

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4401485号  
(P4401485)

(45) 発行日 平成22年1月20日 (2010.1.20)

(24) 登録日 平成21年11月6日 (2009.11.6)

(51) Int.Cl. F I  
**B O 1 J 27/045 (2006.01)** B O 1 J 27/045 M  
**C O 1 B 15/029 (2006.01)** C O 1 B 15/029

請求項の数 36 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平11-221617	(73) 特許権者	592174844
(22) 出願日	平成11年8月4日 (1999.8.4)		シンディアル、ソシエタ、ベル、アチオニ
(65) 公開番号	特開2000-202291 (P2000-202291A)		Syndial S. p. A.
(43) 公開日	平成12年7月25日 (2000.7.25)		イタリア国ミラノ、ピアーザ、ボルディー
審査請求日	平成18年7月11日 (2006.7.11)		ニ、1、サン、ドナート、ミラネーゼ
(31) 優先権主張番号	M198A001843	(74) 代理人	100064285
(32) 優先日	平成10年8月5日 (1998.8.5)		弁理士 佐藤 一雄
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)	(74) 代理人	100067079
			弁理士 小野寺 捷洋
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規触媒、過酸化水素の製造方法、及び酸化工程での過酸化水素の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素と酸素から過酸化水素を直接合成するのに用いることのできる、キャリアに担持された第VIII族に属する金属からなる触媒であって、

該キャリアがスルホン基により官能化された酸性の活性炭であり、かつ、

第VIII族に属する金属が、パラジウム、プラチナ、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、もしくはこれらの組み合わせから選ばれるものである、触媒。

【請求項 2】

金属がパラジウムである、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

第VIII族に属する金属の量がキャリアの0.05～5重量%である、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 4】

第VIII族に属する金属の量がキャリアの0.1～1重量%である、請求項 3 に記載の触媒。

【請求項 5】

官能化された活性炭が硫黄を0.1～1重量%含んでいる、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 6】

下記(a)～(e)からなる工程により得られる、請求項 1 に記載の触媒。

a) 活性炭をスルホン化剤と、スルホン化剤：活性炭の重量比を1：20から20：1

として、50～350 の温度で、接触させる工程、

b) 官能化した活性炭を、洗浄水が中性になる迄、水で洗浄する工程、

c) 工程 b) で得たスルホン化活性炭を、30～100 の温度で酸化剤を用いて処理する工程、

d) 工程 c) で得た官能化した活性炭を、洗浄水中に酸化剤がなくなる迄洗浄し、100～120 の温度で乾燥させる工程、及び最後に

e) 第VIII族の金属を、スルホン基で官能化した活性炭に担持させる工程。

【請求項7】

活性炭を50～80 の温度で、塩酸の1～5重量%水溶液を用いて洗浄する工程 a ) が、工程 a ) の前にある、請求項6に記載の触媒。 10

【請求項8】

工程 a ) において、スルホン化剤：活性炭の重量比が1：5から5：1であり、温度が70～200 である、請求項6に記載の触媒。

【請求項9】

スルホン化剤が硫酸、 $SO_3$ 、及びオレウムから選ばれるものである、請求項6に記載の触媒。

【請求項10】

工程 c ) において、1～4重量%の濃度の過酸化水素の水溶液を、スルホン化活性炭と過酸化水素の水溶液の重量比を1：10から1：100として用いる、請求項6に記載の触媒。 20

【請求項11】

スルホン化活性炭と過酸化水素の水溶液の重量比が1：20から1：50である、請求項10に記載の触媒。

【請求項12】

工程 c ) における温度が50～70 である、請求項6に記載の触媒。

【請求項13】

キャリアに担持された第VIII族の金属からなる触媒の存在下、促進剤を含む溶剤中で水素と酸素を反応させて過酸化水素を直接合成する方法であって、

該キャリアがスルホン基により官能化された酸性の活性炭であり、かつ、

第VIII族の金属が、パラジウム、プラチナ、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、もしくはこれらの組み合わせから選ばれるものである、方法。 30

【請求項14】

金属がパラジウムである、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

促進剤がハロゲンを含有する化合物である、請求項13に記載の方法。

【請求項16】

ハロゲンを含有する化合物が、臭化水素酸、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭素酸ナトリウム、臭化アンモニウム、及び塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウムのような塩素の化合物からなる群から選ばれるものである、請求項15に記載の方法。

【請求項17】 40

化合物が臭化水素酸、臭化ナトリウム、もしくは臭化カリウムである、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

促進剤を、ハロゲン化物イオンの濃度が反応媒体1リットルにつき $10^{-7}$ モルを超えるような量で用いる、請求項13に記載の方法。

【請求項19】

促進剤を、ハロゲン化物イオンの濃度が反応媒体1リットルにつき $10^{-6}$ ～ $10^{-4}$ モルとなるような量で用いる、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

反応媒体が、水、アルコール、もしくはこれらの混合物から選ばれるものである、請求 50

項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 1】

アルコールがメタノール、エタノール、イソプロパノールから選ばれるものである、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

アルコールがメタノールである、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

反応媒体が重量比 9 9 : 1 から 1 : 9 9 の水:アルコール混合物である、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 4】

水:アルコールの重量比が 9 0 : 1 0 から 5 : 9 5 である、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

反応を 0 ~ 7 0 の温度で行う、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 6】

温度が 1 5 ~ 5 0 である、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

反応を大気圧より高い全圧で、且つ水素:酸素のモル比を 1 : 1 から 1 : 1 0 0 として行う、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 8】

全圧が 5 0 ~ 3 0 0 気圧であり、且つ水素:酸素のモル比が 1 : 5 から 1 : 5 0 である、請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

