(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2014-516767
(P2014-516767A)
(43)公表日　平成26年7月17日(2014.7.17)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B01J 37/02	***(2006.01)***	B01J	37/02	101D	4C048
B01J 27/055	***(2006.01)***	B01J	27/055	Z	4G169
B01J 37/08	***(2006.01)***	B01J	37/08		4H039
B01J 35/10	***(2006.01)***	B01J	35/10	301G	
C07D 301/10	***(2006.01)***	B01J	35/10	301J	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 31 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-504441 (P2014-504441)
(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9日 (2013.12.9)
(86)国際出願番号　PCT/IB2012/051836
(87)国際公開番号　WO2012/140616
(87)国際公開日　平成24年10月18日 (2012.10.18)
(31)優先権主張番号　11162378.1
(32)優先日　平成23年4月14日 (2011.4.14)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　508020155
ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ　ＳＥ
ドイツ連邦共和国　ルートヴィヒスハーフェン　（番地なし）
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤　聡明
(72)発明者　ローゼンダール，トビアス
ドイツ、６８２５９　マンハイム、エルンスト　トローム　シュトラーセ　４９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エチレンオキシド製造用の亜鉛含有触媒

(57)【要約】
支持体に担持された銀と亜鉛を有する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）支持体を提供し、
（ｉｉ）（ｉ）の支持体を、少なくとも一種の亜鉛化合物を含む少なくとも一種の混合物Ｇ１と接触させて、この支持体に亜鉛を、（ｉ）の支持体の総質量に対して元素として計算して１０ｐｐｍ～１５００ｐｐｍの量で塗布し、
（ｉｉｉ）（ｉｉ）で得られた支持体を乾燥及び／又は焼成させ、
（ｉｖ）この乾燥及び／又は焼成後の支持体を少なくとも一種の、少なくとも一種の銀化合物を含む混合物Ｇ２に接触させて、この支持体に銀を塗布することからなる方法。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
支持体に担持された銀と亜鉛を有する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）支持体を用意する工程、
（ｉｉ）（ｉ）の支持体を、少なくとも一種の亜鉛化合物を含む少なくとも一種の混合物Ｇ１と接触させて、この支持体に亜鉛を、（ｉ）の支持体の総質量に対して元素として計算して１０ｐｐｍ～１５００ｐｐｍの量で塗布する工程、
（ｉｉｉ）（ｉｉ）で得られた支持体を乾燥及び／又は焼成させる工程、
（ｉｖ）この乾燥及び／又は焼成後の支持体を、少なくとも一種の銀化合物を含む少なくとも一種の混合物Ｇ２に接触させて、この支持体に銀を塗布するする工程、を含む方法。
【請求項２】
上記触媒が、促進剤として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５０ｐｐｍ～１０００ｐｐｍの量で含む請求項１に記載の方法。
【請求項３】
工程（ｉｖ）でレニウムが、さらに少なくとも一種のレニウム化合物を含む混合物Ｇ２での含浸により、（ｉｉｉ）の乾燥及び／又は焼成された支持体に塗布される請求項２に記載の方法。
【請求項４】
上記支持体がアルミナ支持体、好ましくはα－アルミナ支持体である請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
上記支持体のＤＩＮ－ＩＳＯ９２７７により求めたＢＥＴ表面積が０．５～１．５m^2／ｇの範囲である請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
上記支持体が二峰性気孔分布をとる、好ましくはＤＩＮ６６１３３に準じてＨｇポロシメトリーにより求めた気孔径が０．１～１０μｍの範囲にある気孔と気孔径が１５～１００μｍの範囲にある気孔とを少なくとも含む二峰性気孔分布をとる請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
混合物Ｇ１が酢酸亜鉛とエチレンジアミンを含む請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
亜鉛が、（ｉ）の支持体の総質量に対して元素として計算して５０～１２５０ｐｐｍの量で、（ｉｉ）で支持体に塗布される請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
（ｉ）で用意される支持体が、さらに（ｉ）の支持体の総質量に対して元素として計算して１～１０００ｐｐｍの亜鉛と１～１００００ｐｐｍのジルコニウムを含む請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
上記触媒がさらに、元素周期律表のＩＡ族、ＶＩＢ族、ＶＩＩＢ族及びＶＩＡ族の元素から選ばれる、好ましくはタングステン、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他の促進剤を含み、工程（ｉｖ）で、該少なくとも一種の促進剤が、好ましくは、さらに上記少なくとも一種の促進剤を含む混合物Ｇ２での含浸により、（ｉｉｉ）の乾燥及び／又は焼成された支持体に塗布される請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
上記触媒が銀を、触媒の総質量に対して元素として計算して５～３５質量％の量で含む請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１２】
さらに、
（ｖ）（ｉｖ）で得られた支持体を乾燥及び／又は焼成することからなる請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
支持体上に少なくとも銀と亜鉛を含むエチレンオキシド製造用触媒であって、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法により得られるまたは得られた触媒。
【請求項１４】
請求項１３に記載の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。
【請求項１５】
請求項１３に記載の触媒の、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の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、支持体に担持された銀と亜鉛を有するエチレンオキシド製造用触媒の製造方法と、この方法で製造可能であるか製造された触媒に関する。また本発明は、このような触媒の存在下でエチレンを酸化させ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。
【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。担持アルミナ触媒、即ち適当な方法でアルミナ支持体上に触媒活性をもつ金属銀を担持させたものが通常使用される。アルミナ支持体材料として、基本的にはいろいろな多孔体を使用でき、例えば活性炭やチタニア、ジルコニア、シリカ、アルミナまたはセラミック調合物、またはこれらの材料の混合物を使用することができる。特に好ましいアルミナ支持体は、α－アルミナ系のものである。エチレンの直接酸化の例として、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－Ｃ２－２５６０６８４またはＤＥ－Ａ－２７５３３５９があげられる。
【０００３】
エチレンのエチレンオキシドへの酸化における触媒の活性及び／又は選択性を上げるために、活性物質の銀に加えて促進剤もこのアルミナ支持体に塗布される。促進剤の例は、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物である。いくつかの文書には、タングステンやモリブデンなどの遷移金属の利用が述べられている。触媒の活性及び／又は選択性に影響を及ぼす特に好ましい促進剤はレニウムである。レニウム及び／又は他の遷移金属促進剤とアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を含む触媒が、その高い選択性のため工業的に使用されている。本発明の目的では、この「選択性」は
反応してエチレンオキシドを与えるエチレンのモル比（％）である。活性は、温度や圧力、ガス量、触媒量など他の条件が一定の場合の反応器出口でのエチレンオキシドの濃度で評価される。反応器出口の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。特定のアルキレンオキシド濃度を達成するのに必要な温度が低いほど、活性が高い。
【０００４】
高い選択性を達成し、非常に優れた性能をもつ触媒を得るためには、アルカリ金属の組み合わせと支持体の組成を、相互に正確にマッチさせる必要がある。
【０００５】
したがって、例えばＵＳ４，４１０，４５３には、亜鉛含有支持体に担持された銀から

なる触媒であって、この支持体の製造にあたり亜鉛が酸化亜鉛化合物の形で支持体添加物として用いられているものが記載されている。ここでは、支持体の総質量に対して酸化物として計算して４～３０質量％の亜鉛の支持体原料への添加が開示されている。この添加の結果、使用焼成条件下で亜鉛スピネルが形成される。この触媒は、レニウムも他の促進剤も含まない。このようにして形成された触媒は、６０～７０％の範囲の選択性を示す。

【０００６】

同様に、ＵＳ４，００７，１３５には、支持体に銀が担持された触媒で、この支持体には銀とともに金属促進剤（亜鉛を含む）が塗布されているものが記述されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【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－Ｃ２－２５６０６８４
【特許文献１１】ＤＥ－Ａ－２７５３３５９
【特許文献１２】ＵＳ４，４１０，４５３
【特許文献１３】ＵＳ４，００７，１３５

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

このような先行技術から出発して、本発明の目的は、エチレンのエポキシ化のための新規の触媒の製造方法と、この方法で製造される優れた活性及び／又は選択性をもつ新規の触媒を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明によれば、本目的は、支持体に担持された銀と亜鉛を有する触媒の製造方法とこの方法で製造可能であるか製造された触媒であって、少なくとも

（ｉ）支持体を提供し、

（ｉｉ）（ｉ）の支持体を、少なくとも一種の亜鉛化合物を含む少なくとも一種の混合物Ｇ１と接触させての、支持体に亜鉛を、（ｉ）の支持体の総質量に対して元素として計算して１０ｐｐｍ～１５００ｐｐｍの量で塗布し、

（ｉｉｉ）（ｉｉ）で得られた支持体を乾燥及び／又は焼成させ、

（ｉｖ）この乾燥及び／又は焼成後の支持体を少なくとも一種の、少なくとも一種の銀化合物を含む混合物Ｇ２に接触させて、この支持体に銀を塗布することからなるものにより達成される。

【００１０】

また、本発明は、エチレンオキシド製造用触媒そのものであって、この触媒が支持体とこの支持体上に担持された銀と亜鉛を、いずれも支持体の総質量に対して元素として計算して１０ｐｐｍ～１５００ｐｐｍの量で含むものについて述べる。

【００１１】

驚くべきことに、支持体上に１０ｐｐｍ～１５００ｐｐｍの亜鉛が塗布された亜鉛含有触媒であって、支持体に亜鉛が銀とともに塗布されず、別の剥離工程（特に、前の工程で）塗布されているものが、優れた性能を示すことが明らかとなった。特に、これらの触媒

は、エチレンオキシドの製造において優れた初期選択性及び／又は選択性を示す。本発明の目的では、「初期選択性」は、運転の最初の８０時間にエチレンオキシドに変換されるエチレンのモル比（％）である。

【００１２】

工程（ｉ）

本発明の方法の工程（ｉ）で提供される支持体に適当な材料の例は、アルミナやシリカ、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。

【００１３】

したがって、ある好ましい実施様態においては、本発明は、上記方法またはこの方法で製造可能であるか製造された触媒であって、その支持体がアルミナ支持体であるものを提供する。また、本発明はまた、上記触媒であって、その支持体がアルミナ支持体であるものを提供する。

