

(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2011-514238

(P2011-514238A)

(43) 公表日 平成23年5月6日(2011.5.6)

| (51) Int.Cl. | F 1 | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-------------|-------------|
| B01J 29/89 (2006.01) | B01J 29/89 | Z 4C048 |
| B01J 37/00 (2006.01) | B01J 37/00 | F 4G169 |
| C07D 301/06 (2006.01) | C07D 301/06 | 4H039 |
| C07D 303/04 (2006.01) | C07D 303/04 | |
| C07B 61/00 (2006.01) | C07B 61/00 | 300 |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2010-544992 (P2010-544992) | (71) 出願人 | 505341095 ライオンデル ケミカル テクノロジー、 エル. ピー. LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L. P. アメリカ合衆国デラウェア州19807, グリーンビル, ケネット・パイク 40 O 1, トゥー グリーンビル・クロッシ ング, スウィート 220 |
| (86) (22) 出願日 | 平成21年1月15日 (2009.1.15) | (74) 代理人 | 100140109 弁理士 小野 新次郎 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成22年9月28日 (2010.9.28) | (74) 代理人 | 100089705 弁理士 社本 一夫 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2009/000260 | (74) 代理人 | 100075270 弁理士 小林 泰 |
| (87) 国際公開番号 | W02009/097082 | | |
| (87) 国際公開日 | 平成21年8月6日 (2009.8.6) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 12/011,659 | | |
| (32) 優先日 | 平成20年1月29日 (2008.1.29) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国(US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】噴霧乾燥遷移金属ゼオライト及びその使用

(57) 【要約】

噴霧乾燥遷移金属ゼオライト及び貴金属を含む触媒を開示する。噴霧乾燥遷移金属ゼオライトは、遷移金属ゼオライト及びバインダーを含む。バインダーの少なくとも50重量%はチタニアである。この触媒は、オレフィン、水素、及び酸素を反応させることによってエポキシドを製造する方法において用いる。この触媒は、スラリーから容易に濾過され、減少したレベルの水素化生成物を生成する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

噴霧乾燥遷移金属ゼオライト及び貴金属を含み、当該噴霧乾燥遷移金属ゼオライトが、遷移金属ゼオライト、及びその少なくとも 50 重量 % がチタニアであるバインダーを含む触媒。

【請求項 2】

バインダーの少なくとも 80 重量 % がチタニアである、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

バインダーの少なくとも 95 重量 % がチタニアである、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 4】

遷移金属ゼオライトがチタンゼオライトである、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 5】

遷移金属ゼオライトが TS - 1 である、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 6】

貴金属が、金、銀、白金、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、レニウム、ロジウム、オスミウム、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 7】

貴金属が、パラジウム、金、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 8】

貴金属がパラジウムである、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 9】

20 ~ 80 μm の平均質量径を有する、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 10】

鉛、ビスマス、及びこれらの混合物からなる群から選択される促進剤を更に含む、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 11】

溶媒中、請求項 1 に記載の触媒の存在下において、オレフィン、水素、及び酸素を反応させることを含むエポキシ化方法。

【請求項 12】

バインダーの少なくとも 80 重量 % がチタニアである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

バインダーの少なくとも 95 重量 % がチタニアである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

遷移金属ゼオライトがチタンゼオライトである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

遷移金属ゼオライトが TS - 1 である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 16】

貴金属が、金、銀、白金、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、レニウム、ロジウム、オスミウム、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 17】

貴金属が、パラジウム、金、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 18】

貴金属が、パラジウム、金、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 19】

貴金属がパラジウムである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 20】

10

20

30

40

50

触媒が、鉛、ビスマス、及びこれらの混合物からなる群から選択される促進剤を含む、求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 2 1】

請求項 1 1 に記載の連続方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、噴霧乾燥遷移金属ゼオライト及び貴金属を含む触媒に関する。この触媒は、オレフィン、水素、及び酸素からエポキシドを製造するのに有用である。

10

【背景技術】

【0 0 0 2】

遷移金属ゼオライト触媒は、化学工業において増大する用途が見出されている（例えば、New Developments in Selective Oxidation, G. Centi 及び F. Trifiro 編, pp.33-38 を参照）。これらはしばしばスラリー中で用いられ、この場合には液体からそれらを分離することが必要である（米国特許 4,701,428; 5,354,875; 6,008,388; 6,106,803; 6,465,382; 6,958,405; 及び 7,057,056）。遷移金属ゼオライトの小さな結晶（例えば 1 μm よりも小さい）を用いる場合には、濾過によってそれらを分離することは困難である可能性がある（米国特許 6,960,671 を参照）。この問題を解決するために、遷移金属ゼオライトは噴霧乾燥法によってより大きな寸法の微少球体に形成されており、ここでは好ましくはバインダーとしてシリカが用いられている（米国特許 4,701,428; 4,954,653; 5,965,476; 6,106,803; 及び 6,524,984）。しかしながら、使用中にこれらのシリカ結合微少球体の摩損がしばしば起こり、生成する微粉がフィルターの閉塞を引き起こす可能性がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 3】