酸素源として空気を用いて反応を行う、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 3 0】

触媒を、触媒に含まれる金属が反応媒体 1 リットルにつき  $1 0^{-6} \sim 1 0^{-2}$  モルとなるような量で用いる、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 3 1】

触媒を、触媒に含まれる金属が反応媒体 1 リットルにつき  $1 0^{-4} \sim 1 0^{-3}$  モルとなるような量で用いる、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 2】

下記工程 ( a ) ~ ( e ) からなる、基質の接触酸化方法。

( a ) スルホン基により官能化された酸性の活性炭に担持された第 VIII 族の金属からなる触媒の存在下、促進剤を含む溶剤中で水素と酸素を反応させて過酸化水素を調製する工程、

ここで、第 VIII 族に属する金属は、パラジウム、プラチナ、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、もしくはこれらの組み合わせから選ばれるものである、

( b ) 過酸化水素を含む反応混合物を回収する工程、

( c ) チタン - シリカライトをベースとする触媒の存在下で、過酸化水素を含む反応混合物を、オレフィン、芳香族炭化水素、アンモニア、及びカルボニル化合物から選ばれる基質と接触させて所望の酸化生成物を得る工程、

( d ) 工程 ( c ) の反応混合物から酸化生成物を回収する工程、及び

( e ) 工程 ( c ) で存在することのある未反応の基質と、工程 ( a ) 及び工程 ( c ) での反応溶剤を再循環させる工程。

【請求項 3 3】

工程 ( c ) において、触媒が、MFI 構造をもつチタン - シリカライト、及び MEL 構造もしくは MFI と MEL の中間の構造をもつチタン - シリカライトから選ばれるものである、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

MFI 構造をもつチタン - シリカライトが、アルミニウム、鉄、ホウ素、もしくはガリウムから選ばれる三価の金属で変性されている、請求項 3 3 に記載の方法。

10

20

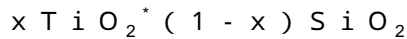
30

40

50

## 【請求項 35】

触媒が、下記式をもつチタン - シリカライトである、請求項 32 に記載の方法。



(式中、x は 0.0001 ~ 0.04 の数を表す)。

## 【請求項 36】

該方法が連続的に行われる、請求項 32 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、スルホン基により官能化された酸性の活性炭に担持された第 VIII 族の金属からなる触媒、該触媒を用いる、水素と酸素から過酸化水素を直接合成する方法、並びに、チタン - シリカライトにより触媒される酸化工程での過酸化水素溶液の使用、に関するものである。 10

## 【0002】

## 【従来の技術】

過酸化水素は、織物産業や製紙工業において漂白剤として、環境の分野で殺生物剤として、また化学工業において広く用いられている、産業上重要な生成物である。

## 【0003】

特に、例えばオレフィンのエポキシ化 (ヨーロッパ特許第 100,119 号)、カルボニル化合物のアンモオキシム化 (米国特許第 4,794,198 号)、アンモニアのヒドロキシルアミンへの酸化 (米国特許第 5,320,819 号)、及び芳香族炭化水素のヒドロキシル化 (米国特許第 4,369,783 号) のような、チタンシリカライトにより触媒される一連の酸化反応に過酸化水素を用いることが、当該技術分野で知られている。 20

## 【0004】

一般的には、アルキルアントラキノンを交互に酸化・還元させることを基本とする合成法で得られる過酸化水素の水溶液が用いられる。

しかしながら、これらの方法には、多量の試薬を用いて作業する必要があること、数多くの工程が必要とされること、中間体の価格が比較的高いこと、及び不活性な副生物が生成されることから生じる、本質的な欠点がある。

その為、過酸化水素を合成する為のその他の方法が当該技術分野で提案されている。それらの中には、水素と酸素から過酸化水素を直接合成する為に、キャリアに担持された貴金属、好ましくはパラジウムからなる触媒系を用いる方法がある。 30

## 【0005】

例えば、米国特許第 4,772,458 号明細書には、木炭に担持されたパラジウムをベースとする触媒を用いる過酸化水素の合成法が記載されている。この方法では、反応を、モル比が少なくとも 2 : 1 である水素イオンと臭化物イオンの存在下、水中で行う。

これらの H<sup>+</sup>イオンと Br<sup>-</sup>イオンは、硫酸、燐酸、塩酸、もしくは硝酸のような強酸と、臭素塩とを組み合わせる。

高濃度の過酸化水素を得る為には、通常、2.5 ~ 10 g / リットルの量の酸が必要とされる。 40

## 【0006】

多量の酸を使用すると、例えばオートクレーブの腐食といった技術的な性質の問題の他に、触媒の活性相 (金属) が反応媒体に溶解し、その結果、触媒そのものの活性や寿命が低下するといった重大な問題も生じる。

更に、反応媒体に溶解した金属は、現在利用できる再循環法を用いて回収するのが難しい。

それに加えて、この方法は臨界条件下で機能する。反応混合物の 5% を超える (通常 18%) 濃度の水素を用いるからであるが、その為、この方法は、水素 / 酸素混合物の爆発限界の範囲に入る。

## 【0007】

米国特許第4,889,705号は、 $H^+$ イオンと $Br^-$ イオンを $HBr$ として直接供給する、過酸化水素の改良された合成法に関するものである。この方法に従って作業する場合、過酸化水素を得る為には、 $10^{-4}$ モル/リットルを超える $Br^-$ イオンが必要とされる。多量のハロゲン化物を用いると、触媒の金属と生成される過酸化水素溶液の両方が不安定になる、という問題が生じる。