【００１４】

本明細書で用いられる「アルミナ」は、α－アルミナ、γ－アルミナまたはθ－アルミナなど可能なすべての構造を含む。ある好ましい実施様態においては、この支持体がα－アルミナ支持体である。

【００１５】

他の好ましい実施様態においては、このα－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％である。例えば、このα－アルミナの純度は少なくとも９８％であり、少なくとも９８．５％または少なくとも９９％である。

【００１６】

したがって、「α－アルミナ」は、他の成分を含むアルミナをも含み、特にジルコニウムとアルカリ金属、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、これらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる成分を含むα－アルミナを含む。

【００１７】

このα－アルミナは、これらの成分を適当ないずれかの形で、例えば元素としてあるいは一種以上の化合物として含んでいる。このα－アルミナが一種以上の成分をある化合物の形で含む場合、これを、例えば酸化物または複合酸化物の形で含んでいる。

【００１８】

他の成分の量について、他の成分の総量は、好ましくは支持体の総質量に対してアルミニウムと酸素以外の元素の合計として２５質量％未満の範囲であり、より好ましくは２０質量％未満、より好ましくは１５質量％未満、より好ましくは１０質量％未満である。

【００１９】

この支持体が、例えばケイ素を含む場合、その含有量は、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５０～１００００ｐｐｍの範囲の量であり、より好ましくは１００～５０００ｐｐｍの量、より好ましくは１０００～２８００ｐｐｍの量である。

【００２０】

本発明の特に好ましい実施様態では、この支持体がα－アルミナ支持体であって、そのα－アルミナの純度が、少なくとも８５％であり、ケイ素を５０～１００００ｐｐｍの範囲の量で、より好ましくは１００～５０００ｐｐｍの量で、より好ましくは１０００～２８００ｐｐｍの量で含む。

【００２１】

この支持体が、例えばアルカリ金属を含む場合、その含有量は、支持体の総質量に対して元素として計算して２５００ｐｐｍ以下の範囲の総量であり、より好ましくは１０～１５００ｐｐｍの総量で、より好ましくは５０～１０００ｐｐｍの総量である。

【００２２】

ある好ましい実施様態においては、この支持体は、少なくとも一種のアルカリ金属を、特にナトリウム及び／又はカリウムを含む。

【００２３】
したがって、本発明はまた、上記方法とこの方法で製造可能であるか製造された触媒であって、その支持体が少なくとも一種のアルカリ金属を、特にナトリウム及び／又はカリウムを含むものを提供する。また、本発明はまた、その支持体が少なくとも一種のアルカリ金属を、特にナトリウム及び／又はカリウムを含むものを提供する。
【００２４】
この支持体がナトリウムを含む場合、その含有量は、支持体の総質量に対して元素として計算して１０～１５００ｐｐｍの範囲の量であり、より好ましくは１０～１０００ｐｐｍの量、より好ましくは１０～８００ｐｐｍの量、より好ましくは１０～５００ｐｐｍの量である。なお、すべての上記アルカリ金属の総量は１０～２５００ｐｐｍの範囲であることが好ましい。
【００２５】
この支持体がカリウムを含む場合、その含有量は、支持体の総質量に対して元素として計算して１０００以下の量であり、より好ましくは５００以下の量、より好ましくは２００以下の量で、例えば１０～２００ｐｐｍの範囲である。なお、すべての上記アルカリ金属の総量は、上述のように１０～２５００ｐｐｍの範囲であることが好ましい。
【００２６】
本発明のある好ましい実施様態では、この支持体は、ナトリウムを１０～１５００ｐｐｍの量で含み、カリウムを１０００ｐｐｍ以下の量で含む。
【００２７】
他の実施様態においては、この支持体が少なくとも一種のアルカリ土類金属を含む。この支持体が少なくとも一種のアルカリ土類金属を含む場合、その支持体は、さらに少なくとも一種の上述のアルカリ金属を含むことが好ましい。
【００２８】
この支持体が少なくとも一種のアルカリ土類金属を含む場合、そのアルカリ土類金属類の総量は、支持体の総質量に対して元素として計算して５００ｐｐｍ以下の範囲であり、例えば１～２５００ｐｐｍの範囲で、より好ましくは１０～１２００ｐｐｍの量で、より好ましくは１００～８００ｐｐｍの量である。本明細書中の「アルカリ土類金属の総量」は、必要なら支持体中に含まれているアルカリ土類金属の、支持体の総質量に対して元素として計算した合計である。
【００２９】
本発明のある実施様態では、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。
【００３０】
この支持体が、例えばカルシウムを含む場合、その含量は、支持体の総質量に対して元素として計算して１０～１５００ｐｐｍの範囲の量であり、より好ましくは２０～１０００ｐｐｍの量、より好ましくは３０～５００ｐｐｍの量である。
【００３１】
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、支持体の総質量に対して元素として計算して８００ｐｐｍ以下の範囲の量であり、好ましくは１～５００ｐｐｍの量、より好ましくは１～２５０ｐｐｍの量、より好ましくは１～１５０ｐｐｍの量である。
【００３２】
したがって、本発明はまた、上記触媒の製造方法と上記方法で生産できる触媒であって、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８００ｐｐｍ以下の量で含み、カルシウムを１０～１５００ｐｐｍの量で含むものを提供する。本発明はまた、その支持体が、支持体の総質量に対して元素として計算して、マグネシウムを８００以下の量で含み、カルシウム１０～１５００ｐｐｍの量で含む上記触媒そのものを提供する。
【００３３】

この支持体は、特に好ましくは、支持体の総質量に対して元素として計算してナトリウムを１０～１５００ｐｐｍの量で、カリウムを１０００以下の量で、マグネシウムを８００以下の量で、カルシウムを１０～１５００ｐｐｍの量で含む。

【００３４】

本発明の目的では、この支持体がジルコニウムを含むことが特に好ましい。この支持体がジルコニウムを含む場合、その含量は、好ましくは支持体の総質量に対して金属として計算して１～１００００ｐｐｍの範囲の量であり、より好ましくは１０～８０００ｐｐｍの範囲、より好ましくは５０～６０００ｐｐｍの範囲、特に好ましくは５０～５０００ｐｐｍの範囲である。

【００３５】

工程（ｉｉ）で支持体に塗布される亜鉛に加えて、（ｉ）で提供される支持体、特にα－アルミナ支持体は、亜鉛を他成分として含むことができる。この支持体が亜鉛を他成分として含む場合、その含量は、支持体の総質量に対して元素として計算して１０００ｐｐｍ以下の量であり、好ましくは２５０以下の量、より好ましくは１～２５０ｐｐｍの範囲の量である。

【００３６】

したがって、本発明はまた、上記方法とこの方法で製造可能であるか製造された触媒であって、その（ｉ）で提供される支持体が、支持体の総質量に対して元素として計算して１～１０００ｐｐｍの亜鉛と１～１００００ｐｐｍのジルコニウムを含むものを提供する。

【００３７】

他の好ましい実施様態では、（ｉ）で提供される支持体がまったく亜鉛を含んでいない。

【００３８】

この支持体が、ガリウムとハフニウム、ホウ素、フッ素、銅、ニッケル、マンガン、鉄、セリウム、チタン、クロムからなる群から選ばれる他の成分を含む場合、これらの含量は、それぞれ支持体の総質量に対して金属として計算して５００ｐｐｍ以下の量でである。

【００３９】

本発明で用いられる支持体のＤＩＮ－ＩＳＯ９２７７により求めたＢＥＴ表面積は、好ましくは０．１～５m^2／ｇであり、より好ましくは０．１～２m^2／ｇの範囲、より好ましくは０．５～１．５m^2／ｇの範囲、より好ましくは０．７～１．３m^2／ｇの範囲、より好ましくは０．７～１．２m^2／ｇの範囲、特に好ましくは０．７～１．０m^2／ｇの範囲である。

【００４０】

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製造できる触媒であって、その支持体のＤＩＮ－ＩＳＯ９２７７により求めたＢＥＴ表面積が０．１～５m^2／ｇの範囲であるもの、より好ましくは０．１～２m^2／ｇの範囲、より好ましくは０．５～１．５m^2／ｇの範囲、より好ましくは０．７～１．３m^2／ｇの範囲、より好ましくは０．７～１．３m^2／ｇの範囲、より好ましくは０．７～１．２m^2／ｇの範囲、特に好ましくは０．７～１．０m^2／ｇの範囲であるものを提供する。本発明はまた、上記触媒そのものであって、その支持体のＤＩＮ－ＩＳＯ９２７７により求めたＢＥＴ表面積が０．１～５m^2／ｇの範囲であるもの、より好ましくは０．１～２m^2／ｇの範囲、より好ましくは０．５～１．５m^2／ｇの範囲、より好ましくは０．７～１．３m^2／ｇの範囲、より好ましくは０．７～１．３m^2／ｇの範囲、より好ましくは０．７～１．２m^2／ｇの範囲、特に好ましくは０．７～１．０m^2／ｇの範囲であるものを提供する。

【００４１】

また、本発明の支持体は、０．１～１００μｍの範囲の直径を持つ気孔を有することが好ましい。なお、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、四峰性）であってもよい。これらの支持体は、二峰性気孔分布を持つことが好ましい。

これらの支持体は、０．１～１０μｍと１５～１００μｍの範囲に極大ピークをもつ二峰性気孔分布であることがより好ましく、好ましくは０．１～５μｍと１７～８０μｍの範囲、より好ましくは０．１～３μｍと２０～５０μｍの範囲、より好ましくは０．１～１．５μｍと２０～４０μｍの範囲に極大ピークをもつ二峰性気孔分布である。気孔径は、Ｈｇポロシメトリーで測定される（ＤＩＮ６６１３３）。本明細書中の「０．１～１０μｍと１５～１００μｍの範囲に極大ピークをもつ二峰性気孔分布」は、二つの極大ピークのうち一つが０．１～１０μｍの範囲にあり、他のピーク極大が１５～１００μｍの範囲にあることを意味する。

