

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4342310号
(P4342310)

(45) 発行日 平成21年10月14日(2009.10.14)

(24) 登録日 平成21年7月17日(2009.7.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 301/06	(2006.01)	C O 7 D 301/06	
C O 7 D 303/04	(2006.01)	C O 7 D 303/04	
B O 1 J 29/89	(2006.01)	B O 1 J 29/89	X
C O 7 B 61/00	(2006.01)	C O 7 B 61/00	3 0 0

請求項の数 18 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-545638 (P2003-545638)
 (86) (22) 出願日 平成14年10月3日(2002.10.3)
 (65) 公表番号 特表2005-514364 (P2005-514364A)
 (43) 公表日 平成17年5月19日(2005.5.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/031669
 (87) 国際公開番号 W02003/044001
 (87) 国際公開日 平成15年5月30日(2003.5.30)
 審査請求日 平成17年9月26日(2005.9.26)
 (31) 優先権主張番号 09/998,939
 (32) 優先日 平成13年11月15日(2001.11.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505341095
 ライオンデル ケミカル テクノロジー、
 エル. ピー.
 LYONDELL CHEMICAL T
 ECHNOLOGY, L. P.
 アメリカ合衆国 19807 デラウェア
 州 グリーンヴィル スウィート 238
 ケネット パイク 4001 トゥー
 グリーンヴィル クロッシング (番地な
 し)
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 宮崎 昭夫
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭酸塩改質剤を使用する直接エポキシ化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

改質剤および貴金属とチタンゼオライトを含む触媒の存在下に、溶媒中、オレフィン、
 酸素および水素を反応させることを含むエポキシドの製造方法であって、溶媒が低級脂肪
 族アルコール及び水の混合物であり、改質剤が (a) 二酸化炭素と共の炭酸カルシウムま
 たは (b) 炭酸水素アンモニウムであることを特徴とするエポキシドの製造方法。

【請求項 2】

チタンゼオライトがチタンシリカライトである請求項 1 に記載のエポキシドの製造方法

。

【請求項 3】

チタンゼオライトが TS - 1 である請求項 1 に記載のエポキシドの製造方法。

【請求項 4】

触媒が貴金属を 0.01 ~ 10 質量% 含む請求項 1 に記載のエポキシドの製造方法。

【請求項 5】

貴金属がパラジウムである請求項 1 に記載のエポキシドの製造方法。

【請求項 6】

オレフィンが C₂ ~ C₆ オレフィンである請求項 1 に記載のエポキシドの製造方法。

【請求項 7】

オレフィンがプロピレンである請求項 1 に記載のエポキシドの製造方法。

【請求項 8】

改質剤が二酸化炭素と共の炭酸カルシウムである請求項 1 に記載のエポキシドの製造方法

【請求項 9】

改質剤が炭酸水素アンモニウムである請求項 1 に記載のエポキシドの製造方法

【請求項 10】

低級脂肪族アルコールがメタノール、エタノール、イソプロパノールおよびtert-ブタノールからなる群より選ばれる請求項 1 に記載のエポキシドの製造方法。

【請求項 11】

炭酸水素アンモニウムおよびパラジウムとチタンシリカライトを含む触媒の存在下に、溶媒中、プロピレン、水素および酸素を反応させることを含むエポキシドの製造方法であって、溶媒が低級脂肪族アルコール及び水の混合物であることを特徴とするエポキシドの製造方法。

10

【請求項 12】

チタンシリカライトがTS-1である請求項 11 に記載のエポキシドの製造方法。

【請求項 13】

触媒がパラジウムを0.01～10質量%含む請求項 11 に記載のエポキシドの製造方法。

【請求項 14】

低級脂肪族アルコールがメタノール、エタノール、イソプロパノールおよびtert-ブタノールからなる群より選ばれる請求項 11 に記載のエポキシドの製造方法。

20

【請求項 15】

改質剤およびパラジウムとチタンシリカライトを含む触媒の存在下に、溶媒中、プロピレン、水素および酸素を反応させることを含むエポキシドの製造方法であって、溶媒が低級脂肪族アルコール及び水の混合物であり、改質剤が二酸化炭素と共の炭酸カルシウムであることを特徴とするエポキシドの製造方法。