【0008】

これらの欠点を克服する為に、反応媒体中に酸及び/又は臭素イオンがなくても実施できる別の方法が提案された。

例えば、ヨーロッパ特許出願第492,064号明細書には、ハロゲン化樹脂、特に臭素化スチレン/ジビニルベンゼン樹脂に担持されたパラジウムをベースとする触媒を用いる、水素と酸素から過酸化水素を合成する方法が記載されている。

この反応は、硫酸、燐酸、もしくは硝酸から選ばれる酸の存在下、水中で行う。しかしながら、この方法で作業すると、得られる過酸化水素の濃度は約0.58%である。

【0009】

ヨーロッパ特許第504,741号明細書には、酸化モリブデン、酸化ジルコン、及び酸化タングステンから選ばれる酸キャリア、もしくは超酸キャリアに担持されたパラジウム、もしくはプラチナをベースとする触媒を用いる、水素と酸素から過酸化水素を合成する方法が記載されている。

この反応は、反応混合物1リットル当たり0.1ミリモルを超える量の、臭素塩から選ばれる促進剤の存在下、水中で行う。この方法に従って作業すると、過酸化水素が1%以下の濃度で得られる。

【0010】

米国特許第5,320,921号明細書には、水に溶けないようにしたヘテロポリ酸に担持させたパラジウム、もしくはプラチナをベースとする触媒を用いる、水素と酸素から過酸化水素を合成する方法が記載されている。この反応は、臭素イオン(臭化ナトリウム0.5ミリモル/リットル)の存在下、水中で行う。約1.1%の量の過酸化水素が得られる。

【0011】

従って、当該技術分野で公知のこれらの方法は、生成される過酸化水素の量についていえば、関心のもたれる工業的なスケールで利用するのに十分に高い生産性をもつものではない。

その為、過酸化水素の製造の分野では、更なる改良が必要なことは明らかである。

【0012】

スルホン基により官能化された酸性の活性炭に担持された第VIII族の金属からなる触媒の使用を基本とする簡単で便利な方法により、当該技術分野でのこれらの要求を満たすことができるということが、今回分かった。

【0013】

表面に直接結合して、反応媒体中に放出されることのない酸性の官能基を含む官能化された活性炭を用いるのは、特に以下の点で極めて有利である。

(i) 極めて少量( $< 10^{-4}$ モル/リットル)のハロゲン化物の使用可能性。

(ii) 遊離酸なしでの、もしくは微量の遊離酸( $H^+ < 10^{-4}$ モル/リットル)の存在下での作業の可能性。

(iii) 安定な触媒の製造。溶液中の貴金属の量は、3ppb未満である。

(iv) 安定な過酸化水素溶液の製造。

(v) 高濃度の過酸化水素溶液の製造。

これは、例えば溶剤除去のような中間処理作業を必要としないので、酸化工程で引き続き過酸化水素を用いるのに有利である。特に、本発明の方法により得られる過酸化水素の濃度は、チタン-シリカライトにより触媒される酸化反応に、濃縮工程なしに直接用いるのに非常に適している。

【0014】

微量のハロゲン化物や僅かな酸性度の存在は、上記の反応に直接使用するのに不利になることはない。後の工程で可能性のある、塩もしくは酸性度の導入が最低限に押さえられるからである。

**【 0 0 1 5 】****【 発明の実施の形態 】**

従って、本発明の第一の態様は、スルホン基により官能化された酸性の活性炭に担持された第VIII族の金属からなる触媒に関するものである。

本発明の更なる目的は、スルホン基により官能化された活性炭の製造方法に関するものである。

本発明はまた、スルホン基により官能化された活性炭、及び金属をベースとする触媒用のキャリアとしてのその活性炭の使用に関するものである。

10

**【 0 0 1 6 】**

本発明の更に別の目的は、促進剤、及びキャリアに担持された第VIII族の金属からなる触媒系の存在下、溶剤中で、水素と酸素から過酸化水素を製造する為の方法であって、該キャリアがスルホン基により官能化された活性炭であることを特徴とする方法に関するものである。

更に本発明は、上記のようにして得られた過酸化水素溶液の、チタン - シリカライトにより触媒される酸化工程での使用に関するものである。

本発明のその他の目的は、以下の説明、及び特許請求の範囲から明らかである。

**【 0 0 1 7 】**

20

本発明の目的に用いることのできる活性炭の例は、表面積が少なくとも  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  の市販の活性炭である。

表面積が  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超える活性炭を用いるのが好ましい。

使用する活性炭は、粉末、粒子、ペレット等の形態のものであって良い。

活性炭は、そのまま用いることができる。或いは、通常  $1 \sim 10$  重量%の塩酸水溶液である希釈された溶液を用いて、 $50 \sim 80$  で、活性炭を予め処理する。

**【 0 0 1 8 】**

官能化は、硫酸、 $\text{SO}_3$ 、もしくはオレウムから選ぶのが好ましいスルホン化剤を用いて行う。

活性炭の官能化は、通常、スルホン化剤：活性炭の重量比を  $1 : 20$  から  $20 : 1$ 、好ましくは  $1 : 5$  から  $5 : 1$  として行う。

30

官能化反応は、 $50 \sim 350$ 、好ましくは  $70 \sim 200$  の温度で、温度とスルホン化剤を考慮して選択した長さの時間、行う。

**【 0 0 1 9 】**

このように処理した活性炭を、その後、洗浄水が中性になる迄、水で洗浄する。官能化した活性炭を、酸化剤を用いて引き続き処理する。過酸化水素の希釈水溶液 ( $1 \sim 4$  重量%) を、スルホン化活性炭：過酸化水素溶液の重量比が  $1 : 10$  から  $1 : 100$ 、好ましくは  $1 : 20$  から  $1 : 50$  となるように用いるのが好ましい。