【特許文献 1】米国特許第 4,701,428 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5,354,875 号明細書

30

【特許文献 3】米国特許第 6,008,388 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 6,106,803 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 6,465,382 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 6,958,405 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 7,057,056 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 6,960,671 号明細書

【特許文献 9】米国特許第 4,701,428 号明細書

【特許文献 10】米国特許第 4,954,653 号明細書

【特許文献 11】米国特許第 5,965,476 号明細書

【特許文献 12】米国特許第 6,106,803 号明細書

40

【特許文献 13】米国特許第 6,524,984 号明細書

【非特許文献】

【0 0 0 4】

【非特許文献 1】New Developments in Selective Oxidation, G. Centi 及び F. Trifiro 編, pp.33-38

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

フィルターの閉塞を引き起こさない遷移金属ゼオライト触媒を製造することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

50

【0006】

本発明は、噴霧乾燥遷移金属ゼオライト及び貴金属を含む触媒である。噴霧乾燥遷移金属ゼオライトは、遷移金属ゼオライト及びバインダーを含む。バインダーの少なくとも50重量%はチタニアである。この触媒は、オレフィン、水素、及び酸素を反応させることによってエポキシドを製造するプロセスにおいて用いる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明は、噴霧乾燥遷移金属ゼオライトを含む触媒である。噴霧乾燥遷移金属ゼオライトは遷移金属ゼオライトを含む。ゼオライトは、明瞭な構造を有する多孔質の結晶質固体である。一般にそれらは、酸素に加えて、Si、Ge、Al、B、Pなどの1以上を含む。多くのゼオライトは、鉱物として天然に産生され、世界の多くの地域において広く採掘されている。他のものは合成であり、特定の用途のために商業的に製造される。ゼオライトは化学反応のための触媒として機能する能力を有しており、この反応は殆どがゼオライトの内孔内で起こる。遷移金属ゼオライトは、骨格中に遷移金属を含むゼオライトである。遷移金属は第3～12族の元素である。遷移金属の第1系列はScからZnである。好みの遷移金属は、Ti、V、Mn、Fe、Co、Cr、Zr、Nb、Mo、及びWである。Ti、V、Mo、及びWがより好みである。チタンゼオライトが特に好みである。

10

【0008】

好みのチタンゼオライトはチタンシリケート（チタノシリケート）である。好みは、これらは、格子骨格内にチタン、ケイ素、及び酸素以外の元素を含まない（R. Szostak, "Non-aluminosilicate Molecular Sieves", Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification (1989), Van Nostrand Reinhold, pp.205-82を参照）。少量の不純物、例えばホウ素、鉄、アルミニウム、リン、銅など、及びこれらの混合物が格子内に存在していてもよい。不純物の量は、好みは0.5重量%未満、より好みは0.1重量%未満である。好みのチタンシリケートは、一般に次の実験式： $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ （式中、xは0.0001～0.5000である）に対応する組成を有する。より好みは、xの値は0.01～0.125である。ゼオライトの格子骨格におけるSiとTiとのモル比は、有利には9.5：1～99：1、最も好みは9.5：1～60：1である。特に好みのチタンシリケートはチタンシリカライトである（Catal. Rev.-Sci. Eng., 39(3) (1997), 209を参照）。チタンシリカライトの例としては、TS-1（チタンシリカライト-1：ZSM-5アルミニノシリケートのものに類似のMFIトポロジーを有するチタンシリカライト）、TS-2（ZSM-11アルミニノシリケートのものに類似のMELトポロジーを有する）、及びTS-3（ベルギー特許1,001,038に記載）が挙げられる。また、-ゼオライト、モルデナイト、ZSM-12, MCM-22, MCM-41、及びMCM-48と同形の骨格構造を有するチタンシリケートも用いるのに好適である。MCM-22, MCM-41, 及びMCM-48ゼオライトの例は、米国特許4,954,325; 6,077,498; 及び6,114,551; Maschmeyer, T.ら, Nature 378(9) (1995) 159; Tanev, P.T.ら, Nature 368 (1994) 321; Corma, A., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1998) 579; Wei D.ら, Catal. Today 51 (1999) 501; に記載されている。最も好みのチタンゼオライトはTS-1である。

20

【0009】

噴霧乾燥遷移金属ゼオライトは、溶液、懸濁液、又はペーストから球状粒子を生成させる噴霧乾燥法によって形成される。噴霧乾燥は、液体の霧化を利用して液滴を生成させ、これを気体媒体中で移動させながら個々の粒子に乾燥する（Maters, K., Spray Drying in Practice, SprayDryConsultant International ApS (2002) pp.1-15を参照）。噴霧乾燥はチタンゼオライトなどのゼオライトの形成において公知である（例えば、米国特許4,954,653; 4,701,428; 5,500,199; 6,524,984; 及び6,106,803; を参照）。一般に、噴霧乾燥器を用いる。噴霧乾燥器は、通常は大きな垂直の室であり、これを通して加熱ガスを送風し、その中へ溶液、懸濁液、又はポ