【請求項 16】

チタンシリカライトがTS-1である請求項 15 に記載のエポキシドの製造方法。

【請求項 17】

触媒がパラジウムを0.01～10質量%含む請求項 15 に記載のエポキシドの製造方法。

30

【請求項 18】

低級脂肪族アルコールがメタノール、エタノール、イソプロパノールおよびtert-ブタノールからなる群より選ばれる請求項 15 に記載のエポキシドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭酸塩改質剤を使用するエポキシ化方法に関する。この方法は、改質剤および貴金属とチタンゼオライトを含む触媒の存在下でオレフィン、水素、および酸素を反応させることを含む。改質剤は(a)二酸化炭素と共の炭酸カルシウムまたは(b)炭酸水素アンモニウムである。意外なことに、この方法は、エポキシドへの高活性および高選択性、並びに増大した触媒寿命を示す。

40

【背景技術】

【0002】

エポキシドを調製する多くの様々な方法が開発されている。一般に、エポキシドは、オレフィンを触媒の存在下で酸化剤と反応させることによって製造する。プロピレンおよびエチルベンゼンヒドロパーオキシドまたはt-ブチルヒドロパーオキシド等の有機ヒドロパーオキシド酸化剤からのプロピレンオキサイドの生産は、工業的に実施されている技術である。この方法は、可溶化モリブデン触媒(特許文献1参照)、または不均一系チタニア/シリカ触媒(特許文献2参照)の存在下で実施される。過酸化水素は、エポキシドを製造するのに有用な他の酸化剤である。過酸化水素とチタンケイ酸塩ゼオライトを使用す

50

るオレフィンのエポキシ化が、特許文献3に示されている。これらの方法の両方に共通する1つの欠点は、オレフィンと反応させる前に酸化剤を製造する必要があることである。

【0003】

工業的に実施されている他の技術は、銀触媒上で酸素と反応させてエチレンオキシドにするエチレンの直接エポキシ化である。残念ながら、銀触媒は、高級オレフィンのエポキシ化にはあまり有用でないことがわかっている。それ故、最近の研究の多くは、触媒の存在下で高級オレフィンを酸素および水素と反応させる直接エポキシ化に集中している。この方法においては、酸素と水素がその場で反応して酸化剤を形成するものと考えられる。したがって、効率的な方法（および触媒）が開発されると、前もって形成される酸化剤を採用する工業的技術と比較して費用のより掛からない技術が約束される。

10

【0004】

多くの様々な触媒が高級オレフィンの直接エポキシ化のために、提案されている。例えば、特許文献4は、結晶性チタノシリケート上にパラジウム等の第V I I I族金属を含有する触媒を使用したプロピレン、酸素、および水素の反応からのプロピレンオキシドのエポキシ化を開示している。特許文献5は、Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtから選択される白金族の金属がチタンシリカライトまたはバナジウムシリカライト上に担持されている触媒を開示している。さらに、その触媒が、Fe、Co、Ni、Re、Ag、またはAuを含む、さらなる元素を含有することができることも開示されている。

【0005】

上記の直接エポキシ化触媒の1つの欠点は、それらが標準的な反応条件下でエポキシ生成物を開環して、グリコールまたはグリコールエーテル等の望ましくない開環副生物を形成する傾向があることである。特許文献6は貴金属修飾チタンゼオライトの存在下のオレフィン、酸素および水素の反応のための選択率が、反応混合物に窒素化合物を添加することにより非常に改善された直接オレフィンエポキシ化方法を記載している。触媒活性を増大すること並びに触媒寿命を最大にすることもまた経済的な方法を達成するための重要な課題である。他の化学的方法と同様に、新規な直接エポキシ化方法および触媒を開発することが望まれる。

