

(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 I	テーマコード (参考)
B O 1 J 29/89 (2006.01)	B O 1 J 29/89 Z	4 C O 4 8
B O 1 J 37/00 (2006.01)	B O 1 J 37/00 F	4 G 1 6 9
C O 7 D 301/06 (2006.01)	C O 7 D 301/06	4 H O 3 9
C O 7 D 303/04 (2006.01)	C O 7 D 303/04	
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0	

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
(86) (22) 出願日	平成21年1月15日 (2009.1.15)		ライオンデル ケミカル テクノロジー、 エル、ピー、
(85) 翻訳文提出日	平成22年9月28日 (2010.9.28)		LYONDELL CHEMICAL T ECHNOLOGY, L. P.
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/000260		アメリカ合衆国デラウェア州19807, グリーンヴィル, ケネット・パイク 40 01, トゥー グリーンヴィル・クロッシ ング, スウィート 220
(87) 国際公開番号	W02009/097082	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開日	平成21年8月6日 (2009.8.6)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	12/011,659	(74) 代理人	100089705
(32) 優先日	平成20年1月29日 (2008.1.29)		弁理士 社本 一夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰

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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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】

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。

【背景技術】

10

【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, 7 0 1, 4 2 8 ; 5, 3 5 4, 8 7 5 ; 6, 0 0 8,
3 8 8 ; 6, 1 0 6, 8 0 3 ; 6, 4 6 5, 3 8 2 ; 6, 9 5 8, 4 0 5 ; 及び 7, 0 5
7, 0 5 6）。遷移金属ゼオライトの小さな結晶（例えば 1 μ m 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,
9 6 0, 6 7 1 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, 7 0 1, 4 2 8 ; 4, 9 5 4, 6 5 3 ; 5,
9 6 5, 4 7 6 ; 6, 1 0 6, 8 0 3 ; 及び 6, 5 2 4, 9 8 4）。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, 7 0 1, 4 2 8 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5, 3 5 4, 8 7 5 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 6, 0 0 8, 3 8 8 号明細書

30

【特許文献 4】米国特許第 6, 1 0 6, 8 0 3 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 6, 4 6 5, 3 8 2 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 6, 9 5 8, 4 0 5 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 7, 0 5 7, 0 5 6 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 6, 9 6 0, 6 7 1 号明細書

【特許文献 9】米国特許第 4, 7 0 1, 4 2 8 号明細書

【特許文献 1 0】米国特許第 4, 9 5 4, 6 5 3 号明細書

【特許文献 1 1】米国特許第 5, 9 6 5, 4 7 6 号明細書

【特許文献 1 2】米国特許第 6, 1 0 6, 8 0 3 号明細書

【特許文献 1 3】米国特許第 6, 5 2 4, 9 8 4 号明細書

40

【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

【 0 0 0 6 】

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 】

【 0 0 0 7 】

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。好ましい遷移金属は、Ti、V、Mn、Fe、Co、Cr、Zr、Nb、Mo、及びWである。Ti、V、Mo、及びWがより好ましい。チタンゼオライトが特に好ましい。

【 0 0 0 8 】

好ましい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。好ましくは、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、好ましくは0.5重量%未満、より好ましくは0.1重量%未満である。好ましい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。より好ましくは、 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、最も好ましくは9.5:1～60:1である。特に好ましい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アルミノシリケートのものに類似のMFITポロジ-を有するチタンシリカライト）、TS-2（ZSM-11アルミノシリケートのものに類似のMELTポロジ-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。最も好ましいチタンゼオライトはTS-1である。

【 0 0 0 9 】

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、又はボ

10

20

30

40

50

ンブ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 $5\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ 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 $< 0.2\ \mu\text{m}$ 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合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

10

20

30

40

50

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トキシド、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プロミド、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プロミド、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、チタンイソブトキシトリクロリド、及びチタンジイソブト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。

【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。

【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（ $< 1 \mu\text{m}$ ）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。

【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、テトラブトキシシラン、及び類似のトリアルコキシアルミニウム化合物である。

【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

10

20

30

40

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5～500 μm 、好ましくは20～80 μm 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。

【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。

30

【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、スラリーを微小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。

【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

15~3,000psig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ることができる。例としては、 NH_4 、 NBu_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、 $0.0001\text{ M} \sim 1\text{ M}$ 、好ましくは $0.0005\text{ M} \sim 0.3\text{ M}$ 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 $\text{pH} = 12 \sim 14$ 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 (250 g)、上記で調製したチタニアゾル (1041 g)、及び脱イオン水 (427 g) 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 80 kg / 時の流速 で用いた。入口温度は 220°C に設定した。霧化装置のホイールを $27,000\text{ RPM}$ 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°C 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 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。噴霧乾燥した TS - 1 を、空气中 550°C 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、空气中 550°C 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 $3.1\text{ }\mu\text{m}$ 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 (16 g) 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 (100 mL / 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】