30

40

50

ンプ移送可能なペーストを好適な噴霧器によって噴霧する。噴霧乾燥によって製造される粒子は、一般に直径が 5 μm ~ 1 mm である。

【0010】

遷移金属ゼオライトは、一般に有機構造規定剤 (organic templating agent) の存在下で製造される（例えば米国特許 6,849,570 を参照）。好適な構造規定剤としては、アルキルアミン、第4級アンモニウム化合物等が挙げられる。ゼオライトを結晶化する場合には、通常はその孔内に有機構造規定剤を含む。構造規定剤を含むゼオライトは、最初にか焼することなく、噴霧乾燥して本発明の触媒を製造することができる。或いは、ゼオライトを、噴霧乾燥する前に酸素含有雰囲気中でか焼して構造規定剤を除去する。

【0011】

噴霧乾燥遷移金属ゼオライトはバインダーを含む。バインダーは、噴霧乾燥粒子の機械的強度及び/又は物理特性（例えば、破碎強度、表面積、孔径、孔体積）の向上を助ける。時には、バインダーは、遷移金属ゼオライトの化学特性（例えば酸性度、塩基性度）及びその触媒活性を変化させる可能性がある。一般に、バインダーは、触媒の 1 ~ 90 重量%、好ましくは 2 ~ 60 重量%、より好ましくは 5 ~ 50 重量% を構成する。バインダーの濃度は、粒子を酸素含有雰囲気中でか焼して有機成分を除去した後の噴霧乾燥粒子の非ゼオライト成分の重量%として定義される。

【0012】

バインダーの少なくとも 50 重量%、好ましくは少なくとも 80 重量%、より好ましくは少なくとも 95 重量% はチタニアである。チタニア又は二酸化チタンとしては、アナターゼ及びルチルが挙げられる。チタニアに加えて、バインダーには他の金属酸化物、非金属酸化物、混合酸化物、クレーなどを含ませることができる。これらとしては、シリカ、アルミナ、マグネシア、シリカアルミナ、モンモリロナイト、カオリン、ベントナイト、ハロイサイト、ディッカイト、ナクライト、及びアノーキサイトなど、並びにこれらの混合物が挙げられる。クレーの例は、"Chapter 2. Clay as Potential Catalyst Material", Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions (1992), Kodansha Ltd., Tokyoにおいて見ることができる。

【0013】

噴霧乾燥のために好適な懸濁液を製造する 1 つの好ましい方法は、遷移金属ゼオライト、チタニアゾル、及び場合によっては更なる溶媒を混合することである。ゾルは、液体中の固体粒子のコロイド状懸濁液である。ゾルにおいては、熱エネルギーによってコロイド状粒子がブラウン運動として知られる一定でランダムの搅拌下に保持される。この熱駆動力は、重力作用よりも大きなものでなければならず、これはそれぞれの粒子が非常に小さい質量を有していなければならないことを意味する。コロイド状粒子は、通常は球状か又はほぼ球状である。これらの寸法は材料の性質によって定まり、通常は金属又は非金属酸化物では < 0.2 μm である。Pierre, A.C., "Sol-Gel Technology", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, オンライン版, 2008 を参照。チタニアゾルは、液相中に分散しているチタニア（より正確には水和チタニア）の小さな粒子の集合体を含む。

【0014】

任意のチタニアゾルを用いて触媒を製造することができる。チタニアゾルを製造するために多くの技術が用いられている。米国特許 4,612,138; 5,403,513; 及び 6,420,437; 米国特許出願公開 2004/0241502; J. Petrochem. Photobiol. A 156 (2003) 219; を参照。

【0015】

1 つの方法においては、チタニアゾルは、チタニア前駆体を溶媒中で加水分解することによって製造する。好適な溶媒としては、水、アルコール、アミド、ニトリルなど、並びにこれらの混合物が挙げられる。好ましい溶媒は、水、アルコール、及びそれらの混合物である。チタニア前駆体は、加水分解及び/又はか焼によってチタニアに転化させることのできる化合物である。好適なチタニア前駆体としては、チタン塩、チタンアルコキシド、チタンオキシハロゲン化物などが挙げられる。好適なチタニア前駆体の例としては、塩

化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニル、オキソ硫酸チタニル、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトライソブロキシド、チタンテトラ-tert-ブトキシド、チタンテトラフェノキシド、チタンフェノキシトリクロリド、チタントリフェノキシクロリド、チタンアセチルアセトネート、チタンエトキシトリフルオリド、チタンエトキシトリクロリド、チタンエトキシトリブロミド、チタンジエトキシジフルオリド、チタンジエトキシジクロリド、チタンジエトキシジブロミド、チタントリエトキシフルオリド、チタントリエトキシクロリド、チタンイソブロキシトリクロリド、及びチタンジイソブロキシジクロリドが挙げられる。

【0016】

加水分解剤、例えば水、酸、又は塩基を用いてチタニア前駆体を加水分解する。好適な酸としては、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、及びカルボン酸（例えば、ギ酸、酢酸、安息香酸）が挙げられる。加水分解剤として有用な好適な塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、及び重炭酸ナトリウムが挙げられる。除去するのが困難な金属カチオン又は無機アニオンを導入しないので、有機酸及び塩基が好ましい加水分解剤である。