20

【特許文献1】米国特許第3,351,635号

【特許文献2】米国特許第4,376,342号

【特許文献3】米国特許第4,833,260号

【特許文献4】特開平4-352771号

【特許文献5】米国特許第5,859,265号

【特許文献6】米国特許第6,008,388号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

要約すると、オレフィンを直接エポキシ化するための新規な方法が必要とされる。特に望ましいのは、活性、エポキシドへの選択性、並びに改善された触媒寿命を向上する方法である。本発明者は、望ましくない開環生成物を減少し、触媒活性を向上し、触媒寿命を改善する、効率的で都合のよいエポキシ化方法を発見した。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、改質剤および貴金属とチタンゼオライトを含む触媒の存在下で、オレフィン、酸素、および水素を反応させることを含むオレフィンのエポキシ化方法である。改質剤が(a)二酸化炭素と共の炭酸カルシウムまたは(b)炭酸水素アンモニウムのいずれかである。この方法は、意外にも、開環副生物の著しい減少をもたらす、改質剤を使用しない方法に比べ触媒活性並びに寿命を著しく増している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の方法では、貴金属およびチタンゼオライトを含む触媒を採用する。適当なチタ

50

ンゼオライトは、骨格中にチタン原子が置換されている多孔質モレキュラーシーブ構造を有するような結晶性物質である。使用するチタンゼオライトの選択は、エポキシ化するオレフィンの大きさと形状を含む多数の要因に依存する。例えば、オレフィンが、エチレン、プロピレン、または1-ブテン等の低級脂肪族オレフィンである場合は、比較的小さい細孔のチタンゼオライト、例えば、チタンシリカライトを使用するのが好ましい。オレフィンがプロピレンである場合は、TS-1チタンシリカライトの使用が断然有利である。シクロヘキセン等の嵩高いオレフィンに対しては、ゼオライトベータと同形の構造を有するチタンゼオライト等の大きい細孔のチタンゼオライトが好ましい場合がある。

【0009】

チタンゼオライトは、チタン原子がモレキュラーシーブの格子の枠組み中のケイ素の一部を置き換えているゼオライト様物質の類を構成する。そのような物質は、当技術分野ではよく知られている。

【0010】

特に好ましいチタンゼオライトとしては、通常チタンシリカライトと呼ばれるモレキュラーシーブの類、特に、「TS-1」(ZSM-5アルミノシリケートゼオライトと類似のMFI立体配置を有する)、「TS-2」(ZSM-11アルミノシリケートゼオライトと類似のMEL立体配置を有する)、および「TS-3」(ベルギー特許第1,001,038号に記載されている)を含む。ゼオライトベータ、モルデナイト、ZSM-48、ZSM-12、およびMCM-41と同形の骨格構造を有するチタン含有モレキュラーシーブもまた使用するのに適している。チタンゼオライトは、少量のホウ素、鉄、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、銅などは存在してもよいが、チタン、ケイ素、および酸素以外の元素は含有しないことが望ましい。

【0011】

好ましいチタンゼオライトは、一般に、次の実験式 $xTiO_2(1-x)SiO_2$ (ただし、 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中のSi:Tiのモル比は、9.5:1~99:1(最も好ましくは、9.5:1~60:1)である。比較的にチタンの多いゼオライトの使用が望ましい。

【0012】

本発明の方法で採用される触媒はまた、貴金属をも含有する。任意の貴金属(すなわち、金、銀、白金、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム)を単独もしくは組み合わせて利用することができるが、パラジウムが特に好ましい。一般に、触媒中に存在する貴金属の量は、0.01~20質量パーセント、好ましくは、0.1~10質量パーセントの範囲である。