得られる懸濁液を、攪拌しながら  $1 \sim 4$  時間、 $30 \sim 100$ 、好ましくは  $50 \sim 70$  の温度に保つ。その後、濾過し、洗浄水中に酸化剤がなくなるまで洗浄した後、 $100 \sim 120$  の温度で乾燥させる。

40

**【 0 0 2 0 】**

官能化した活性炭を光電子分光法 (XPS) で特性確認すると、 $\text{C} - \text{SO}_3\text{H}$  基に固有のピークが存在していることが分かる。

この方法により、固体サンプルの表面に存在している化学種 (約  $5 \text{ nm}$  以内)、或る元素の酸化の状態、及び特定の原子のリガンドについての情報がもたらされる。実際は、シグナルの位置を、周囲との電子交換により求める。

**【 0 0 2 1 】**

硫黄についての感度限界は、分析した体積の約  $50 \text{ ppm}$  であると推定することができる ( $1257 \text{ ミクロン}^2 \times 5 \text{ nm}$ )。分析は超高真空 (UHV) ( $10^{-10} \text{ Torr}$ ) 中で行

50

う。その為、表面に物理的に吸着している種が除去され、実質的に化学的に結合している種が分析される。

サンプルが良好な導電体である為、分析は表面の静電荷の問題に影響されることはない。その為、「結合エネルギー」軸上に記録されるピークの位置は、誤差による影響を受けない。それらが、適切な内部基準により検量されているからである。

半定量分析(原子%)により、測定することのできない水素以外の、感度限界を超えて存在している全ての元素の原子濃度がもたらされる。

硫黄のシグナル(S)の高分解能分析により、相対的な化学的環境についての指標が与えられる。

#### 【0022】

図1と図2は、硫黄単独のピークを拡大して示すものである。スルホン化した活性炭のサンプルの硫黄は、約3 eV(結合エネルギー)の広がりをもって、左右対称であることが分かる。これは、単一ではあるが、エネルギー的に異なる種が表面上に存在していることを示すものである。参考用のハンドブック(Handbook of XPS、J. Chastain編、PE Corporation、ミズーリー州、米国、1992年、60~61頁)に記載されているデータと比較すると分かるように、エネルギーの極大ピークの位置( $168.4 \pm 0.2$  eV)は、167~169 eVにあることが期待されるスルホンタイプの硫黄種( $-SO_2OH$ )の存在を明確に示している。この種は、スルフィドタイプの硫黄(161~163 eV)、もしくはスルフェートタイプ(169~171 eV)の硫黄と混同されることはない。

#### 【0023】

以下の実験例に記載されているように作業すると、キャリアに対する硫黄含有率が0.3~0.5重量%の、官能化された活性炭が得られる。

しかしながら、出発キャリア、及び作業条件によっては、これらの値よりも小さいか、もしくは大きい量が導入されることがある。

0.1~1.0重量%の硫黄量は、本発明の目的には十分である。

#### 【0024】

本発明の触媒は、上記のように官能化した活性炭に、第VIII族の金属を担持させることによって作る。

第VIII族の金属の非限定的な例は、パラジウム、プラチナ、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、及びこれらの組み合わせである。パラジウム、もしくはプラチナを用いるのが好ましい。パラジウムが特に好ましい。

官能化した活性炭に担持させる金属の量は、0.05~5重量%、好ましくは0.1~1重量%である。

#### 【0025】

本発明の触媒の調製は、金属の溶解性の塩を含浸させるか、もしくは吸着させ、必要に応じて、その後、従来の方法に従って、水素もしくは化学的還元剤を用いて金属を還元することにより行うことができる。

酢酸塩、ハロゲン化物、及び蓚酸塩から選ばれる金属塩を用いるのが好ましい。

本発明の触媒は、ハロゲン化合物から選ばれる促進剤の存在下、溶剤中で水素と酸素から過酸化水素を直接製造する方法において特に有利である。

触媒は、通常、触媒に含まれる金属が反応媒体1リットルにつき $10^{-6}$ ~ $10^{-2}$ モルとなるような量で用いる。

触媒を、触媒に含まれる金属が反応媒体1リットルにつき $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$ モルとなるような量で用いると、有利な結果が得られる。

#### 【0026】

反応溶剤は、水、アルコール、もしくはこれらの混合物から選ばれるものである。

アルコールの例は、メチルアルコール、エチルアルコール、及びイソプロピルアルコールである。メチルアルコールが好ましい。

重量比が99/1から1/99、好ましくは90/10から5/95の水:アルコール混合物を用いるのが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 7 】

促進剤の例は、臭化水素酸、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭素酸ナトリウム、もしくは臭化アンモニウムのような臭素の化合物、及び塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウムのような塩素の化合物である。

臭素の化合物が、本発明の目的には好ましい。特に好ましいのは、臭化水素酸、臭化ナトリウム、及び臭化カリウムである。

促進剤は通常、ハロゲン化物イオンの濃度が反応媒体 1 リットルにつき  $10^{-7}$  モルを超えるような、好ましくは反応媒体 1 リットルにつき  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  モルとなるような量で用いる。

## 【 0 0 2 8 】

過酸化水素の製造は、触媒と促進剤の存在下、不活性ガス（例えば窒素）を用いて、もしくは用いずに、一般的には大気圧よりも高い全圧で、好ましくは 50 ~ 300 気圧で、酸素と水素を反応媒体中で反応させることにより実施する。