10

【0017】

加水分解反応から製造されるチタニアゾルを用いて、更なる処理を行わずに触媒を製造することができる。或いは、ゾルから単離することのできるアモルファスチタニアを有機塩基又は酸溶液中で解膠させる。解膠は、凝集コロイドを再分散するプロセスである。これを用いてアモルファスの沈殿物をコロイド状のゾルに分散させる。解膠は、ゾル中の粒子の粒径及びモルホロジーを変化させることができることが知られている。Mater. Sci. Eng. C 15 (2001) 183を参照。好適な解膠剤は、チタニア沈殿物と強く相互作用し、コロイド状チタニア粒子の表面上に電荷を運んでゾルを安定化させることができるものである。多くの有機アミン及びカルボン酸、特に嵩高の有機基を有するものを解膠剤として用いることができる。解膠剤は、立体的及び電気的効果の両方をもたらしてコロイドを安定化させる。好ましい塩基性解膠剤としては、*t*-ブチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、及びシクロヘキシルアミンが挙げられる。好ましい酸性解膠剤としては、多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸（例えば、グルコン酸、グリコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸）、及び縮合リン酸（例えばピロリン酸、ポリリン酸）が挙げられる。

20

【0018】

チタニアゾルは、チタニアから直接製造することができる。チタニアの微粒子（< 1 μm）を、水、アルコール、又は両方の混合物と混合してチタニアゾルを形成することができる。

30

【0019】

チタニアゾル及び遷移金属ゼオライトに加えて、噴霧乾燥のために好適な懸濁液には、他のバインダー又はバインダー前駆体を含ませることができる。バインダー前駆体は、加水分解及び/又はか焼によってバインダーに転化させることができる化合物である。バインダー前駆体の例としては、オルトケイ酸エステル、アルコキシシラン、及びアルコキシアルミネートが挙げられる。これらの幾つかの具体例は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブロキシシラン、及び類似のトリアルコキシアルミニウム化合物である。

40

【0020】

噴霧乾燥のために好適な懸濁液は、通常は50～90重量%の溶媒、1～40重量%の遷移金属ゼオライト、及び1～40重量%のチタニアを含む。チタニアに対する遷移金属ゼオライトの量は、通常は重量で95:5～5:95、好ましくは9:1～1:1の範囲である。

【0021】

懸濁液は噴霧乾燥器内で処理する。噴霧乾燥中においては、まず懸濁液を霧化装置によって微細液滴に破壊し、これを次に流動化し、プロセスガス（乾燥ガスとも呼ぶ）中で乾

50

燥する。好適な霧化装置は、例えば、一流体加圧ノズル、二流体霧化ノズル、又はロータリー霧化装置である。プロセスガスの入口温度は、100～700の間、好ましくは150～500の間であってよく、プロセスガスの出口温度は、50～200の間、好ましくは80～160の間であってよい。噴霧された液滴をプロセスガスによって乾燥して、微小球体を生成させる。プロセスガス及び噴霧乾燥する液滴は、同じか又は反対の方向に通過させることができる。

【0022】

噴霧乾燥器から回収される微少球体は、次に200～1000の間、好ましくは400～700の間の温度でか焼することができる。か焼は不活性ガス中で行うことができる。窒素が1つの好ましい不活性ガスである。1つの好ましい態様においては、微少球体を、まず窒素雰囲気中、次に酸素含有雰囲気中でか焼する。

10

【0023】

か焼した微少球体は、一般に5～500μm、好ましくは20～80μmの平均質量径を有する。微少球体の粒径は、部分的に、噴霧する液滴の寸法及び懸濁液中の固体の割合によって定まる。

【0024】

触媒は貴金属を含む。好適な貴金属としては、金、銀、白金、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、レニウム、ロジウム、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましい貴金属は、Pd、Pt、Au、Re、Ag、及びこれらの混合物である。パラジウム、金、及びこれらの混合物が特に望ましい。通常は、触媒中に存在する貴金属の量は、0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲である。1つの特定の態様においては、触媒は、触媒の全重量に対して少なくとも0.01重量%のパラジウムを含む。

20

【0025】

貴金属の源として用いる貴金属化合物又はコンプレックスの選択に関しては、特に制限はない。好適な化合物としては、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物（例えば、塩化物、臭化物）、カルボン酸塩（例えば酢酸塩）、並びに貴金属のアミン又はホスフィンコンプレックス（例えば、パラジウム（II）テトラアミンプロミド、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0））が挙げられる。

30

【0026】

遷移金属ゼオライトと貴金属との重量比は特に重要ではない。しかしながら、10：1～5,000：1（貴金属のグラム数に対する遷移金属ゼオライトのグラム数）の遷移金属ゼオライトと貴金属との重量比が好ましい。