【0013】

貴金属を触媒中に組み込み方は特に重要であるとは考えない。例えば、貴金属は、チタンゼオライトに含浸、吸着、イオン交換、沈殿によって担持させてもよい。一方、貴金属をまず無機酸化物、無機塩化物、炭素、有機ポリマー樹脂等の担体に担持させ、次いで物理的にチタンゼオライトと混合することでもよい。好ましい無機酸化物は周期律第2、3、4、5、6、13、あるいは14の元素の酸化物である。特に好ましい無機酸化物担体はシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化タングステン、非晶質チタニア-シリカ、非晶質ジルコニア-シリカ、非晶質ニオブ-シリカ等である。好ましい有機ポリマー樹脂はポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、架橋ポリエチレンイミン、およびポリベンゾイミダゾールである。適当な担体はポリエチレンイミン-シリカのような、無機酸化物担体にクラフトした有機ポリマー樹脂も含んでいる。好ましい担体は炭素も含んでいる。特に好ましい担体は炭素、シリカ、シリカ-アルミナ、チタニア、ジルコニア、およびニオブである。

【0014】

貴金属源として使用する貴金属化合物または錯体の選択に関しては特別の制限はない。例えば、適切な化合物は、貴金属の、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物(例えば、塩化物、

10

20

30

40

50

臭化物)、カルボン酸塩(例えば、酢酸塩)、およびアミン錯体である。

【0015】

同様に、貴金属の酸化状態は重要とは見なされない。例えばパラジウムの場合、パラジウムは、0 ~ +4 のいずれかの酸化状態もしくは上記酸化状態の任意の組合せであってよい。望ましい酸化状態または酸化状態の組合せを実現するには、触媒中に導入した後に貴金属化合物を完全にまたは部分的に還元すればよい。しかしながら、何らの還元なしでも、十分な触媒性能を得ることが可能である。

【0016】

貴金属の組み込み後に触媒を回収する。適切な触媒回収法としては、ろ過および洗浄、ロータリーエバポレーションなどが挙げられる。触媒は、一般にエポキシ化で使用する前に約50 以上の温度で乾燥する。乾燥温度は、好ましくは、約50 ~ 約300 である。触媒は、バインダなどをさらに含んでもよく、エポキシ化で使用する前に、形打ち、噴霧乾燥、成型または押出しして任意の望ましい形状に仕上げることができる。触媒は、付加的に、窒素、ヘリウム、真空、水素、酸素、空気等のガス中で熱処理されてもよい。熱処理温度は一般に約50 ~ 約550 である。

【0017】

本発明のエポキシ化方法は、改質剤および貴金属とチタンゼオライトを含む触媒の存在下で、オレフィン、酸素、および水素を反応させる。改質剤は(a)二酸化炭素と共の炭酸カルシウムまたは(b)炭酸水素アンモニウムのいずれかである。炭酸水素アンモニウムまたは炭酸カルシウムはエポキシ化が行なわれている反応媒体に単に加えられることができる。炭酸水素アンモニウムまたは炭酸カルシウムはエポキシ化の前あるいは開始に続いて一度に加えるか小分けにしてあるいは連続的に加えてよい。炭酸水素アンモニウムはエポキシ化反応中にその場で形成されてもよい。

【0018】

炭酸水素アンモニウムが、炭酸水素アンモニウムを使用しない同様の条件で実行される同様の反応に較べて触媒活性およびエポキシドへの選択率を改善するために有効である十分な量必要とされる。炭酸水素アンモニウムの量は約10 ppm ~ 約50000 ppm の範囲、好ましくは約100 ppm ~ 約1500 ppm の範囲である(全体の反応混合物の質量に対する炭酸水素アンモニウムの質量で測定した時)。

【0019】

用いる炭酸カルシウムの量は特別の制限はないと思われるが、最小限の量で、炭酸カルシウムを使用しない同様の条件で実行される同様の反応に較べて触媒活性およびエポキシドへの選択率を改善するのに有効だろう。好ましくは、炭酸カルシウムの量は約50 ppm ~ 約10000 ppm の範囲、最も好ましくは約150 ppm ~ 約5000 ppm の範囲である(全体の反応混合物の質量に対する炭酸カルシウムの質量で測定した時)。

