータを集める。結果は図1に示す。

上記したように、選択性の減衰は、触媒を選択する場合、経済性において非常に重要であり、この減衰速度を緩めることは、コスト面でかなりの節約となり得る。図1に示されるように、前ドーピングされる希土類およびVIII族遷移金属担体を使用して製造される触媒（触媒AおよびC）ならびに前ドーピングされる希土類およびアルカリ土類金属担体を使用して製造される触媒（触媒B）は、前ドーピングされる希土類およびVIII族遷移金属担体を使用しないで製造した触媒（触媒D）よりも減衰が急速でなく、かなり有利である。

【図 1】



---

フロントページの続き

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開平07-008798 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 37/36

C07D301/00