【0027】

触媒には、促進剤を含ませることができる。促進剤は触媒の性能（例えば、触媒の活性、選択性、寿命）の向上を助ける。好ましい促進剤としては、鉛、ビスマス、亜鉛、アルカリ土類金属、ランタニド金属など、及びこれらの混合物が挙げられる。特に好ましい促進剤は、鉛、ビスマス、及びこれらの混合物からなる群から選択される。促進剤は、貴金属を加えるために用いるものと同様の方法によって触媒上に加えることができる。促進剤の源として用いる化合物の選択は重要ではないが、好適な化合物としては、金属のカルボン酸塩（例えば酢酸塩）、ハロゲン化物（例えば、塩化物、臭化物、ヨウ化物）、硝酸塩、硫酸塩などが挙げられる。触媒中に存在する促進剤金属の通常の量は、触媒に対して約0.001～5重量%、好ましくは0.001～2重量%の範囲である。

40

【0028】

貴金属を触媒中に含ませる方法は重要ではない。1つの方法においては、遷移金属ゼオライトを噴霧乾燥しながら貴金属を含ませることができる。例えば、好適な貴金属源を、チタニアゾル及び遷移金属ゼオライトを含むスラリーに加え、スラリーを微少球体に噴霧乾燥することができる。他の方法においては、噴霧乾燥した遷移金属ゼオライトをまず形成し、その後に貴金属を含ませる。例えば含浸、吸着、イオン交換、及び沈殿などの多くの技術を用いて貴金属を加えることができる。

50

【0029】

本発明は、また、オレフィン、水素、及び酸素を触媒の存在下で反応させることを含むエポキシ化方法も包含する。

この方法においてはオレフィンを用いる。好適なオレフィンとしては、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合、及び一般に2~60個の炭素原子を有する任意のオレフィンが挙げられる。好ましくは、オレフィンは2~30個の炭素原子の非環式アルケンであり、この方法はC₂~C₆オレフィンをエポキシ化するのに特に好適である。ジエン又はトリエンにおけるように1個よりも多い二重結合がオレフィン分子中に存在していてよい。オレフィンは炭化水素であってよく、或いはハロゲン、カルボキシル、ヒドロキシル、エーテル、カルボニル、シアノ、又はニトロ基などのような官能基を含んでいてよい。特に好ましい方法においては、オレフィンはプロピレンであり、エポキシドはプロピレンオキシドである。

10

【0030】

酸素及び水素が必要である。酸素及び水素の任意の源が好適であるが、分子状酸素及び分子状水素が好ましい。水素と酸素とのモル比は、通常はH₂ : O₂ = 1 : 100~5 : 1の範囲で変化させることができ、1 : 5~2 : 1が特に好ましい。酸素とオレフィンとのモル比は、通常は1 : 1~1 : 20、好ましくは1 : 1.5~1 : 10である。比較的高い酸素/オレフィンのモル比(例えば1 : 1~1 : 3)が特定のオレフィンのためには有利である可能性がある。

20

【0031】

オレフィン、酸素、及び水素に加えて、本方法においては好ましくは不活性ガスを用いる。任意の所望の不活性ガスを用いることができる。好適な不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン、及び二酸化炭素が挙げられる。1~8個、特に1~6個、好ましくは1~4個の炭素原子を有する飽和炭化水素、例えばメタン、エタン、プロパン、及びn-ブタンも好適である。窒素及び飽和C₁~C₄炭化水素が好ましい不活性ガスである。複数の不活性ガスの混合物を用いることもできる。オレフィンとガスとのモル比は、通常は100 : 1~1 : 10、特に20 : 1~1 : 10の範囲である。

20

【0032】

本方法は、連続流、半バッチ、又はバッチモードで行うことができる。連続流プロセスが好ましい。

30

15~3,000 psigの圧力で運転することが有利である。本方法は、所望のオレフィンエポキシ化を達成するのに有効な温度、好ましくは0~200、より好ましくは20~150の範囲の温度で行う。好ましくは、反応混合物の少なくとも一部は反応条件下で液体である。

【0033】

好ましくは本方法においては反応溶媒を用いる。好適な反応溶媒は反応条件下で液体である。これらとしては、例えば、アルコールのような酸素含有炭化水素、トルエン及びヘキサンのような芳香族及び脂肪族溶媒、アセトニトリルのようなニトリル、二酸化炭素、及び水が挙げられる。好適な酸素含有溶媒としては、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、二酸化炭素、水など、及びこれらの混合物が挙げられる。好ましい酸素含有溶媒としては、水、及び低級脂肪族C₁~C₄アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、及びこれらの混合物が挙げられる。

40

【0034】

反応溶媒を用いる場合には、緩衝剤を用いることが有利である可能性がある。緩衝剤は、エポキシ化中にグリコール又はグリコールエーテルが形成するのを抑止するために反応において用い、反応速度及び選択性を向上させることができる。緩衝剤は、通常は溶媒に加えて緩衝液を形成するか、或いは溶媒及び緩衝剤を別々に加える。有用な緩衝剤としては、混合物中におけるその性質及び割合が、それらの溶液のpHが好ましくは3~12、より好ましくは4~10、最も好ましくは5~9の範囲となるようなものである任意の好適な酸素酸の塩が挙げられる。好適な酸素酸の塩はアニオン及びカチオンを含む。アニオ