$H_2 / O_2$  のモル比は  $1 / 1 \sim 1 / 100$  であって、好ましくは  $1 / 5 \sim 1 / 50$  であり、また液状の反応媒体と接触している気相中の水素の濃度を、 $H_2 / O_2$  混合物の爆発限界外である、反応混合物の 4.5 モル%未満の値に保つのが都合が良い。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の一つの態様によれば、反応は、純粋な酸素の代わりに空気を用いて行うことができる。

反応は典型的には、0 ~ 90 °C、好ましくは 15 ~ 50 °C の温度で行う。

反応終了後、過酸化水素を含む溶液を回収し、触媒を濾過により分離して回収し、次の反応に再循環させる。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の方法は、従来の技術に従ってバッチで行うこともできるし、連続的に行うこともできる。

得られる過酸化水素の溶液は、そのまま用いることができる。しかしながら、必要ならば、蒸留により溶剤を除去する為に、濃縮処理に付すことができる。

## 【 0 0 3 1 】

本発明の方法は、高転化率、且つ高選択率で試薬を過酸化水素に変化させて、酸性度のない、もしくは僅かな酸性度や微量の塩しか含んでいない過酸化水素の溶液をもたらすことができる。

このようにして得られた過酸化水素の溶液は、過酸化水素の使用を含む酸化工程に、酸や溶剤の処理といった複雑な中間処理作業を行うことなく、直接用いることができる。

## 【 0 0 3 2 】

特に、本発明の方法で得られる過酸化水素溶液は、前記の特許明細書に記載されているようなチタンシリカライトにより触媒される酸化工程に、直接用いることができる。本発明の方法で得られる過酸化水素溶液が、それらの工程を実施する為の最適反応条件と、以下の点で非常に良く合致するからである。

- 溶液中の過酸化水素の濃度、
- 酸性度がなく、又は僅かな酸性度、もしくは微量の塩しか存在しないこと、
- 様々な比率で水、アルコール、もしくはそれらの混合物からなっている溶剤媒体の組成。

## 【 0 0 3 3 】

酸化工程での過酸化水素溶液の使用には、以下の工程 ( a ) ~ ( e ) が含まれる。

( a ) スルホン基により官能化された酸性の活性炭に担持された第 VIII 族の金属からなる触媒の存在下、促進剤を含む溶剤中で、水素と酸素を反応させることにより過酸化水素を調製する工程、

( b ) 過酸化水素を含む反応混合物を回収する工程、

( c ) 過酸化水素を含む反応混合物を、チタン - シリカライトをベースとする触媒の存在下で、オレフィン、芳香族炭化水素、アンモニア、及びカルボニル化合物から選ばれる基

10

20

30

40

50



質と接触させて所望の酸化生成物を得る工程、

(d) 工程(c)の反応混合物から酸化生成物を回収する工程、及び

(e) 工程(c)で存在することのある未反応の基質と、工程(a)及び工程(c)での反応溶剤を再循環させる工程。

【0034】

本発明の目的に用いることのできるチタン-シリカライトの例は、米国特許第4,410,501号明細書に記載されているMFI構造を持つチタン-シリカライト、及び、例えばアルミニウム、鉄、ホウ素、もしくはガリウムのような三価の金属により変性された上記のチタン-シリカライトである。後者は、ヨーロッパ特許第226,257号、第226,258号、及び第266,825号の各明細書に記載されている。

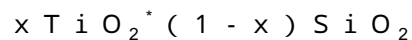
10

【0035】

ベルギー特許第1,001,038号明細書に記載されているMEL構造、もしくはMFIとMELの中間の構造をもつチタン-シリカライトも用いることができる。

【0036】

本発明による好ましい触媒は、以下の式をもつチタン-シリカライトである。



式中、xは0.0001~0.04の数を表す。

上記のチタンシリカライトは、米国特許第4,410,501号明細書に記載されている方法に従って調製することができる。この明細書には、それらチタンシリカライトの構造特性も明記されている。

20

【0037】

使用する触媒の量、及び反応条件は、酸化させようとする基質を考慮して選択する。

特に、オレフィンのエポキシ化は、ヨーロッパ特許第100,119号明細書に記載されているようにして行うことができる。本発明の方法により得られた過酸化水素のヒドロアルコール溶液を用いると、オレフィンのエポキシ化において選択性が向上し、また同時に、酸性度、及び/又は、濃度が高いとエポキシ化反応を阻害する塩が実質的に存在しない為に、処理作業が単純化される。実際、過酸化水素の溶液は、僅かな酸性度(pH約4~6、市販の過酸化水素のpHより高い)しかないものが、安定化剤なしに得られる。

【0038】

アンモオキシム化法の場合(シクロヘキサノン、過酸化水素、及びアンモニアからのシクロヘキサノンオキシムの生成)、ターブタノール(TBA)の代わりに過酸化水素のメタノール溶液を用いると、シクロヘキサノンオキシムの分離工程、及び溶剤(メタノール)の再循環が単純化される。TBAとは違い、過酸化水素のメタノール溶液は、水と共沸混合物を生成することがないからである。

30

【0039】

【実施例】

本発明をより詳しく説明する為の以下の例は、本発明そのものの範囲をどのようにも限定するものではないと、解釈されるべきものである。

【0040】

例1

活性炭の官能化

海辺に生える松の木の粉末状の活性炭(CECA)20gを、5重量%のHCl水溶液が600ml入っている1リットルのガラス製のフラスコに仕込む。この懸濁液を攪拌しながら80℃にし、この温度に2.5時間保つ。この懸濁液を室温(20~25℃)に冷却し、濾過して回収した活性炭を、塩化物が除去される迄、蒸留水で洗浄し、120℃のオーブン中で2時間乾燥させる。