【００４２】

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製造できる触媒であって、その支持体が多峰性気孔分布持つもの、好ましくは二峰性気孔分布をもつもの、より好ましくは少なくとも、ＤＩＮ６６１３３に準じてＨｇポロシメトリーで求めた直径が０．１～１０μｍである気孔と気孔径が１５～１００μｍの範囲にある気孔を含む二峰性気孔分布もつものを提供する。本発明はまた、上記触媒そのものであって、その支持体が多峰性気孔分布をもつもの、好ましくは二峰性気孔分布をもつもの、より好ましくは少なくとも、ＤＩＮ６６１３３に準じてＨｇポロシメトリーで求めた直径が０．１～１０μｍである気孔と気孔径が１５～１００μｍの範囲にある気孔を含む二峰性気孔分布もつものを提供する。

【００４３】

支持体の幾何形状は一般的には重要ではないが、これらの支持体は粒子状であり、銀粒子でまた必要なら他の促進剤が塗布された触媒活性をもつ支持体の外表面と内表面領域の大部分に反応ガスが妨げられることなく拡散できることが好ましい。また、支持体の幾何形状の選択により、反応器長さ方向全体での圧力損失を非常に小さくする必要がある。

【００４４】

ある好ましい実施様態においては、この支持体は、成形体として使用され、例えば押出成型物、中空押出成型物、星形押出成型物、球、環または中空環として使用される。この触媒は、中空環の形で使用されることが好ましい。これらの成形体の体積等価直径は、通常約２．５～１２ｍｍであり、好ましくは約３～１０ｍｍである。なお、「体積等価直径」は、対象の成形体と同じ体積を持つ球の直径である。

【００４５】

この支持体は、好ましくは中空体形状の成形体である。以下の形状（外径×長さ×内径、単位はいずれもｍｍ）の円筒が特に好ましい。５×５×２、６×６×３、７×７×３、８×８×３、８×８．５×３、８×８．５×３．５、８．５×８×３．５、８．５×８×３、９×９×３、９．５×９×３、９．５×９×３．５。上記の長さそれぞれ、±０．５ｍｍの許容差を含む。

【００４６】

これら支持体の真空冷水吸収で求めた吸水率は、好ましくは０．３５ｍｌ／ｇ～０．６５ｍｌ／ｇの範囲であり、好ましくは０．４２ｍｌ／ｇ～０．５２ｍｌ／ｇの範囲である。

【００４７】

一般に、本発明に適当な触媒支持体は、ｅアルミナを水または他の適当な液体と、また燃焼して消失する材料または気孔形成剤と少なくとも一種のバインダーと混合して製造できる。適当な気孔形成剤は、例えばセルロースやセルロース誘導体（例えば、メチルセルロース、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（例えば、粉末クルミ殻）である。

【００４８】

これらの気孔形成剤は、アルミナの焼成の間に選ばれた炉温度で完全に焼失して最終のα－アルミナ支持体を与えるように選ばれる。これらが完全に焼失することが重要である。

これは、これが気孔率と気孔の形状に大きな影響を持つためである。適当なバインダーと押出成型助剤は、例えばＥＰ０４９６３８６Ｂ２に記載されている。例えば、硝酸または酢酸とアルミナゲルや、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）、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、ワックスなどが挙げられる。

【００４９】

混合して得られるペーストを、押出成型で所望の形状とすることができる。押出成型プロセスを補助するために押出成型助剤を使用することができる。

【００５０】

成形後にこのようにして得られた成形体を通常、必要なら乾燥焼成して、（ｉ）のアルミナ支持体を得る。焼成は通常、１２００℃～１６００℃の範囲の温度で行われる。通常焼成の後、可溶性成分を除くために適当な方法でこのアルミナ支持体を洗浄する。

【００５１】

適当な支持体は、例えばノルプロ社から入手できる。

【００５２】

工程（ｉｉ）

工程（ｉｉ）では、この支持体を少なくとも一種の、少なくとも一種の亜鉛化合物を含む混合物Ｇ１に接触させて、亜鉛を、上記の支持体の総質量に対していずれも元素として計算して、１０ｐｐｍ～１５００ｐｐｍの量で（ｉ）の支持体に塗布する。

【００５３】

この混合物Ｇ１は、上記少なくとも一種の亜鉛化合物を、少なくとも一種の溶媒中の溶液として、特に水溶液として含むことが好ましい。この少なくとも一種の亜鉛化合物は、塩化亜鉛と硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、炭酸亜鉛、水酸化亜鉛、シュウ酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトネートからなる群から選ばれることが好ましい。この混合物Ｇ１は、さらに、錯化剤を含むことができ、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ュウ酸塩を含むことができる。

【００５４】

特にＧ１は、いずれの銀及び／又はいずれの銀化合物も含まない。

【００５５】

本発明の特に好ましい実施様態では、この混合物Ｇ１が、酢酸亜鉛とエチレンジアミンと好ましくは少なくとも一種の溶媒を含み、この溶媒はより好ましくは水である。

【００５６】

したがって、本発明はまた、支持体に担持された銀と亜鉛を有する触媒の製造方法とこの方法で製造可能であるか製造された触媒であって、その方法が、少なくとも

（ｉ）支持体を提供し、

（ｉｉ）（ｉ）の支持体を少なくとも一種の、酢酸亜鉛とエチレンジアミンを含む混合物Ｇ１と接触させて、この支持体に亜鉛を、（ｉ）の支持体の総質量に対して元素として計算して１０ｐｐｍ～１５００ｐｐｍの量で塗布し、

（ｉｉｉ）（ｉｉ）で得られた支持体と乾燥及び／又は焼成し、

（ｉｖ）この乾燥及び／又は焼成後の支持体を少なくとも一種の、少なくとも一種の銀化合物を含む混合物Ｇ２に接触させて、この支持体に銀を塗布することからなるものを提供する。

【００５７】

この塗布は、原則として適当ないずれの方法で行ってもよく、例えば支持体の含浸と必要ならこれに続く乾燥で行ってもよい。塗布は室温で真空含浸で行うことが特に好ましい。真空含浸では、この支持体を、好ましくは先ず５００ｍｂａｒ以下の範囲の圧力で、より好ましくはｍｂａｒ以下の圧力、特に好ましくは３０ｍｂａｒ以下の圧力で処理することが好ましい（真空処理）。これは、特に好ましくは１℃～８０℃の範囲の温度で行われ、より好ましくは３℃～５０℃の範囲の温度で、より好ましくは５℃～３０℃の範囲の温

度で、特に好ましくは室温で行われる。この真空処理は、好ましくは少なくとも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分間～１２０分間、特に１０分間～４５分間、特に好ましくは１５分間～３０分間行われる。

【００５８】

この真空処理の後、混合物Ｇ１を支持体と接触させる。Ｇ１は好ましくは溶液であり、この溶液を減圧下で滴下または噴霧し、好ましくは噴霧する。塗布はノズルで行うことが好ましい。この含浸は、５００ｍｂａｒ以下の範囲の圧力で行われ、より好ましくは２５０ｍｂａｒ以下の圧力で、特に好ましくは３０ｍｂａｒ以下の圧力で行われる。この含浸の間に、この減圧下で前処理された支持体を動かすことが好ましく、混合物Ｇ１が支持体上で非常に一様に分布するように含浸用容器を回転させることが好ましい。

【００５９】

（ｉｉ）の支持体に塗布される亜鉛の量については、亜鉛は、上述のように、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１０～１５００ｐｐｍの量で塗布され、より好ましくは５０～１２５０ｐｐｍの量で、特に好ましくは１５０～１１００ｐｐｍの量で（ｉｉ）の支持体に塗布される。

【００６０】

（ｉｉ）の塗布は、複数工程で、例えば２工程、３工程または４工程で実施できる。各工程の間に、この支持体をそれぞれ必要なら乾燥及び／又は焼結してもよい。（ｉｉ）の塗布が複数工程で実施される場合、全工程の後で支持体に塗布される亜鉛の総量が、同様に１０ｐｐｍ～１５００ｐｐｍの範囲である。

【００６１】

工程（ｉｉｉ）

塗布の後、この支持体を乾燥及び／又は焼成する。

【００６２】

乾燥は原則として、当業界の熟練者には既知のいずれの方法で行ってもよい。

【００６３】

本発明の目的では、乾燥は２℃～２００℃の範囲の温度で行うことが好ましい。特に乾燥は、真空処理により行われる。この「真空処理」は、この支持体が５００ｍｂａｒ以下の範囲の圧力で、より好ましくは２５０ｍｂａｒ以下の圧力で、特に好ましくは３０ｍｂａｒ以下の圧力で処理されることを意味する。この真空処理は、好ましくは２℃～５０℃の範囲の温度で行われ、より好ましくは５℃～３０℃の範囲の温度で、特に好ましくは室温で行われる。この真空処理は、一定温度で実施できる。また、真空処理の間に温度が連続的または非連続的に変化する実施様態も含まれる。

【００６４】

この真空処理は、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分間～１２０分間、特に１０分間～４５分間、特に好ましくは１０分間～２０分間行われる。

【００６５】

この支持体を工程（ｉｉｉ）で焼成する場合、この焼成は、好ましくは１５０℃～１５００℃の範囲の温度で行われ、好ましくは２００℃～１２５０℃の範囲で、特に好ましくは２２０℃～１１００℃の範囲の温度で行われる。この焼成は一段で行ってもよく、少なくとも二段で行ってもよい。この複数段での焼成は、各焼成段の間にこの触媒が０℃～５０℃の範囲の温度にまで、好ましくは室温まで冷却されることを意味する。各焼成段の温度は相互に同じであっても異なっていてもよい。各焼成段の温度は、少なくとも７００℃異なることが好ましい。（ｉｉ）で例えば二つの焼成工程が行われる場合、第一の焼成工程は、好ましくは１５０℃～４００℃の範囲の温度で、より好ましくは２００℃～３５０℃の範囲の温度で、特に好ましくは２２０℃～３００℃の範囲の温度で行われる。第二の焼成工程は、好ましくは７００℃～１５００℃の範囲の温度で、好ましくは８００℃～１２００℃の範囲で、特に好ましくは９００℃～１１００℃の範囲の温度で行われる。