実施例 5 :

チタニア上 Pd / Au を結合させた TS - 1 (触媒 C) :

Na₂PdCl₄ (19.9 重量 % の Pd、0.05 g)、NaAuCl₄ 水溶液 (20.74 重量 % の Au、0.048 g)、及び脱イオン水 (30 g) 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 (18 g) と配合した。NaHCO₃ 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 (100 g × 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 (30 g × 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 (100 mL / 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 % の Au を含んでいた。

【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 % の Au を含んでいた。

【0042】

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 (5.75 g) を脱イオン水 (250 g) 及びメタノール (750 g) 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】

300 mL のステンレススチール反応器に、触媒 A (3.0 g)、及び上記で調製したリン酸二水素アンモニウム溶液 (100 mL) を充填した。反応器内のスラリーを約 300 psi g 下で 50 に加熱し、800 rpm で攪拌した。更なるリン酸二水素アンモニウム溶液を約 50 g / 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 4500 sccm (標準立方センチメートル / 分)、プロピレンに関しては 280 sccm、及び水素に関しては 110 sccm 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 300 psi g 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 1 g 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

10

20

30

40

50

れたプロパンのモル数 + P O E のモル数) × 1 0 0。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) × 1 0 0。

【 0 0 4 4 】

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。

【 0 0 4 5 】

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

【 0 0 4 6 】

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。

【 0 0 4 7 】

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

【 0 0 4 8 】

比較例 1 0 :

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。

【 0 0 4 9 】

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。

【 0 0 5 0 】

【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

40

【 0 0 5 1 】

【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
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
-/--	
<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 "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 15 June 2009	Date of mailing of the international search report 02/07/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Omegna, Anna

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

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	1-21
Y	examples 1,5	1-21
X	US 6 646 142 B1 (MEIMA GARMT R [NL] ET AL) 11 November 2003 (2003-11-11) abstract	1-21
Y	column 13, line 56 - column 14, line 9 example 6	1-21
Y	claims 1,12,22-24,36	1-21
Y	US 6 106 803 A (HASENZAHN STEFFEN [DE] ET AL) 22 August 2000 (2000-08-22) abstract	1-21
	column 1, line 62 - column 2, line 11 column 2, line 42 - line 52 column 5, line 51 - column 6, line 2 examples	
P,X	WO 2009/005562 A (LYONDELL CHEMICAL TECH LP [US]) 8 January 2009 (2009-01-08) examples 3,7 abstract	1-21
	column 2, line 64 - line 66	

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	15-02-2007
			CN 101203306 A	18-06-2008
			EP 1919615 A1	14-05-2008
			JP 2009502474 T	29-01-2009
			KR 20080031303 A	08-04-2008
			US 2007276166 A1	29-11-2007
			WO 2007018684 A1	15-02-2007
US 6551546	B1	22-04-2003	AT 371494 T	15-09-2007
			AU 3333699 A	01-11-1999
			CA 2327765 A1	21-10-1999
			CN 1305395 A	25-07-2001
			CN 1533837 A	06-10-2004
			WO 9952626 A1	21-10-1999
			EP 1071506 A1	31-01-2001
			ES 2289809 T3	01-02-2008
			ID 26018 A	16-11-2000
			JP 2002511335 T	16-04-2002
			KR 20010052243 A	25-06-2001
			MX PA00009872 A	08-09-2005
WO 2005092874	A	06-10-2005	BR PI0508828 A	14-08-2007
			CA 2554842 A1	06-10-2005
			CN 1922163 A	28-02-2007
			EP 1742928 A1	17-01-2007
			JP 2007529516 T	25-10-2007
			KR 20070009590 A	18-01-2007
			US 6867312 B1	15-03-2005
US 6646142	B1	11-11-2003	NONE	
US 6106803	A	22-08-2000	BR 9802594 A	12-12-2000
			DE 19731627 A1	28-01-1999
			EP 0893158 A1	27-01-1999
			ES 2285014 T3	16-11-2007
			ES 2218730 T3	16-11-2004
			TW 513384 B	11-12-2002
			ZA 9806547 A	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, SK, 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, 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, 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 1 9 3 8 2, ウエスト・チェスター, ヴァリー・ドライブ 1 6
2 5

(72)発明者 フー, グオイ

アメリカ合衆国メリーランド州 2 1 0 4 2, エリコット・シティ, キャメルフォード・コート 1
0 2 0 1

(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 1 9 3 8 2, ウエスト・チェスター, ピエモンド・ロード 1 1
1

(72)発明者 チン, クン

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 3 1 7, チャズ・フォード, ホームステッド・レイン 4 0
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