40

【0041】

この活性炭を250mlのガラス製のフラスコに仕込み、96%の硫酸を40ml、ゆっくり(約2~3分かけて)添加する。この活性炭-酸混合物を均質にし、その後、油浴中で120℃に8時間加熱する。反応終了後、室温に冷却し、このように処理した活性炭を

50

、蒸留水が500ml入っている1リットルのガラス製のフラスコにゆっくり注ぎ入れる。その後、活性炭を濾過して回収し、洗浄水が中性になる迄、蒸留水で洗浄する。

【0042】

このように処理した活性炭を、過酸化水素の水溶液(3.5重量%)150ml中に懸濁させ、得られる懸濁液を攪拌しながら、70℃に2時間保つ。その後、それを濾過し、洗浄水中に過酸化水素がなくなる迄、洗浄する。スルホン化した活性炭を回収して、120℃のオープン中で2時間乾燥させる。

光電子分光法(XPS)で生じるX線により特性確認を行うと、C-SO<sub>3</sub>Hのシグナルに相当するピークの存在が認められる(図1)。

【0043】

XPS分析により得られた結果(単位:原子%)を、表1に示す。

【0044】

表1

サンプル	C	O	S	Cl	Si	Na
1	88.7%	10.7%	0.12%	0.3%	0.1%	0.06%

【0045】

スルホン化した活性炭のサンプル(No.1)について元素分析を行った。その結果(単位:mg/kg)を表3に示す。硫黄含有量は、0.39重量%である。

【0046】

例2

活性炭の官能化

例1と同じ手順を用いるが、スルホン化反応を140℃の温度で4時間行う。光電子分光法(XPS)で生じるX線により特性確認を行うと、C-SO<sub>3</sub>Hのシグナルに相当するピークの存在が認められる(図2)。

【0047】

XPS分析により得られた結果(単位:原子%)を、表2に示す。

【0048】

表2

サンプル	C	O	S	Cl	Si	Na
2	90.3%	9.1%	0.14%	0.3%	0.1%	0.08%

【0049】

スルホン化した活性炭のサンプル(No.2)について元素分析を行った。その結果(単位:mg/kg)を表3に示す。硫黄含有量は、0.48重量%である。

【0050】

例3

触媒の調製

メタノール50mlと、例1に記載したように調製した活性炭4gを、250mlのガラス製のフラスコに仕込む。

この懸濁液を攪拌しながら、酢酸パラジウムのアセトン溶液(アルドリッチ社製の98%の酢酸パラジウムを86mg、アセトン20mlに溶かしたものを)、2~3分かけて滴下する。この溶液を、40~50℃の湯浴に入れたロータリーエバポレーターで10~20分間濃縮して、溶剤の約30~50%を除去する。それを、ポンプを用いて濾過し、水で洗浄し、空気中で乾燥させた後、110℃のオープン中で2時間乾燥させる。官能化した活性炭に担持させたパラジウムを1%含む触媒が得られる。

【0051】

例4

10

20

30

40

50

触媒の調製

例 3 と同じ手順を用いるが、例 2 に記載したように調製した活性炭を 4 g 用いる。官能化した活性炭に担持させたパラジウムを 1 % 含む触媒が得られる。

【 0 0 5 2 】

例 5 (比較例)

例 3 に記載したようにして触媒を調製する。但し、海辺に生える松の木のスルホン化していない粉末状の活性炭 ( C E C A ) を用いる。

【 0 0 5 3 】

例 6過酸化水素の調製

例 4 に記載したように調製した触媒を 2 3 m g (  $Pd \ 2 \times 10^{-6}$  モル )、及び H B r を 6 p p m 含んでいる水 : メタノール ( 重量比 1 : 8 ) 溶液 ( 反応混合物 1 リットル中の  $Br^-$  は  $6 \times 10^{-5}$  モル ) を 9 g、ガラス製の円筒形の容器、テフロン製の磁気攪拌器、マノメーター、及び熱交換器を取り付けた A I S I 3 1 6 ステンレススチール製の 1 0 0 m l のオートクレーブに仕込む。

【 0 0 5 4 】

このオートクレーブを 3 0 にサーモスタット制御して閉じ、その後、水素 4 体積 %、酸素 4 体積 %、及び窒素 9 2 体積 % からなる、全圧が 6 5 a t m の予め調製した気体の混合物を仕込む。1 分間に 9 0 0 回の回転数で 1 時間攪拌し、気相を 1 5 分毎に、上記の組成をもつ気体の混合物で置換する。

【 0 0 5 5 】

その後、オートクレーブの圧を解除し、内容物を濾過して触媒を除去し、溶液のアリコート、過マンガン酸カリウムで滴定分析して過酸化水素の濃度を測定すると、反応混合物の 2 . 9 重量 % であることが分かる。

溶液の重量、及び過酸化水素の濃度の増加量から、転化水素についての選択率は 5 0 % である。

【 0 0 5 6 】

例 7過酸化水素の調製

例 6 に示したのと同じ作業条件下で、反応を行う。但し、例 4 に記載したように調製した触媒を 2 3 m g 用いる。過酸化水素を 3 . 1 重量 % 含む溶液が得られる。溶液の重量の増加量から、転化水素についての選択率は 5 8 % である。

【 0 0 5 7 】

例 8 (比較例)

例 6 に示したのと同じ作業条件下で、反応を行う。但し、例 5 に記載したように調製した触媒を 2 3 m g 用いる。過酸化水素の含有率が 0 . 2 5 重量 % の溶液が得られる。転化水素についての選択率は 7 % である。