【００６６】

少なくとも一つの焼成段の焼成時間は、一般的には少なくとも５分間以上であり、例えば５分間～２４時間の範囲または１０分間～１２時間の範囲である。なお、複数の焼成段が実施される場合、各段の焼成時間は相互に同じであっても異なっていてもよい。

【００６７】

各段の焼成は、独立して一定温度で実施できる。また、焼成時間中に連続的または不連続的に温度が変化する実施様態も含まれる。

【００６８】

工程（ｉｉｉ）でこの支持体を焼成することが好ましい。この焼成は、二焼成段で行うことが特に好ましい。

【００６９】

この焼成は、本目的に適当ないずれかのガス雰囲気下で実施でき、例えば不活性ガス中または不活性ガスと最大２１体積％の酸素の混合物中で実施できる。不活性ガスには、例えば窒素とアルゴン、ヘリウム、水蒸気、二酸化炭素、これら不活性ガスの組合せがあげられる。この焼成を不活性ガス中で行う場合、窒素が特に好ましい。他の好ましい実施様態では、空気及び／又は希薄空気が用いられる。この焼成を少なくとも二段の焼成段で行う場合、好ましくは二焼成段で行う場合、各段の焼成を異なるガス雰囲気中で行ってもよい。この焼成を、二段で空気及び／又は希薄空気下で行うことが好ましい。

【００７０】

本発明の目的で用いられる「希薄空気」は、酸素含量が０．１～１９体積％の範囲であり、窒素含量が８１～９９．９体積％である空気を意味する。

【００７１】

また、この焼成を、マッフル炉、回転炉、対流炉及び／又はベルト焼成炉内で行うことが好ましい。この焼成を少なくとも二段で、好ましくは二段で行う場合、この焼成を異なる炉中で行うことが好ましく、例えば最初の焼成工程を対流炉またはベルト焼成炉で行い、第二の焼成工程をマッフル炉で行うことが好ましい。

【００７２】

工程（ｉｉｉ）では、この支持体を先ず温度２２０℃～３５０℃の範囲で、５分間～２時間、好ましくは５分間～１時間、極めて好ましくは１０分間～２０分間、大気下で焼成することが特に好ましい。なお、この焼成は、対流炉中で行うことが特に好ましい。他の好ましい実施様態においては、このようにして得られた焼成支持体を、工程（ｉｉｉ）で、第二の焼成工程で、９００℃～１１００℃の範囲の温度で１０分間～１２時間、好ましくは２時間～１１時間、極めて好ましくは５時間～１０時間、好ましくは大気下で焼成する。

【００７３】

なお、この焼成はマッフル炉中で行うことが特に好ましい。

【００７４】

したがって、本発明はまた、支持体に担持された銀と亜鉛を有する触媒の製造方法とこの方法で製造可能であるか製造された触媒であって、その方法が、少なくとも

（ｉ）支持体を提供し、

（ｉｉ）（ｉ）の支持体を少なくとも一種の、酢酸亜鉛とエチレンジアミンを含む混合物Ｇ１と接触させて、この支持体に亜鉛を、（ｉ）の支持体の総質量に対して元素として計算して１０ｐｐｍ～１５００ｐｐｍの量で塗布し、

（ｉｉｉ）必要なら（ｉｉ）で得られた支持体を乾燥させ、（ｉｉ）で得られたこの必要なら乾燥された支持体を焼成し、

［この焼成は、

（ａａ）必要なら乾燥された支持体を２２０℃～３５０℃の範囲の温度で、好ましくは５分間～２時間焼成し（この焼成は、好ましくは大気下で行われ、この焼成は特に好ましくは対流炉中で行われる）、

（ｂｂ）（ａａ）で得られた支持体を９００℃～１１００℃の範囲の温度で、好ましくは１０分間～１２時間の焼成工程で焼成する（この焼成は、好ましくは大気下で行われ、

この焼成は特に好ましくはマッフル炉中で行われる）ことを含む］、
（ｉｖ）この必要なら（ｉｖ）で乾燥焼成された支持体を少なくとも一種の、少なくとも一種の銀化合物を含む混合物Ｇ２に接触させて、この支持体に銀を塗布することからなるものを提供する。
【００７５】
工程（ｉｖ）
（ｉｉｉ）で得られた支持体への銀の塗布は、上述のように、この支持体を少なくとも一種の、少なくとも一種の銀化合物を含む混合物Ｇ２と接触させて行われる。
【００７６】
支持体への銀の塗布について、支持体に適当な方法で銀を塗布できる方法が一般的には適当である。少なくとも一種の、少なくとも一種の銀化合物を含む混合物Ｇ２を支持体に含浸または噴霧または混合する方法で塗布することが好ましい。銀触媒の製造プロセスが、例えばＤＥ－Ａ－２３００５１２とＤＥ－Ａ－２５２１９０６、ＥＰ－Ａ－１４４５７、ＥＰ－Ａ－８５２３７、ＥＰ－Ａ－３８４３１２、ＤＥ－Ａ－２４５４９７２、ＤＥ－Ａ３３２１８９５、ＥＰ－Ａ２２９４６５、ＤＥ－Ａ３１５０２０５、ＥＰ－Ａ－１７２５６５、ＥＰ－Ａ３５７２９３に開示されている。
【００７７】
銀の塗布は、室温で真空含浸で行うことが特に好ましい。真空含浸では、上記支持体を先ず、好ましくは５００ｍｂａｒ以下の範囲の圧力で処理し、より好ましくは２５０ｍｂａｒ以下の圧力で、特に好ましくは３０ｍｂａｒ以下の圧力で処理する。これは、特に好ましくは１℃～８０℃の範囲の温度で行われ、より好ましくは３℃～５０℃の範囲の温度で、より好ましくは５℃～３０℃の範囲の温度で、特に好ましくは室温で行われる。この真空処理は、好ましくは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分間～１２０分間、特に１０分間～４５分間、特に好ましくは１５分間～３０分間行われる。
【００７８】
真空処理の後、少なくとも混合物Ｇ２を支持体に接触させる。混合物Ｇ２を、浸漬または噴霧することが好ましく、噴霧がより好ましい。塗布はノズルで行うことが好ましい。この含浸は５００ｍｂａｒ以下の範囲の圧力で行われ、より好ましくは２５０ｍｂａｒ以下の圧力で、特に好ましくは３０ｍｂａｒ以下の圧力で行われる。この含浸の間に、支持体上に混合物Ｇ２を非常に一様に分布させるために、この減圧下で処理された支持体を含浸容器中で動かせることが、例えば回転により動かせることが好ましい。
【００７９】
混合物Ｇ２は、銀を少なくとも一種の銀化合物の形で含むことが好ましい。この銀化合物は、溶液として、特に水溶液として塗布することが好ましい。このため、Ｇ２はまた、少なくとも一種の溶媒を、好ましくは水を含むことが好ましい。可溶な形で銀化合物を得るために、錯化剤（これは同時に還元剤としても作用する）を、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ュウ酸塩を、この銀化合物、例えば酸化銀（Ｉ）またはシュウ酸銀（Ｉ）に添加することができる。銀は、銀－アミン化合物の形で、特に銀－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。
【００８０】
したがってある好ましい実施様態では、Ｇ２は、少なくとも一種の錯化剤を、特にエタノールアミン、ＥＤＴＡ、１，３－または１，２－プロパン－ジアミン及び／又はエチレンジアミンを含む。
【００８１】
Ｇ２が少なくとも一種の錯化剤を含む場合、Ｇ２は、その少なくとも一部の銀を銀錯体の形で含む。Ｇ２が少なくとも一部の銀を銀－エチレンジアミン化合物として含むことが特に好ましい。Ｇ２が、水と銀－エチレンジアミンとシュウ酸塩、また必要ならエチレンジアミンを含むことが特に好ましい。

【００８２】
したがって、本発明はまた、Ｇ２が水と銀－エチレンジアミンを含む上記方法を提供する。本発明はまた、この方法で製造可能であるか製造された触媒を提供する。
特にＧ２は、金属性亜鉛も亜鉛化合物も含んでいない。
【００８３】
（ｉｖ）の支持体に塗布される銀の量については、上述のように、銀は、好ましくは、触媒の総質量に対して元素として計算して１～５０質量％の量で、より好ましくは５～３５質量％の量で、特に好ましくは１０～２５質量％の量で支持体に塗布される。
【００８４】
（ｉｖ）での塗布も複数工程で実施でき、例えば２工程、３工程または４工程で実施できる。この支持体は、必要なら各工程の間で乾燥及び／又は焼成できる。（ｉｖ）の塗布が複数工程で実施される場合、全工程の後で支持体に塗布される銀の総量は、同様に、触媒の総質量に対して元素として計算して１～５０質量％の範囲であり、より好ましくは５～３５質量％の範囲、特に好ましくは１０～２５質量％の量である。
【００８５】
銀の塗布後に、少なくとも一つの後処理工程が、例えば乾燥工程が、例えば一つあるいは二つ以上の乾燥工程が続いてもよい。乾燥は通常、２℃～２００℃の範囲の温度で行われる。この後処理工程は、上述の真空処理による乾燥が好ましい。減圧は、好ましくは５００ｍｂａｒ以下の範囲の圧力で行われ、より好ましくは２５０ｍｂａｒ以下の圧力で、特に好ましくは３０ｍｂａｒ以下の圧力で行われる。この真空処理は、好ましくは２℃～５０℃の範囲の温度で行われ、より好ましくは５℃～３０℃の範囲の温度で、特に好ましくは室温で行われる。この真空処理は、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分間～１２０分間、特に１０分間～４５分間、特に好ましくは１０分間～２０分間行われる。
【００８６】
銀の塗布と必要なら上記の少なくとも一つの乾燥工程の後に、少なくとも一つの焼成工程が続くことが好ましい。
【００８７】
したがって本発明はまた、上記方法とこの方法で製造可能であるか製造された触媒であって、その方法が
（ｖ）（ｉｖ）の支持体を乾燥及び／又は焼成することを含むものを提供する。
【００８８】
焼成を工程（ｖ）で行う場合、この焼成は、好ましくは１５０℃～７５０℃の範囲の温度で、好ましくは２００℃～５００℃の範囲、特に好ましくは２２０℃～３５０℃の範囲の温度で行われ、その焼成時間は一般的には少なくとも５分間以上であり、例えば５分間～２４時間の範囲、または１０分間～１２時間の範囲である。
【００８９】
この焼成時間は５分間～３時間の範囲であることが特に好ましい。この焼成は一定温度で実施できる。また、焼成時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。
【００９０】
この焼成は、上述のように、この目的に適当ないずれかのガス雰囲気下で実施でき、例えば不活性ガス中、あるいは不活性ガスと最高で２１体積％の酸素の混合物中で実施できる。不活性ガスの例としては、窒素とアルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、水蒸気、上述の不活性ガスの組合せがあげられる。この焼成を不活性ガス中で行う場合、窒素が特に好ましい。他の好ましい実施様態では、空気及び／又は希薄空気が用いられる。またこの焼成は、マッフル炉、対流炉、回転炉及び／又はベルト焼成炉中で行うことが好ましい。
【００９１】
促進剤
この触媒は、銀と亜鉛に加えて少なくとも一種の促進剤を含むことが好ましい。この少