【0020】

改質剤が炭酸カルシウムであるときは、二酸化炭素と共に使用されねばならない。二酸化炭素は一般に酸素、水素、およびガス相で導入されるプロピレンのような軽オレフィンを含む他の反応ガスと共に反応混合物に加えられるだろう。二酸化炭素の量には制限はないけれど、ガス中の二酸化炭素の量は一般に約0.01 容量% ~ 約90 容量%、好ましくは約0.05 容量% ~ 約5 容量% の範囲である(反応器に導入される全ガスの全容量に対するCO₂容量で測定した時)。

【0021】

本発明のエポキシ化方法は、オレフィン、酸素、および水素を改質剤および触媒の存在下で接触させることである。適当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、および一般に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 個の炭素原子を有する非環式アルケンであり、本発明の方法は、C₂ ~ C₆ のオレフィンのエポキシ化に特に適する。例えばジエンまたはトリエンにおけるように複数の二重結合が存在していてもよい。そのオレフィンは、炭化水素(すなわち、炭素原子および水素原子のみを含む)でもよく、あるいは、ハライド基、カル

10

20

30

40

50

ボキシル基、ヒドロキシル基、エーテル基、カルボニル基、シアノ基、もしくはニトロ基などの官能基を含んでいてもよい。本発明の方法は、プロピレンをプロピレンオキシドに転化するのに特に有用である。

【0022】

酸素および水素もまた本発明では必要である。酸素および水素はどんな出所であっても適当であるが、分子状酸素および分子状水素が好ましい。水素の酸素に対するモル比は、通常は、 $H_2 : O_2 = 1 : 100 \sim 5 : 1$ の範囲で変えることが可能であり、 $1 : 5 \sim 2 : 1$ が特に有利である。酸素のオレフィンに対するモル比は、通常は、 $1 : 1 \sim 1 : 20$ であり、好ましくは、 $1 : 1.5 \sim 1 : 10$ である。比較的高い酸素のオレフィンに対するモル比（例えば、 $1 : 1 \sim 1 : 3$ ）が、ある種のオレフィンには有利である。

10

【0023】

オレフィン、酸素および水素に加え、好ましくは不活性ガスキャリアを本方法では使用することができる。キャリアガスとして、如何なる望ましい不活性ガスも使用される。適当な不活性ガスキャリアは、窒素および二酸化炭素に加えて、ヘリウム、ネオン、およびアルゴン等の希ガスである。 $1 \sim 8$ 個、特に $1 \sim 6$ 個、好ましくは $1 \sim 4$ 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、および n -ブタンもまた適当である。窒素および飽和 $C_1 \sim C_4$ の炭化水素が、好ましい不活性キャリアガスである。列挙した不活性キャリアガスの混合物もまた使用することが可能である。オレフィンのキャリアガスに対するモル比は、通常、 $100 : 1 \sim 1 : 10$ 、特に $20 : 1 \sim 1 : 10$ の範囲である。

20

【0024】

特に、本発明によるプロピレンのエポキシ化において、プロパンは、適切な過剰のキャリアガスの存在下で、プロピレン、プロパン、水素、および酸素の爆発限界の混合物を確実に避け、それによって、爆発混合物が反応器内または供給配管および取り出し配管中に形成できないように供給することが可能である。

【0025】

使用される触媒の量は、チタンゼオライト中に含まれるチタンと単位時間当たり供給されるオレフィンのモル比に基づいて決定することができる。一般的に、時間あたりのチタン/オレフィン供給比 $0.0001 \sim 0.1$ を示すならば触媒が十分量存在している。

【0026】

反応させるオレフィンに応じて、本発明によるエポキシ化は、液相、気相、または超臨界相で行うことができる。本発明の方法は液相で行なわれることが好ましい。液状反応媒体を使用するとき、触媒は、懸濁または固定床の形が好ましい。その方法は、連続流モード、半バッチモードまたはバッチモードの操作を使用して実行される。