【 0 0 5 8 】

例 9過酸化水素の連続的な調製

テスト中、1 分間の回転数を 0 ~ 2 0 0 0 に保持することのできる磁気攪拌器、圧力調節器、恒温ジャケット、及びガス流量調節器を取り付けた、ハステロイ C スチール製の 3 0 0 m l のオートクレーブ中で実験を行う。

例 4 に記載したように調製した触媒を 0 . 4 5 g (  $Pd \ 4 . 2 \times 10^{-5}$  モル )、及び H B r を 4 p p m 含んでいる水 ( 反応混合物 1 リットル中の  $Br^-$  は  $5 \times 10^{-5}$  モル ) を 1 5 0 g、このオートクレーブに仕込む。

【 0 0 5 9 】

オートクレーブを、攪拌せずに、水素 3 . 6 体積 %、酸素 4 6 . 4 体積 %、及び窒素 5 0 体積 % からなる気体の混合物を用いて 1 0 0 a t m に加圧する。その後、1 分間に 1 4 0 0 回の回転数で攪拌を行い、連続的なガス流量を 3 0 0 リットル / 時として圧を 1 0 0 a t

10

20

30

40

50

mに保つ。

15分毎に反応器から採った気相のアリコートを経クロマトグラフィーで分析することにより、反応を追跡する。

テスト中、水素の転化率を一定に保つ(45%)。

【0060】

18で4時間反応させると、過酸化水素の濃度は12.5重量%となる。転化水素についての選択率は60%である。

溶液の $\text{SO}_4^{2-}$ イオン含有率は、3ppmである。

【0061】

例10

例9と同じ手順を用いる。但し、反応媒体として、HBrを3ppm含んでいる(反応混合物1リットル中の $\text{Br}^-$ は $3 \times 10^{-5}$ モル)、重量比が10:90の水:メタノール混合物を150g用いる。

15で、過酸化水素の調製を行う。テスト中、水素の転化率は80%で一定である。反応2時間後に、過酸化水素の濃度は13.1重量%となった。転化水素についての選択率は75%である。

溶液の $\text{SO}_4^{2-}$ イオン含有率は、2.5ppmである。

【0062】

例11

磁気攪拌器、圧力調節器、恒温ジャケット、及びガス流量調節器を取り付けた、ハステロイCスチール製の380mlのオートクレーブを用いる。

例3に記載したように調製した触媒を0.60g( $\text{Pd}$   $5.6 \times 10^{-5}$ モル)、及びHBrを5ppm含んでいる水(反応混合物1リットル中の $\text{Br}^-$ は $6.2 \times 10^{-5}$ モル)を200g、このオートクレーブに仕込む。

【0063】

オートクレーブを、攪拌せずに、水素3.6体積%、酸素36.4体積%、及び窒素60体積%からなる気体の混合物を用いて95atmに加圧する。その後、1分間に1400回の回転数で攪拌を行い、同混合気体を連続的に流して、この圧に保つ。

テスト中、HBrを5ppm含む水溶液を、1時間当たり120g連続的に供給し、オートクレーブの液面を一定に保つのに必要な体積の液体を排出させる。反応は、25で8時間行う。

反応器から15分毎に採った気相のアリコートと、1時間毎に液相から採ったアリコートをガスクロマトグラフィーにより分析して、反応を追跡する。

テスト中、水素の転化率を85%に一定に保つ。

【0064】

反応4時間後に、過酸化水素の濃度は6.5重量%となる。転化水素についての選択率は60%である。溶液の $\text{SO}_4^{2-}$ イオン含有率は、2ppmである。

反応8時間後の過酸化水素の濃度、及び転化水素についての選択率は、それぞれ6.5%、及び60%で一定であり、また溶液の $\text{SO}_4^{2-}$ イオン含有率は、1ppm未満である。

【0065】

例12

例11と同じ手順を用いる。但し、重量比が4:96の水:メタノール混合物を反応媒体として用い、反応温度を20とし、また水:メタノール混合物を1時間当たり200g、連続的に供給する。

テスト中、水素の転化率を85%に一定に保つ。

反応4時間後にサンプリングを行うと、溶液の過酸化水素濃度は5.8重量%である。20時間のテスト期間中、この値はずっと一定である。水素に対する選択率は84%である。20時間後の溶液の $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度は1ppm未満である。

【0066】

例13

10

20

30

40

50

例 1 2 と同じ手順を用いる。但し、例 4 で調製した触媒を用い、反応時間を 6 0 時間に長くする。

反応 6 0 時間後の水素の転化率は 8 8 % で一定であり、過酸化水素の濃度は 6 . 2 重量 % で一定であり、また水素に対する転化率は 8 6 % である。3 0 時間後の反応溶出液の  $\text{SO}_4^{2-}$  イオン濃度は 0 である。

【 0 0 6 7 】

例 1 4

#### プロピレンの酸化

チタンシリカライト T S - 1 ( エニケム製、チタン含有率 2 . 0 5 重量 % ) を 5 g、メタノール 5 0 0 g に入れたものを、気体効果のある機械的攪拌機と、サーモスタット系 ( 反応溶液中に沈めた内部コイル、及び外部循環ジャケット ) を取り付けた 1 リットルの反応器中で懸濁させる。

この系を 4 0 にサーモスタット制御し、プロピレンで 1 . 2 a t m に加圧し ( 反応中、ずっとこの圧に保つ )、例 1 3 に記載したようにして得た 6 . 2 2 % の過酸化水素溶液を 2 6 6 g、酸化剤の添加が 1 5 分で終わるように、連続的に添加する。