なくとも一種の促進剤は、支持体に含浸または噴霧または混合する方法で塗布されることが好ましい。

【００９２】

この少なくとも一種の促進剤が塗布される時点について、この塗布を上記の工程（ｖ）の焼成の後に行ってよい。あるいは、上記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することもできる。

【００９３】

したがって、本発明は、上記少なくとも一種の促進剤（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）が支持体に塗布され、このように処理される支持体が、その後でのみ上述のように焼成されて本発明の触媒を与える実施様態を含む。

【００９４】

この促進剤が、工程（ｉｉ）で、工程（ｉｉ）の前または工程（ｉｉ）及び／又は（ｉｉ）の後ろで塗布される実施様態も同様に含まれる。また工程（ｉｖ）の後で、この少なくとも一種の促進剤を塗布することもできる。

【００９５】

また、この少なくとも一種の促進剤の一部が支持体に（ｉｖ）の銀の塗布後に塗布され、残る部品が（ｉｖ）の銀と同時に塗布される実施様態も含まれる。

【００９６】

本発明の目的では、この少なくとも一種の促進剤は、工程（ｉｖ）で銀と同時に塗布されることが好ましい。なお、この少なくとも一種の促進剤は、他の溶液Ｇ２’中で支持体に塗布できる。この促進剤は銀とともに塗布することが好ましい。この場合、Ｇ２はさらに少なくとも一種の促進剤を含む。

【００９７】

この触媒が少なくとも一種の促進剤を含む場合、本発明の触媒製造方法では、この少なくとも一種の促進剤は、化合物の形で支持体に塗布されることが好ましく、例えば錯体の形で、あるいは塩の形、例えばハロゲン化物の形、例えばフッ化物、臭化物または塩化物の形で、あるいはカルボン酸塩、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塗布されることが好ましい。

【００９８】

促進剤としてのレニウム

この触媒は、促進剤としてレニウムを含むことが特に好ましい。レニウムは、本発明の方法の工程（ｉｖ）で銀とともに塗布することが好ましい。レニウムは、化合物として、例えばハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物または酸として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、レニウムのヘテロポリ酸の塩の形で、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。

【００９９】

したがって、本発明はまた、上記方法とこの方法で製造可能であるか製造された触媒であって、その触媒がレニウムを促進剤として含み、そのレニウムが、工程（ｉｖ）でさらに少なくとも一種のレニウム化合物を含む混合物Ｇ２を含浸により塗布されるものを提供する。

【０１００】

レニウムが促進剤として使用される場合、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）酸化物からなる群から選ばれる化合物として塗布することが好ましい。本発明の目的では、レニウムを、アルミナ支持体に過レニウム酸アンモニウムとして塗布することが特に好ましい。

【０１０１】

レニウムの量について、この触媒は、レニウムを、触媒の総質量に対して元素として計算して５０ｐｐｍ～１０００ｐｐｍの量で含み、より好ましくは１００ｐｐｍ～８００ｐ

ｐｍの量で、より好ましくは２００ｐｐｍ～６００ｐｐｍの量で、特に好ましくは２５０ｐｐｍ～４５０ｐｐｍの量で含む。

【０１０２】

したがって本発明はまた、上記方法とこの方法で製造可能であるか製造された触媒であって、その触媒がレニウムを促進剤として、好ましくは触媒の総質量に対して元素として計算して５０ｐｐｍ～１０００ｐｐｍの量で含むものを提供する。本発明はまた、上記触媒そのものであって、その触媒がレニウムを促進剤として、好ましくは触媒の総質量に対して元素として計算して５０ｐｐｍ～１０００ｐｐｍの量で含むものを提供する。

【０１０３】

他の促進剤

ある特に好ましい実施様態では、この触媒がさらに少なくとも一種の他の促進剤を含んでいる。この他の促進剤は、特に元素周期律表のＩＡ族とＶＩＢ族、ＶＩＩＢ族、ＶＩＡ族の元素から選ばれ、特に好ましくはタングステンとリチウム、硫黄、セシウム、クロム、マンガン、モリブデン、カリウムからなる群から選ばれる。

【０１０４】

したがって、本発明はまた、上記方法とこの方法で製造可能であるか製造された触媒であって、その触媒がさらに元素周期律表のＩＡ族とＶＩＢ族、ＶＩＩＢ族、ＶＩＡ族の元素から選ばれる、好ましくはタングステンとリチウム、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ものを提供する。

【０１０５】

ある特に好ましい実施様態では、この触媒がさらにセシウムとリチウムとタングステンと硫黄を促進剤として含む。

【０１０６】

この触媒が少なくとも一種の他の促進剤を含む場合、これらの他の促進剤の総量は、触媒の総質量に対して元素の合計で計算して１０～２０００ｐｐｍであり、好ましくは１０～１７００ｐｐｍ、より好ましくはいずれも５０～１５００ｐｐｍ、特に好ましくはいずれも８０～１２００ｐｐｍである。

【０１０７】

この触媒がタングステンを上記促進剤として含む場合、このタングステンは、タングステン化合物として支持体に塗布されることが好ましい。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。

【０１０８】

この触媒がリチウムを上記促進剤として含む場合、このリチウムは、リチウム化合物として支持体に塗布されることが好ましい。なお、原則として適当ないずれのリチウム化合物を用いてもよい。リチウムは硝酸リチウムの形で塗布されることが好ましい。

【０１０９】

この触媒がセシウムを上記促進剤として含む場合、このセシウムはセシウム化合物として支持体に塗布されることが好ましい。なお、原則として適当ないずれのセシウム化合物を使用することもできる。セシウムは水酸化セシウムの形で塗布されることが好ましい。

【０１１０】

この触媒が硫黄を上記促進剤として含む場合、この硫黄は、硫黄化合物として支持体に塗布されることが好ましい。なお、原則として適当ないずれの硫黄化合物を用いることもできる。硫黄は硫酸アンモニウムの形で塗布されることが好ましい。

【０１１１】

この少なくとも一種の他の促進剤、より好ましくはこの少なくとも一種の他の促進剤化合物は、塗布の前に、適当な溶液に、好ましくは水に溶解していることが好ましい。この支持体を、得られた一種以上の他の促進剤を含む溶液で含浸させることが好ましい。複数の他の促進剤を添加する場合、これらを、共にあるいは別個に単一の含浸工程または複数

の含浸工程で支持体に塗布できる。この一種以上の他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個に溶液に溶解し、得られたそれぞれ一つ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、上記他の促進剤の二つ以上をともに一つの溶液に溶解し、得られた溶液を次いで含浸に用いてもよい。また、得られた複数の少なくとも一種の促進剤を含む溶液を含浸前に混合し、得られたすべての促進剤を含む溶液を支持体に塗布することもできる。

【０１１２】

例えば少なくとも促進剤としてのレニウムと他の促進剤としてのセシウムとタングステンとリチウムと硫黄を使用する場合、特に好ましい実施様態では、セシウムとタングステンを含む少なくとも一種の溶液とリチウムと硫黄を含む他の溶液とレニウムを含む溶液が作られる。これらの溶液は、支持体に異なる含浸工程で塗布されてもよいし、塗布前に混合して一つの溶液としこれを含浸に用いてもよい。これらの溶液またはこの混合溶液は、Ｇ２とともに塗布されることが好ましい。

【０１１３】

これらの溶液は、少なくとも一種の銀化合物を含む溶液と混合して混合物Ｇ２を与えることが特に好ましい。したがって、Ｇ２は、特に好ましくは、少なくとも一種の銀化合物と、少なくとも一種のレニウム化合物、少なくとも一種のセシウム化合物、少なくとも一種のリチウム化合物、少なくとも一種のタングステン化合物、必要なら他の促進剤を、いずれの場合も化合物の形で含んでいる。

【０１１４】

したがって、本発明はまた、上記方法とこの方法で製造できる触媒であって、その触媒がさらに、元素周期律表のＩＡ族とＶＩＢ族、ＶＩＩＢ族、ＶＩＡ族の元素から選ばれる、好ましくはタングステンとリチウム、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み、この少なくとも一種の他の促進剤が、好ましくは工程（ｉｖ）において乾燥及び／又は焼成された支持体に、さらに少なくとも一種の促進剤を含む混合物Ｇ２とともに含浸させられるものを提供する。

【０１１５】

ある特に好ましい実施様態では、この触媒が、レニウムを１５０～４５０ｐｐｍの量で含み、タングステンを１０～３００ｐｐｍの量で、セシウムを５０～７００ｐｐｍの量で、リチウムを５０～３００ｐｐｍの量で、硫黄を５～１５０ｐｐｍの量で含む。

【０１１６】

したがって本発明はまた、上記方法とこの方法で製造できる触媒であって、その触媒がレニウムを促進剤として１５０～４５０ｐｐｍの量で含み、他の促進剤として少なくともタングステンを１０～３００ｐｐｍの量で、セシウムを５０～７００ｐｐｍの量で、リチウムを５０～３００ｐｐｍの量で、硫黄を５～１５０ｐｐｍの量で含むものを提供する。