50

ンとしては、リン酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、硫酸塩、カルボン酸塩（例えば酢酸塩）、ホウ酸塩、水酸化物、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩などを挙げることができる。カチオンとしては、アンモニウム、アルキルアンモニウム（例えば、テトラアルキルアンモニウム、ピリジニウム）、アルキルホスホニウム、アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンなどを挙げができる。例としては、 NH_4 、 Nb_4 、 NMe_4 、 Li 、 Na 、 K 、 Cs 、 Mg 、および Ca カチオンが挙げられる。好ましい緩衝剤は、リン酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、硫酸塩、水酸化物、及び酢酸塩からなる群から選択されるアニオン；並びにアンモニウム、アルキルアンモニウム、アルキルホスホニウム、アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンからなる群から選択されるカチオン；を含む。緩衝剤には、好ましくは1種類よりも多い好適な塩の組み合わせを含ませることができる。通常は、溶媒中の緩衝剤の濃度は、0.0001M～1M、好ましくは0.0005M～0.3Mである。緩衝剤には水酸化アンモニウムを含ませることができ、これはアンモニアガスを反応系に加えることによって形成することができる。例えば、水酸化アンモニウムのpH=12～14の溶液を用いて反応系のpHを平衡化させることができる。より好ましい緩衝剤としては、アルカリ金属リン酸塩、リン酸アンモニウム、及び水酸化アンモニウムが挙げられる。リン酸アンモニウム緩衝剤が特に好ましい。

10

【実施例】

【0035】

以下の実施例によって本発明を例示する。

20

実施例1：

チタニアバインダーを用いた噴霧乾燥TS-1：

米国特許4,410,501及び4,833,260に開示の手順に従うことによって、しかしながらか焼は行わずにチタンシリカライト-1（TS-1）を調製した。

【0036】

J. Photochem. Photobiol. A 156 (2003) 219に開示の手順に従うことによって透明のチタニアゾルを調製した。非か焼TS-1（250g）、上記で調製したチタニアゾル（1041g）、及び脱イオン水（427g）を混合することによって水性スラリーを調製した。2点粉末放出用に設計されたMobile Minor Spray Dryer (Niro Inc.) 及びロータリー霧化装置を用いてスラリーを噴霧乾燥した。乾燥室は、2.7フィートの内径、及び2フィートの円筒高さ、並びに60°の角度の円錐形の底部を有していた。Watson Marlow蠕動ポンプ（モデル521CC）を用いてスラリーを霧化装置のホイールに供給し、出口温度を制御した。乾燥室の底部において主生成物を回収し、微粉をサイクロン回収器に送った。乾燥/キャリアガスとして窒素を80kg/時の流速で用いた。入口温度は220に設定した。霧化装置のホイールを27,000 RPMに設定した。Watson Marlow蠕動ポンプを用いて水を蒸発させ、乾燥室の出口温度を95に制御した。乾燥室の底部において生成物を回収した。その平均質量径は28μmであった。噴霧乾燥したTS-1を、空気中550においてか焼した。か焼した噴霧乾燥TS-1は、約70重量%のTS-1、及び約30重量%のチタニアバインダーを含んでいた。

30

【0037】

比較例2：

40

シリカバインダーを用いた噴霧乾燥TS-1：

酸化亜鉛を用いなかった他は米国特許出願公開20070027347に開示の手順に従うことによって噴霧乾燥TS-1を調製した。噴霧乾燥TS-1を、空気中550においてか焼した。か焼した噴霧乾燥TS-1は、約80重量%のTS-1、及び20重量%のシリカを含んでいた。その平均質量径は31μmであった。

【0038】

実施例3：

チタニア上Pdを結合させたTS-1（触媒A）：

実施例1で調製したチタニアバインダーを用いた噴霧乾燥TS-1の試料（16g）に、パラジウムテトラアミンジナイトレート水溶液（5.37重量%のPd）を30にお

50

いて含浸させた。スラリーのpHを7.6に調節した。固体を濾過し、乾燥し、次に空气中300において3時間か焼した。か焼した固体を石英管に移し、100において4体積%の窒素中水素の流れ(100mL/時)で3時間処理した。得られた物質(触媒A)は0.1重量%のPdを含んでいた。

【0039】

比較例4:

シリカ上Pdを結合させたTS-1(触媒B):

実施例2で調製したシリカバインダーを用いた噴霧乾燥TS-1を用いた他は、実施例3の手順を繰り返した。得られた物質(触媒B)は0.1重量%のPdを含んでいた。

【0040】

10

実施例5:

チタニア上Pd/Auを結合させたTS-1(触媒C):

Na_2PdCl_4 (19.9重量%のPd、0.05g)、 NaAuCl_4 水溶液(20.74重量%Au、0.048g)、及び脱イオン水(30g)を混合することによって溶液を調製した。この溶液を、実施例1で調製した噴霧乾燥TS-1(18g)と配合した。 NaHCO_3 粉末を加えてpHを7.1に調節した。スラリーを40において4時間攪拌した。固体を濾過し、脱イオン水(100g×2)で洗浄し、次に乾燥した。固体を空气中300においてか焼した後、更なる脱イオン水(30g×6)で洗浄して残留塩化物を除去した。固体を空气中550において4時間か焼した。か焼した固体を石英管に移し、100において4体積%の窒素中水素の流れ(100mL/時)で3時間処理した。得られた触媒(触媒C)は、0.05重量%のPd及び0.04重量%Auを含んでいた。