30

【0027】

エポキシ化を液相で行う場合は、 $1 \sim 100 \text{ bar}$ の圧力および1種または複数種の溶媒の存在下で作業するのが有利である。適当な溶媒としては、それだけに限らないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、および t -ブタノールなどの低級脂肪族アルコール、またはそれらの混合物、および水が挙げられる。フッ素化アルコールを使用することもできる。例として挙げたアルコール類の水との混合物を使用することもできる。

40

【実施例】

【0028】

以下の実施例は、単に本発明を説明するものである。当業者であれば、本発明の精神および請求項の範囲内にある多くの変形を認めるであろう。

【0029】

実施例1：触媒の調製

既知文献の手順に従ってTS-1を作製することができる。例えば、米国特許第4,410,501号、DiRenzio等、Microporous Materials (1997)、Vol. 10、283、またはEdler等、J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1995)、155を参照されたい。

50

【 0 0 3 0 】

触媒 1 A : T S - 1 (2 0 g 、 1 . 6 質量 % T i) 、 [P d (N H ₃)₄] (N O₃)₂] (2 . 5 4 2 g 、 5 質量パーセント P d 水溶液) 、 および脱イオン水 (8 0 g) を、 2 5 0 m l の 1 つ口丸底フラスコに入れ、青白い混合物を形成する。フラスコを 1 5 インチ (3 8 . 1 c m) の冷水還流器に接続し、次いで 1 5 0 c c / 分の流速の窒素でガスシールする。フラスコを 8 0 ° のオイルバスに挿入し、反応スラリーを攪拌する。2 4 時間攪拌後、スラリーを加圧 N₂ 下でろ過し、脱イオン水で洗浄し (1 5 0 m l 、 3 回) 、次いで固体を真空オープン中 5 0 ° で一夜乾燥する。固体触媒を次いで 4 % 酸素 (残りは窒素) 中、 1 5 0 ° で 4 時間焼成する。触媒に取り込まれた P d 量は 0 . 4 7 質量 % である。

【 0 0 3 1 】

触媒 1 B : T S - 1 への P d の取り込みを、 1 0 g の T S - 1 、 0 . 8 g の [P d (N H ₃)₄] (N O₃)₂] (5 質量 % P d 水溶液) 、 および 4 0 g の脱イオン水とする他は触媒 1 A の場合と同じ手順に従って行う。触媒に取り込まれた P d 量は 0 . 3 1 質量 % である。

【 0 0 3 2 】

実施例 2 : 改質剤の有無でのプロピレンのエポキシ化の検討

改質剤の存在下での実施例 1 で調製した触媒の性能を評価するために、酸素および水素を使用するプロピレンのエポキシ化を行う。以下の手順を採用する。

【 0 0 3 3 】

触媒を、 1 0 0 g のメタノール / 水混合物 (7 5 質量 % M e O H ; 2 5 質量 % H₂O) 中でスラリーにして、 3 0 0 m l の高圧反応器および 1 0 0 0 m l のメタノール飽和器からなる反応系に添加する。メタノール / 水混合物はラン 2 A ~ 2 C では全然改質剤を含まないが、ラン 2 D ~ 2 I では改質剤を含む (表 1 に各ランで用いた改質剤の量をリストしている) 。スラリーを次いで 6 0 ° に加熱し、 1 5 0 0 r p m で攪拌する。 1 0 % プロピレン、 4 % 酸素、 1 % 水素および 8 5 % 窒素からなるガス状供給物を、全流量 1 2 0 0 c c / 分と反応器圧力 3 0 0 p s i (約 2 M P a) で系に加える。ガス相および液相の両方の試料を採集して G C により分析する。