【０１１７】

エチレンオキシドの製造方法

本発明の触媒と本発明の方法で得られる触媒は、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ための触媒として特に好適である。高選択性（特に優れた初期選択性）と優れた活性が得られる。

【０１１８】

したがって、本発明はまた、他の側面では、上記のエチレンオキシド製造用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を提供する。

【０１１９】

さらに、本発明はまた、上記触媒のエチレンオキシドの製造のための利用を提供する。

【０１２０】

本発明によれば、このエポキシ化は、当業界の熟練者には既知のすべての方法で実施可能である。なお、エチレンオキシド製造プロセスで使用可能なすべての既存の反応器を使用可能であり、例えば、外部冷却型の胴管式反応器（ウルマン工業化学辞典、５版、Ａ－

１０巻、１１７～３５頁、１２３～１２５、ＶＣＨ出版社、ヴァインハイム、１９８７参照）または触媒流動床と冷却チューブをもつ反応器（例えば、ＤＥ－Ａ３４１４７１７、ＥＰ００８２６０９とＥＰ－Ａ０３３９７４８に記載の反応器）を使用可能である。エポキシ化は、少なくとも一基のチューブ反応器中で行なわれることが好ましく、胴管式反応器中で行われることが好ましい。

【０１２１】

エチレンと酸素からエチレンオキシドを製造するのに、本発明では、従来の反応条件下で、例えばＤＥ２５２１９０６Ａ１やＥＰ００１４４５７Ａ２、ＤＥ２３００５１２Ａ１、ＥＰ０１７２５６５Ａ２、ＤＥ２４５４９７２Ａ１、ＥＰ０３５７２９３Ａ１、ＥＰ０２６６０１５Ａ１、ＥＰ００８５２３７Ａ１、ＥＰ００８２６０９Ａ１、ＥＰ０３３９７４８Ａ２に記載のような反応条件下で実施できる。窒素または反応条件下で不活性なガス（例えば、水蒸気、メタン）などの不活性ガス、また必要ならハロゲン化物（例えば、塩化エチル、塩化ビニルまたは１，２－ジクロロエタン）などの反応減速剤を、さらに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、爆発性混合ガスが存在しない範囲であることが好ましい。エチレンオキシド製造用の反応ガスの適当な組成物は、例えば、エチレンを、反応ガスの総量に対して１０～８０体積％の範囲で含み、好ましくは２０～６０体積％、より好ましくは２５～５０体積％、特に好ましくは３０～４０体積％の範囲で含む。反応ガスの酸素含量は、好ましく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、極めて好ましくは７体積％以下である。

【０１２２】

この反応ガスは、塩化エチル、塩化ビニルまたはジクロロエタンなどの塩素含有反応減速剤を、好ましくは０～１５ｐｐｍの量で、より好ましくは０．１～８ｐｐｍの量で含む。反応ガスの残りは、一般的にはメタンなどの炭化水素と窒素などの不活性ガスを含む。また、水蒸気、二酸化炭素または希ガスなどの他の物質も反応ガスに含まれていてもよい。

【０１２３】

反応混合物中の上記成分は、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ならいかなる純度ででも使用可能である。適当な純度のものには、特に以下の限定されずに、例えば「ポリマーグレード」エチレン（通常、純度が少なくとも９９％）や「化学グレード」エチレン（通常、純度が９５％未満）があげられる。その不純物には通常、特にエタン、プロパン及び／又はプロペンが含まれる。

【０１２４】

この反応またはエチレンのエチレンオキシドへの酸化は、通常高温で行われる。１５０～３５０℃の範囲の温度が好ましく、より好ましくは範囲１８０～３００℃の範囲、より好ましくは１９０℃～２８０℃の範囲の温度、特に好ましくは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、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。

【０１２５】

本発明の反応（酸化）は、５ｂａｒ～３０ｂａｒの範囲の圧力で行うことが好ましい。酸化は、より好ましくは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、特に１４ｂａｒ～２０ｂａｒの範囲の圧力で行われる。したがって、本発明はまた、酸化が１４ｂａｒ～２０ｂａｒの範囲で行われる上記方法を提供する。

【０１２６】

この酸化は、連続プロセスで行うことが好ましい。反応を連続的に行う場合、そのＧＨＳＶ（ガス空間速度）は、選ばれる反応器の型により（例えば反応器の大きさ／断面積により）、また触媒の形状と大きさにより、好ましくは８００～１００００／ｈの範囲であり、好ましくは２０００～６０００／ｈの範囲、より好ましくは２５００～５０００／ｈの範囲である。なお、上記数値は、触媒の体積に対する値である。

【０１２７】
エチレンと酸素からのエチレンオキシドの製造は、循環プロセスで行うことが好ましい。ここでは、反応で新たに形成されたエチレンオキシドと形成された副生成物が各パスの終了後に生成物ガス流から除かれ、残るガス流に所要量のエチレンと酸素と反応減速剤が補充されて反応器に再投入され、反応混合物が反応器を循環する。生成物ガス流からのエチレンオキシドの分離とその後処理は、先行技術からの従来法で実施できる（ウルマン工業化学辞典、５版、Ａ－１０巻、１１７～３５、１２３～１２５、ＶＣＨ出版社、ヴァインハイム、１９８７参照）。
【０１２８】
特に好ましい本発明の実施様態を以下に示す。
【０１２９】
上記文献から可能と考えられる組み合わせの実施様態も含まれる。
【０１３０】
１．　支持体に担持された銀と亜鉛を有する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）支持体を提供し、
（ｉｉ）（ｉ）の支持体を少なくとも一種の、酢酸亜鉛とエチレンジアミンを含む混合物Ｇ１と接触させて、この支持体に亜鉛を、（ｉ）の支持体の総質量に対して元素として計算して１０ｐｐｍ～１５００ｐｐｍの量で塗布し、
（ｉｉｉ）（ｉｉ）で得られた支持体を乾燥及び／又は焼成し、
（ｉｖ）この乾燥及び／又は焼成後の支持体を少なくとも一種の、少なくとも一種の銀化合物を含む混合物Ｇ２に接触させて、この支持体に銀を塗布することからなる方法。
【０１３１】
２．　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５０ｐｐｍ～１０００ｐｐｍの量で含む実施様態１に記載の方法。
【０１３２】
３．　工程（ｉｖ）でレニウムが、さらに少なくとも一種のレニウム化合物を含む混合物Ｇ２での含浸により、（ｉｉｉ）の乾燥及び／又は焼成された支持体に塗布される実施様態２に記載の方法。
【０１３３】
４．　上記支持体がアルミナ支持体、好ましくはα－アルミナ支持体である実施様態１～３のいずれか一項に記載の方法。
【０１３４】
５．　上記アルミナ支持体が、純度がα－アルミナとして少なくとも８５％であるα－アルミナ支持体である実施様態４に記載の方法。
【０１３５】
６．　上記アルミナ支持体が、カルシウムを支持体の総質量に対して元素として計算して１０～１５００ｐｐｍの範囲の量で含む実施様態５に記載の方法。
【０１３６】
７．　上記アルミナ支持体が、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８００ｐｐｍ以下の範囲の量で、好ましくは１～５００ｐｐｍの量で含む実施様態５または６に記載の方法。
【０１３７】
８．　上記アルミナ支持体が、カリウムを支持体の総質量に対して元素として計算して１０００ｐｐｍ以下の範囲の量で含む実施様態５～７のいずれか一項に記載の方法。
【０１３８】
９．　上記アルミナ支持体が、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１０～１５００ｐｐｍの範囲の量で含む実施様態５～８のいずれか一項に記載の方法。
【０１３９】
１０．　上記アルミナ支持体が、ケイ素を支持体の総質量に対して元素として計算して

５０～１００００ｐｐｍの範囲の量で、より好ましくは１００～５０００ｐｐｍの量で、より好ましくは１０００～２５００ｐｐｍの量で含む実施様態５～９のいずれか一項に記載の方法。

【０１４０】

１１．　上記アルミナ支持体が、ジルコニウムを支持体の総質量に対して元素として計算して１～１００００ｐｐｍの範囲の量で含む実施様態５～１０のいずれか一項に記載の方法。

【０１４１】

１２．　上記支持体のＤＩＮ－ＩＳＯ９２７７により求めたＢＥＴ表面積が０．５～１．５m^2／ｇの範囲である実施様態１～１１のいずれか一項に記載の方法。

【０１４２】

１３．　上記支持体が二峰性気孔分布をとる、好ましくは少なくとも、ＤＩＮ６６１３３に準じてＨｇポロシメトリーにより求めた気孔径が０．１～１０μｍの範囲にある気孔と気孔系が１５～１００μｍの範囲にある気孔を含む二峰性気孔分布をとる実施様態１～１２のいずれか一項に記載の方法。

【０１４３】

１４．　混合物Ｇ１が酢酸亜鉛とエチレンジアミンを含む実施様態１～１３のいずれか一項に記載の方法。

【０１４４】

１５．　亜鉛が、（ｉ）の支持体の総質量に対して元素として計算して５０～１２５０ｐｐｍの量で、（ｉｉ）で支持体に塗布される実施様態１～１４のいずれか一項に記載の方法。

【０１４５】

１６．　（ｉ）で提供される支持体がさらに、（ｉ）の支持体の総質量に対して元素として計算して１～１０００ｐｐｍの亜鉛と１～１００００ｐｐｍのジルコニウムを含む実施様態１～１５のいずれか一項に記載の方法。

【０１４６】

１７．　上記触媒がさらに、元素周期律表のＩＡ族とＶＩＢ族、ＶＩＩＢ族、ＶＩＡ族の元素から選ばれる、好ましくはタングステンとリチウム、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み、工程（ｉｖ）で、該少なくとも一種の促進剤が、好ましくは、さらに上記の少なくとも一種の促進剤を含む混合物Ｇ２での含浸により、（ｉｉｉ）の乾燥及び／又は焼成された支持体に塗布される実施様態１～１６のいずれか一項に記載の方法。