20

【0041】

比較例6:

シリカ上Pd/Auを結合させたTS-1(触媒D):

実施例2で調製したシリカバインダーを用いた噴霧乾燥TS-1を用いた他は、実施例3の手順を繰り返した。得られた物質(触媒D)は、0.05重量%のPd及び0.05重量%Auを含んでいた。

【0042】

30

実施例7:

触媒Aを用いるプロピレンのエポキシ化:

リン酸二水素アンモニウム(5.75g)を脱イオン水(250g)及びメタノール(750g)中に溶解することによって、リン酸二水素アンモニウム溶液を調製した。

【0043】

40

300mLのステンレススチール反応器に、触媒A(3.0g)、及び上記で調製したリン酸二水素アンモニウム溶液(100mL)を充填した。反応器内のスラリーを約300psig下で50に加熱し、800rpmで攪拌した。更なるリン酸二水素アンモニウム溶液を約50g/時の速度で反応器にポンプ供給した。供給ガス流速は、5体積%の窒素中酸素に関しては約4500scm(標準立方センチメートル/分)、プロピレンに関しては280scm、及び水素に関しては110scmであった。供給ガスを反応器に連続的に通しながら、背圧調節器によって反応器内の圧力を300psigに保持した。気体流出流をオンラインガスクロマトグラフ(GC)によって分析した。液体を12時間毎にオンラインGCによって分析した。試験を90時間継続した。形成された生成物は、プロピレンオキシド(PO)、プロパン、並びにプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、及びジプロピレングリコールメチルエーテルなどのプロピレンオキシドの誘導体を含んでいた。計算結果を表1に示す。触媒の生産性は、触媒1gあたり1時間あたりの形成されたPO(その後に反応してPO誘導体を形成したPOを含む)のグラム数として定義される。POE(モル)=POのモル数+PO誘導体中のPO単位のモル数。PO/POE=(POのモル数)/(POEのモル数)×100。プロピレンのPOEへの選択率=(POEのモル数)/(形成さ

50

れたプロパンのモル数 + P O E のモル数) × 100。プロピレンのプロパンへの選択率 = (プロパンのモル数) / (形成されたプロパンのモル数 + P O E のモル数) × 100。

【0044】

若干の触媒の崩壊が反応中に起こったが、触媒は容易に濾過することができた。フィルターの閉塞は観察されなかった。S E M 画像は、若干の触媒粒子が大塊に崩壊したが、認められる量の触媒ダストは生成されなかったことを示す。

【0045】

比較例 8 :

触媒 B を用いるプロピレンのエポキシ化 :

触媒 A に代えて触媒 B を用いた他は、実施例 7 の手順を繰り返した。試験結果を表 1 に示す。 10

【0046】

若干のフィルターの閉塞が観察された。用いた触媒の S E M 画像は、触媒の摩損のために若干のダストが形成されたことを示す。

実施例 9 :

触媒 C を用いるプロピレンのエポキシ化 :

触媒 A に代えて触媒 C を用いた他は、実施例 7 の手順を繰り返した。試験結果を表 2 に示す。 20

【0047】

実施例 7 と同様に、若干の触媒の崩壊が反応中に起こったが、触媒は容易に濾過することができた。フィルターの閉塞は観察されなかった。S E M 画像は、若干の触媒粒子が大塊に崩壊したが、認められる量の触媒微粉は生成されなかったことを示す。 20

【0048】

比較例 10 :

触媒 D を用いるプロピレンのエポキシ化 :

触媒 A に代えて触媒 D を用いた他は、実施例 7 の手順を繰り返した。試験結果を表 2 に示す。 30

【0049】

実施例 8 と同様に、若干のフィルターの閉塞が観察された。用いた触媒の S E M 画像は、触媒の摩損のために若干のダストが形成されたことを示す。 30

表 1 及び表 2 は、貴金属を含むチタニア結合 T S - 1 触媒は、プロピレンエポキシ化反応において、シリカ結合触媒が同等の反応条件下で生成するよりも非常に少ないプロパン(水素化生成物)を生成することを示す。

【0050】

【表 1】

表 1

| 実施例 | 7 | 比較例 8 |
|--------------------------|------|-------|
| 触媒 | A | B |
| 触媒生産性, g-POE/g・触媒/時 | 0.41 | 0.34 |
| プロピレンの POE への選択率, %モル/モル | 91 | 76 |
| プロピレンのプロパンへの選択率, %モル/モル | 9 | 24 |
| PO/POE, モル/モル | 94 | 94 |