【 0 0 6 8 】

この後、反応溶液のサンプルを採る。

残存している過酸化水素をヨードメトリーにより測定し、一方、反応生成物をガスクロマトグラフィーにより定量する。結果は、以下の通りである。

過酸化水素の転化率 = 9 6 %

プロピレンオキシドに対する選択率 = 9 7 %

【 0 0 6 9 】

例 1 5

#### シクロヘキサノンのアンモオキシム化

チタンシリカライト T S - 1 ( エニケム製、チタン含有率 2 . 0 5 重量 % ) を 1 0 g、

- メタノール 4 1 重量 %、
- 水 3 1 重量 %、
- シクロヘキサノン 2 0 重量 %、及び
- アンモニア 8 重量 %

からなる混合物 5 0 0 g に入れたものを、気体効果のある機械的攪拌機と、サーモスタット系 ( 反応溶液中に沈めた内部コイル、及び外部循環ジャケット ) を取り付けた 1 リットルの反応器中で懸濁させる。

この系を 8 0 にサーモスタット制御し、ヘリウムで 1 . 5 a t m に加圧し、例 1 3 で得た過酸化水素溶液 ( 6 . 2 2 % ) を 6 7 . 5 g、連続的に 5 時間添加する。

【 0 0 7 0 】

この後、反応溶液のサンプルを採る。

残存している過酸化水素をヨードメトリーにより測定し、一方、反応生成物をガスクロマトグラフィーにより定量する。結果は、以下の通りである。

シクロヘキサノンの転化率 = 9 2 . 5 %

シクロヘキサノンに対する選択率 = 9 6 %

過酸化水素の転化率は、定量的である。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

10

20

30

40

表 3

元素	CECA活性炭そのまま	活性炭No. 1	活性炭No. 2	
B	20	< 1	< 1	
Na	200	17	20	
Mg	2,000	47	47	
Al	350	60	100	10
Si (1)	300	400	380	
P	1,300	57	64	
S (1)	200	3,900	4,800	
Cl (1)	100	< 100	< 100	
K	3,800	68	90	
Ca	6,800	90	80	
Ti	3	< 1	< 1	20
Cr	1	< 1	< 1	
Mn	215	4	4	
Fe	140	30	17	
Co	< 1	< 1	< 1	
Ni	< 1	< 1	< 1	
Cu	5	2	8	
Zn	3	8	3	
Rb	8	< 1	< 1	30
Sr	17	< 1	< 1	
Nb	< 1	< 1	< 1	
Mo	1	2	< 1	
Pd	< 1	< 1	< 1	
Ag	< 1	< 1	< 1	
Ba	11	< 1	< 1	
Ta	< 1	< 1	< 1	
Hg (2)	0.11	1.3	1.3	40
Pb	< 1	< 1	< 1	
その他	< 1	< 1	< 1	

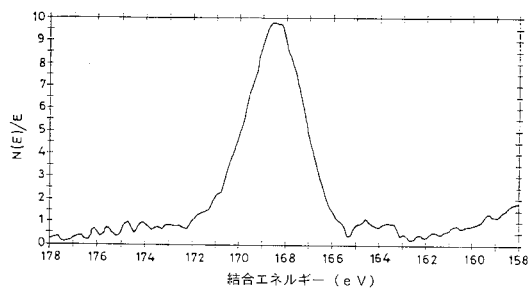
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に従う活性炭（例 1）の、光電子分光法（XPS）により測定した結果を示すグラフであって、C - SO<sub>3</sub>H のシグナルに相当するピークを示すグラフである。特

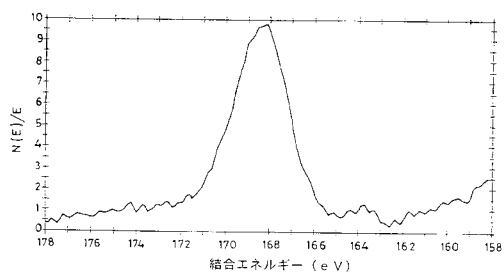
に、硫黄単独のピークを拡大して示したものである。

【図2】本発明に従う活性炭（例2）の、光電子分光法（XPS）により測定した結果を示すグラフであって、C - SO<sub>3</sub>Hのシグナルに相当するピークを示すグラフである。特に、硫黄単独のピークを拡大して示したものである。

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ジュゼッペ、パパラート  
イタリー国ミラノ、チニセッコ、バルサモ、ピア、バサリ、7
- (72)発明者 リノ、ダロイシオ  
イタリー国ノバーラ、ピア、メンティノ、25/エ
- (72)発明者 ジョルダノー、デ、アルベルティ  
イタリー国バレーゼ、ベスナーテ、ラフブ、ブリアンツォーニ、4
- (72)発明者 ピエロ、フルラン  
イタリー国トレビソ、ピア、ギラーダ、3/ディ
- (72)発明者 ビットリオ、アルカ  
イタリー国ベネツィア、キオギア、ピア、ベントゥリーニ、154
- (72)発明者 ロベルト、ブツォーニ  
イタリー国トリノ、サン、マウロ、トリネーゼ、ピア、ベンティシンクエ、アプリレ、72/ア
- (72)発明者 ラウラ、メダ  
イタリー国ノバーラ、ガリアーテ、ピア、パラリーノ、81 ピ

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開平06-191804(JP,A)  
米国特許第04661337(US,A)  
特開平04-357105(JP,A)  
特開平06-183703(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J 21/00-38/74  
WPI  
JSTPlus(JDreamII)  
JST7580(JDreamII)