【０１４７】

１８．　上記触媒が、レニウムを１５０～４５０ｐｐｍの量で含み、タングステンを１０～３００ｐｐｍの量で、セシウムを５０～７００ｐｐｍの量で、リチウムを５０～３００ｐｐｍの量で、硫黄５～１５０ｐｐｍの量で含む実施様態１～１７のいずれか一項に記載の方法。

【０１４８】

１９．　上記触媒が、銀を触媒の総質量に対して元素として計算して５～３５質量％の量で含む実施様態１～１８のいずれか一項に記載の方法。

【０１４９】

２０．　さらに、（ｖ）（ｉｖ）で得られた支持体を乾燥及び／又は焼成することからなる実施様態１～１９のいずれか一項に記載の方法。

【０１５０】

２１．　支持体上に少なくとも銀と亜鉛を含むエチレンオキシド製造用触媒であって、実施様態１～２０のいずれか一項に記載の方法により得られるまたは得られた触媒。

【０１５１】

２２．　実施様態１３に記載の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。

【０１５２】
２３．　実施様態１３に記載の触媒の、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の利用。
【０１５３】
本発明を以下実施例により説明する。
【０１５４】
実施例：
１．　一般的な本発明の触媒の製造方法
１．１　使用した支持体
中空環状（６．１０ｍｍ×６．３１ｍｍ×２．８７ｍｍ）で、４００ｐｐｍのＣａと６０ｐｐｍのＮａ、２２００ｐｐｍのＳｉ、５０００ｐｐｍのジルコニウム、２００ｐｐｍの亜鉛、５０ｐｐｍ未満の鉄、マグネシウム、カリウムを含み、ＢＥＴ表面積が０．８９ｍ^2／ｇで、減圧下の冷水吸収量が０．４７ｍｌ／ｇである二峰性α－アルミナ支持体を用いた。
【０１５５】
１．２　亜鉛錯体溶液の製造と支持体への塗布
この支持体に、酢酸亜鉛とエチレンジアミンを含む亜鉛錯体水溶液を含浸させた。このために、先ず１８０．２ｇのエチレンジアミンを１８０．２ｇの水とともに、不活性ガスをフラッシュしていない５００ｍｌの撹拌装置に入れ、氷水での冷却で１０℃とした。次いで２５０．１ｇの酢酸亜鉛二水和物をゆっくりと添加し、冷却しながらさらに２時間撹拌した。これにより、１２．２質量％の亜鉛を含む亜鉛錯体溶液６１１．７８ｇを得た。
【０１５６】
真空含浸により含浸を行った。このために、このα－アルミナ支持体を、先ず６ｍｂａｒの圧力、２２℃の温度でロータリーエバポレータ中で減圧し、次いで上記亜鉛錯体溶液を滴下した。次いでこの含浸支持体を、減圧下でさらに１５分間回転させた。次いでこの支持体を、室温で大気圧の装置に１時間放置し、１５分間ごとにゆっくりと混合した。
【０１５７】
亜鉛含浸の後、この支持体を大気下２８０℃約１２分間焼成して錯体溶液中の有機成分を分解させ、金属を支持体上に析出させた。室温まで冷却後、このように亜鉛で前処理された支持体をマッフル炉に移し、１０００℃まで８時間かけて加熱し、１０００℃で２時間焼成した。２時間経過後、その炉中でこの支持体を室温まで冷却した。
【０１５８】
１．３　銀錯体溶液の製造
容器に１．５ｌの水をとり、撹拌下で５５０ｇの硝酸銀を添加し、そこに完全に溶解させた。この間にこの溶液を４０℃に加熱した。４０２．６２ｇの水酸化カリウム溶液（４７．８％）を１．２９ｌの水と混合した。次いで２１６．３１ｇのシュウ酸を添加して完全に溶解させた。この溶液を４０℃に加熱した。このシュウ酸カリウム溶液を次いで、計量ポンプにより上記硝酸銀溶液（４０℃）に約４５分間かけて添加した（体積流量＝約３３ｍｌ／分）。添加終了後、得られた溶液をさらに４０℃で１時間撹拌した。沈殿したシュウ酸銀を濾別し、得られた濾過ケーキを、カリウムと硝酸根が消失（洗液の電気伝導度測定により決定；本目的では、カリウムと硝酸根の消失は、電気伝導度が＜４０μＳ／ｃｍであることを意味する）するまで１ｌの水で何度も洗浄した（合計約１０ｌ）。濾過ケーキから水をできる限り完全に除き、濾過ケーキの残留水を測定した。水分率が２０．８０％のシュウ酸銀６２０ｇが得られた。
【０１５９】
３０９．７ｇのエチレンジアミンを氷浴で約１０℃に冷却し、２４７．９ｇの水を少しずつ加えた。水添加の終了後、上記の得られた湿ったシュウ酸銀６２０ｇ（４９１．０ｇの乾燥シュウ酸銀に相当）を少しずつ約３０分間かけて添加した。この混合物を一夜室温で撹拌し、次いで残渣を遠心分離した。残留している透明溶液のＡｇ含量を屈折率により決定し、密度を１０ｍｌのメスシリンダを用いて決定した。

【０１６０】
得られた溶液は、元素として計算して２９．３５質量％の銀を含み、その密度は１．５３６ｇ／ｍｌであった。
【０１６１】
１．４　銀と促進剤を含む溶液の一般的な製造方法
方法１．３で製造されたシュウ酸銀溶液を容器に入れた。リチウムと硫黄（硝酸リチウムと（NH_4）$_2SO_4$）の水溶液とタングステンとセシウム（H_2WO_4とＣｓＯＨ）の水溶液とレニウム（過レニウム酸アンモニウム）の水溶液をここに添加し、この溶液を５分間撹拌した。
【０１６２】
１．５　支持体への溶液の塗布
一般法１．２の亜鉛含浸支持体（表１参照）１２０ｇを、ロータリーエバポレータに入れ、６ｍｂａｒで減圧した。この支持体を約１０分間前減圧した。
【０１６３】
一般法１．４で得られた溶液を支持体に１５分かけて滴下して支持体に含浸させ、次いで減圧下でさらに１５分間回転させた。次いで、この支持体を室温大気圧で１時間その装置内に放置し、１５分間毎に穏やかに混合した。
【０１６４】
１．６　含浸支持体の焼成
この含浸支持体を２８３℃で、８．３m^3／ｈｒの空気流下で、対流炉（ＨＯＲＯ、１２９ＡＬＶ－ＳＰ型、カタログ番号：５３２７０）中で１２分間処理した。
【０１６５】
銀と促進剤の量は、製造するすべての触媒で同じである。
【０１６６】
１．７　エポキシ化
エポキシ化は、内径が６ｍｍで長さが２２００ｍｍの垂直ステンレス鋼反応管をもつ試験反応器中で行った。この反応管にはジャケットが備わってあり、その内部を流れる温度がＴの熱油で加熱されている。非常に良い近似では、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。この反応管を、底から上向きに高さが２１２ｍｍまで不活性のステアタイト球（１．０～１．６ｍｍ）で充填し、次いで高さが１１００ｍｍまで３８．２ｇの破砕触媒（粒度：０．５～０．９ｍｍ）で、次いで高さが７０７ｍｍまで不活性のステアタイト球（１．０～１．６ｍｍ）で充填した。供給ガスは頂部から反応器に入り、触媒床を通過して底部末端から出た。
【０１６７】
この供給ガスは、３５体積％のエチレンと体積％の酸素と１体積％のCO_2を含んでいた（ＥＣ（塩化エチレン）で減速）。最初、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時間毎に最大の８ｐｐｍに増加させた。供給ガスの残りはメタンを含む。試験は、圧力が１５ｂａｒ、ガス空間速度（ＧＨＳＶ）が４７５０／ｈ、空時収率が２５０ｋｇのＥＯ／（m^3（ｃａｔ）×ｈ）で行った。
【０１６８】
反応温度は、所定のエチレンオキシドオフガス濃度の２．７％に合わせて制御した。触媒の選択性と変換率を最大にするため、２．２～７．０ｐｐｍの塩化エチレンを減速剤として供給ガスに添加した。
【０１６９】
反応器を出るガスをオンラインＭＳで分析した。選択性はこれらの分析結果から決定した。
【０１７０】
実施例１
１７０ｇの１．１の支持体を、方法１．２により１．６５６０ｇの亜鉛錯体溶液（１２．２質量％のＺｎ）と７８．２６ｇの水で含浸させた。触媒の製造と１．４の溶液の添加

の前に、この支持体の水吸収率を再測定した。この新たな水吸収率は０．４７１ｍｌ／ｇであり、１．４の溶液の製造に必要な量の計算に用いた。

【０１７１】

一般法１．４の溶液の製造に以下の量を用いた。

【０１７２】

８９．９５２７ｇのシュウ酸銀溶液（２８．６２％のＡｇ）、
１．１１２７ｇの、２．８５％のリチウムと０．２１％の硫黄を含む溶液、
３．３２２８ｇの、１．００％のタングステンと１．７５％のセシウムを含む溶液、
１．６６３０ｇの３．１％のレニウムを含む溶液、
０．７６９９ｇの水

【０１７３】

次いで、一般法１．２で得られた支持体を、方法１．５と１．６で触媒に変換した。得られた触媒（支持体上に、支持体の総質量に対して元素として計算して１０００ｐｐｍの亜鉛が塗布されている）を、次いで一般法１．７により試験した。その結果を表１に示す。

【０１７４】

実施例２

１７０ｇの１．１の支持体を、方法１．２で０．７０１９ｇの亜鉛錯体溶液（１２．２質量％のＺｎ）と７９．２９ｇの水で含浸させた。触媒の製造と１．４の溶液の添加の前に、この支持体の水吸収率を再測定した。この新たな水吸収率は０．４５８ｍｌ／ｇであり、上記の量の計算に用いた。