【0051】

【表 2】

表 2

| 実施例 | 9 | 比較例 10 |
|--------------------------|------|--------|
| 触媒 | C | D |
| 触媒生産性, g-POE/g-触媒/時 | 0.17 | 0.18 |
| プロピレンの POE への選択率, %モル/モル | 98 | 77 |
| プロピレンのプロパンへの選択率, %モル/モル | 2 | 23 |
| PO/POE, モル/モル | 98 | 96 |

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | | | |
|--|---|--|--|-----------------------|
| International application No PCT/US2009/000260 | | | | |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J21/06 B01J23/38 B01J23/44 B01J29/89 B01J37/00 C07D301/06 C07D301/10 | | | | |
| 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) B01J | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | | | Relevant to claim No. |
| X | US 2007/027347 A1 (MILLER JAY F [US] ET AL) 1 February 2007 (2007-02-01) cited in the application abstract paragraphs [0009], [0011], [0013], [0014], [0021], [0026], [0031] examples claims 1-4, 16, 18, 19 | | | 1-21 |
| X | US 6 551 546 B1 (GROSCH GEORG HEINRICH [DE] ET AL) 22 April 2003 (2003-04-22) column 1, line 23 - line 29 column 1, line 36 - line 38 column 8, line 62 - column 9, line 4 column 9, line 38 - line 57 column 10, line 6 - line 8 column 11, line 4 - line 8 examples 4, 5 | | | 1-21 |
| | | | | -/- |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report | | |
| 15 June 2009 | | 02/07/2009 | | |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Omegna, Anna | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/000260

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | WO 2005/092874 A (LYONDELL CHEMICAL TECH LP [US]) 6 October 2005 (2005-10-06) abstract examples 1,5 | 1-21 |
| X | US 6 646 142 B1 (MEIMA GARMT R [NL] ET AL) 11 November 2003 (2003-11-11) abstract column 13, line 56 – column 14, line 9 | 1-21 |
| Y | example 6 claims 1,12,22-24,36 | 1-21 |
| Y | US 6 106 803 A (HASENZAHL STEFFEN [DE] ET AL) 22 August 2000 (2000-08-22) abstract column 1, line 62 – column 2, line 11 column 2, line 42 – line 52 column 5, line 51 – column 6, line 2 examples | 1-21 |
| P,X | WO 2009/005562 A (LYONDELL CHEMICAL TECH LP [US]) 8 January 2009 (2009-01-08) examples 3,7 abstract column 2, line 64 – line 66 | 1-21 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|------------------------------|
| International application No |
| PCT/US2009/000260 |

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|----|------------------|---|--|
| US 2007027347 | A1 | 01-02-2007 | CA 2612319 A1 CN 101203306 A EP 1919615 A1 JP 2009502474 T KR 20080031303 A US 2007276166 A1 WO 2007018684 A1 | 15-02-2007 18-06-2008 14-05-2008 29-01-2009 08-04-2008 29-11-2007 15-02-2007 |
| US 6551546 | B1 | 22-04-2003 | AT 371494 T AU 3333699 A CA 2327765 A1 CN 1305395 A CN 1533837 A WO 9952626 A1 EP 1071506 A1 ES 2289809 T3 ID 26018 A JP 2002511335 T KR 20010052243 A MX PA00009872 A | 15-09-2007 01-11-1999 21-10-1999 25-07-2001 06-10-2004 21-10-1999 31-01-2001 01-02-2008 16-11-2000 16-04-2002 25-06-2001 08-09-2005 |
| WO 2005092874 | A | 06-10-2005 | BR PI0508828 A CA 2554842 A1 CN 1922163 A EP 1742928 A1 JP 2007529516 T KR 20070009590 A US 6867312 B1 | 14-08-2007 06-10-2005 28-02-2007 17-01-2007 25-10-2007 18-01-2007 15-03-2005 |
| US 6646142 | B1 | 11-11-2003 | NONE | |
| US 6106803 | A | 22-08-2000 | BR 9802594 A DE 19731627 A1 EP 0893158 A1 ES 2285014 T3 ES 2218730 T3 TW 513384 B ZA 9806547 A | 12-12-2000 28-01-1999 27-01-1999 16-11-2007 16-11-2004 11-12-2002 03-02-1999 |
| WO 2009005562 | A | 08-01-2009 | US 7387981 B1 | 17-06-2008 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,SE,SI,S,K,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,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,K,E,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,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(72)発明者 モラレス,エドリック

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 19382, ウエスト・チェスター, ヴァリー・ドライブ 16
25

(72)発明者 フー, グオイ

アメリカ合衆国メリーランド州 21042, エリコット・シティ, キャメルフォード・コート 1
0201

(72)発明者 グレイ, ロジャー・エイ

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 19382, ウエスト・チェスター, ピエモンド・ロード 11
1

(72)発明者 チン, クン

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 19317, チャズ・フォード, ホームステッド・レイン 40
1

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

4G169 AA08 AA09 BA04A BA04B BA04C BA07A BA07B BC21A BC25A BC32A
BC33A BC33B BC50A BC50B BC69A BC72B CB25 CB73 DA05 EB18X
EB18Y FA01 FB14 FB30 FB63 FC05 FC08 ZA37A ZA37B ZA46A
ZA46B ZD06
4H039 CA63 CC40