【０１７５】

一般法１．４の溶液の製造に以下の量を用いた。

【０１７６】

８８．８８４３ｇのシュウ酸銀溶液（２８．９３％のＡｇ）、
１．１０６２ｇの、２．８５％のリチウムと０．２１％の硫黄を含む溶液、
３．３２３６ｇの、１．００％のタングステンと１．７５％のセシウムを含む溶液、
１．２５６１ｇの４．１％のレニウムを含む溶液、
０．２４０１ｇの水

【０１７７】

一般法１．２で得られた支持体を、次いで方法１．５と１．６により触媒に変換した。得られた触媒（支持体上に、支持体の総質量に対して元素として計算して５００ｐｐｍの亜鉛が塗布されている）を、次いで一般法１．７により試験した。その結果を表１に示す。

【０１７８】

実施例３

１７０ｇの１．１の支持体を、方法１．２で０．４１５６ｇの亜鉛錯体溶液（１２．２質量％のＺｎ）と７９．５０ｇの水で含浸させた。触媒の製造と１．４の溶液の添加の前に、この支持体の水吸収率を再測定した。この新たな水吸収率は０．４７１ｍｌ／ｇであり、上記の量の計算に用いた。

【０１７９】

一般法１．４の溶液の製造に以下の量を用いた。

【０１８０】

８９．９０４２ｇのシュウ酸銀溶液（２８．６２％のＡｇ）、
１．１２３３ｇの、２．８５％のリチウムと０．２１％の硫黄を含む溶液、
３．３２３０ｇの、１．００％のタングステンと１．７５％のセシウムを含む溶液、
１．６６００ｇの４．１％のレニウムを含む溶液、
０．８９４７ｇの水

【０１８１】

一般法１．２で得られた支持体を、次いで方法１．５と１．６により触媒に変換した。

得られた触媒（支持体上に、支持体の総質量に対して元素として計算して２５０ｐｐｍの亜鉛が塗布されている）を、次いで一般法１．７により試験した。その結果を表１に示す。

【０１８２】

実施例４（比較例）

１４０ｇの１．１の支持体を、方法１．２で７２．２７２３ｇの亜鉛錯体溶液（１２．２質量％のＺｎ）と６．４７３８ｇの水で含浸させた。触媒の製造と１．４の溶液の添加の前に、この支持体の水吸収率を再測定した。この新たな水吸収率は０．４３５ｍｌ／ｇであり、上記の量の計算に用いた。

【０１８３】

一般法１．４の溶液の製造に以下の量を用いた。

【０１８４】

７４．６５３１ｇのシュウ酸銀溶液（２９．３５％のＡｇ）、

１．００１８ｇのリチウムと硫黄の水溶液（２．８５％のリチウム（硝酸リチウム）と０．２１％の硫黄（$(NH_4)_2SO_4$））、

１．４９６６ｇのタングステンとセシウムの水溶液（２．００％のタングステン（H_2WO_4由来）と３．５０％のセシウム（ＣｓＯＨ））、

１．１３６５ｇのレニウムの水溶液（４．１％のレニウム（過レニウム酸アンモニウム））

【０１８５】

一般法１．２で得られた支持体を、次いで方法１．５と１．６により触媒に変換した。得られた触媒（銀含浸前の支持体上に、支持体の総質量に対して元素として計算して１０００ｐｐｍの亜鉛が塗布されている）を、次いで一般法１．７により試験した。その結果を表１に示す。

【０１８６】

実施例５（比較例）

１．４の含浸溶液に０．６８３５ｇの亜鉛錯体溶液（１２．２質量％のＺｎ）と０．６４０８ｇの水をさらに加えて、一般法１．５～１．６により触媒を製造した。水吸収率が０．４７ｍｌ／ｇの支持体１４０ｇを用いた。

【０１８７】

一般法１．２～１．３の亜鉛での前含浸と焼成は行わなかった。

【０１８８】

一般法１．４の溶液の製造に、０．６８３５ｇの亜鉛錯体溶液（１２．２質量％のＺｎ）と０．６４０８ｇの水に加えて、以下の量を用いた。

【０１８９】

８８．９３４４ｇのシュウ酸銀溶液（２８．９３％のＡｇ）、

１．１１１３ｇの、２．８５％のリチウムと０．２１％の硫黄を含む溶液、

３．３２１６ｇの、１．００％のタングステンと１．７５％のセシウムを含む溶液、

１．６６３１ｇの３．１％のレニウムを含む溶液

【０１９０】

得られた触媒（支持体上に、支持体の総質量に対して元素として計算して１０００ｐｐｍの亜鉛が塗布されている）を、次いで一般法１．７により試験した。その結果を表１に示す。

【０１９１】

実施例６（比較例）

一般法１．５～１．６により触媒を製造した。一般法１．２～１．３での亜鉛の含浸は行わなかった。

【０１９２】

一般法１．４の溶液の製造に以下の量を用いた。

【０１９３】

５９．４１９９ｇのシュウ酸銀溶液（２９．０４％のＡｇ）、
０．７８４１ｇの、２．８５％のリチウムと０．２１％の硫黄を含む溶液、
１．１７５１ｇの、２．００％のタングステンと３．５０％のセシウムを含む溶液、
１．１７４９ｇの３．１％のレニウムを含む溶液、
４．９６３８ｇの水．

【０１９４】

水吸収率が０．４７ｍｌ／ｇの支持体１００ｇを、方法１．５と１．６によりこの溶液で処理した。得られた触媒を、次いで一般法１．７で試験した。その結果を表１と図１に示す。

【０１９５】

結果

実施例１～６の触媒の組成：これらの触媒は、１４．８％のＡｇと、１９０ｐｐｍのＬｉ、１４ｐｐｍのＳ、２００ｐｐｍのＷ、３５０ｐｐｍのＣｓ、３１０ｐｐｍのＲｅ、表示されたいるいろいろな量の亜鉛を含む。

【０１９６】

支持体の亜鉛錯体溶液での含浸と、それに続く銀含浸前の焼成が、初期選択性に正の効果を持つことがわかった。亜鉛で前もって含浸されていない触媒と比較すると、亜鉛の添加により、他の触媒的挙動が実質的に同じでも、最大で３．３％の「初期」選択性の改善が得られる。亜鉛濃度が高すぎると、あるいは亜鉛が触媒の他の成分と同時に塗布されると、触媒の選択性がかなり低下する（実施例４と５）。

【０１９７】

【表１】

表１：実施例１～６の触媒性能の結果

	亜鉛源	初期選択性/%	温度/℃
実施例１	錯体溶液１０００ｐｐｍ	88.4%	237
実施例２	錯体溶液５００ｐｐｍ	88.1%	239
実施例３	錯体溶液２５０ｐｐｍ	87.5%	237
実施例４	錯体溶液５%	79.5%	229
実施例５	錯体溶液５００ｐｐｍ	82.9%	236
実施例６	---------	85.1%	238

【国際調査報告】

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/IB2012/051836

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

Siehe Beiblatt

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter 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?, zinc, zinc nitrate, 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.
A	**US4410453A (NORTON CO.) 18 Okt. 1983 (18.10.1983) Beispiele 1, 4 und 7, Spalte 2, Zeilen 15-27 der Beschreibung**	1-15
A	**US20080081920A1 (SD LIZENZVERWERTUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO. KG) 03 Apr. 2008 (03.04.2008) Absatze [0002], [0008], [0013], [0015], [0019]-[0026], [0035]**	1-15
A	**US200800911038A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 17 Apr. 2008 (17.04.2008) Absatze [0007]-[0012], [0035], [0040], [0045]-[00046], Zusammenfassung**	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

„A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

„E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

„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)

„O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

„P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

„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

„X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

„Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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

„&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12 Jul. 2012 (12.07.2012)	**13 Sep. 2012 (13.09.2012)**
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Fax:	Bevollmächtigter Bediensteter Tel.:

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 2009)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/IB2012/051836

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichunf	Patentfamilie	Datum der Veröffentlichunf
US4410453A	18.10.1983	**Keine**	
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/IB2012/051836

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/IB2012/051836

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?, zinc, zinc nitrate, 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.
A	US4410453A (NORTON CO.) 18 Oct. 1983 (18.10.1983) examples 1, 4 and 7; column 2, lines 15-27 of the description	1-15
A	US20080081920A1 (SD LIZENZVERWERTUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO. KG) 03 Apr. 2008 (03.04.2008) paragraphs [0002], [0008], [0013], [0015], [0019]-[0026], [0035]	1-15
A	US20080091038A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 17 Apr.2008 (17.04.2008) Paragraphs [0007]-[0012], [0035], [0040], [0045]-[0046], abstract	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 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
"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
12 Jul. 2012 (12.07.2012)	**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

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2012/051836

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US4410453A	18.10.1983	none	
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/IB2012/051836

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

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ０７Ｄ 303/04	*(2006.01)*	Ｃ０７Ｄ 301/10		
Ｃ０７Ｂ 61/00	*(2006.01)*	Ｃ０７Ｄ 303/04		
		Ｃ０７Ｂ 61/00	３００	

(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,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,QA,RO,RS,RU,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、６７２４５ ラムプスハイム、ベートーヴェンーリング ２３
(72)発明者 ドブネル，コルネリア，カタリナ
ドイツ、６７０７１ ルートヴィッヒスハーフェン、プファーラーーフリードリヒーシュトラーセ ２アー
(72)発明者 チュールケ，ユルゲン
ドイツ、６７３４６ シュパイアー、ザンクトークラーラークロースターーヴェーク ２３

Ｆターム(参考) 4C048 AA01 BB01 CC01 XX02 XX05
4G169 AA03 AA08 AA09 BA01A BA01B BA21C BB10B BC01A BC02B BC03A BC03B BC04A BC04B BC06A BC06B BC09B BC32A BC32B BC35A BC35B BC51A BC51B BC57A BC58A BC59A BC60A BC60B BC61A BC62A BC64A BC64B BC66B BD05B BD08A BE01C BE08C BE15C CB07 CB08 CB73 DA06 EA02Y EC02X EC02Y EC17X EC20 EC22X EC22Y FA02 FB06 FB14 FB16 FB19 FB23 FB30 FB31 FB34 FB57 FC02 FC07 FC08
4H039 CA63 CC40