【 0 0 3 4 】

表 2 のエポキシ化の結果は、炭酸水素アンモニウム改質剤の使用 (ラン 2 D) が、予期せぬ増加した触媒活性、および改質剤を使用しないラン 2 A ~ C に比べて高い P O / P O E 比によって示されるように開環副生物量の減少をもたらすことを示している。 “ P O E ” は、プロピレンオキシド (P O) 、プロピレングリコール (P G) 、ジプロピレングリコール (D P G) 、 1 - メトキシ - 2 - プロパノール (P M - 1) 、 2 - メトキシ - 1 - プロパノール (P M - 2) 、 およびアセトールを含む P O 相当物を意味する。また、他のアンモニウムやカーボネートを含む化合物の使用はラン 2 E ~ I に見られるように同様の結果を示さない。面白いことに、ラン 2 D はラン 2 A ~ C に比べ 9 0 時間のエポキシ化経過後の触媒活性においていかなる損失も示していない、つまり、増加した触媒寿命を示している。

【 0 0 3 5 】

実施例 3 : 二酸化炭素と共の改質剤の有無のプロピレンのエポキシ化の検討

二酸化炭素と共の改質剤の有無での実施例 1 で調製した触媒の性能を評価するために、酸素および水素を使用するプロピレンのエポキシ化を行う。以下の手順を採用する。

【 0 0 3 6 】

触媒を、 1 0 0 g のメタノール / 水混合物 (7 5 質量 % M e O H ; 2 5 質量 % H₂O) 中でスラリーにして、 3 0 0 m l の高圧反応器および 1 0 0 0 m l のメタノール飽和器からなる反応系に添加する。メタノール / 水混合物はラン 3 A では改質剤を全く含まないが、ラン 3 B ~ 3 D では改質剤を含む (ラン 3 B は C a C O₃ 2 0 0 0 p p m 使用 ; ラン 3 C は K H C O₃ 4 0 0 p p m 使用 ; およびラン 3 D は水酸化テトラプロピルアンモニウム (T P A O H) 4 0 0 p p m 使用) 。スラリーを次いで 6 0 ° に加熱し、 1 5 0 0 r p m で攪拌する。 1 0 % プロピレン、 4 % 酸素、 1 % 水素、 8 4 . 9 % 窒素および 0 . 1 % 二

10

20

30

40

50

酸化炭素からなるガス状供給物を、全流量 1200 cc/分、反応器圧力 300 psi (約 2 MPa) で系に加える。ガス相および液相の両方の試料を採集して GC により分析する。

【0037】

表 3 のエポキシ化の結果は、二酸化炭素と共の炭酸カルシウムの使用 (ラン 3 B) が予期せぬ増加した触媒活性および二酸化炭素のみの使用 (ラン 3 A) あるいは炭酸カルシウムのみの使用 (ラン 2 I) のランに比べて高い PO/POE 比をもたらすことを示している。また、他の改質剤化合物の使用はラン 3 C ~ D に見られるように同様の結果を示さない。面白いことに、ラン 3 B はラン 3 A に比べ 45 時間のエポキシ化経過後触媒活性においていかなる損失も示していない、つまり、増加した触媒寿命を示している。

10

【0038】

【表 1】

表 1 : エポキシ化反応で用いた改質剤量

ランNo	改質剤	改質剤量 (ppm) ^a
2 D	(NH ₄) HCO ₃	500
2 E	(NH ₄) H ₂ PO ₃	500
2 F	(NH ₄) Br	500
2 G	NaHCO ₃	500
2 H	KHCO ₃	250
2 I	CaCO ₃	500

20

^a 改質剤量はメタノール/水混合物中の改質剤化合物量である。

【0039】

【表 2】

表 2 : 改質化および非改質化実施でのプロピレンエポキシ化

ラン No	触媒	作業時間 (hr)	改質剤	平均PO生産性 (gPO/g触媒/hr)	平均POE ^a 生産性 (gPOE/g触媒/hr)	PO/POE (%)
2 A *	1 A	88.5	—	0.20	0.23	85
2 B *	1 B	64.5	—	0.21	0.30	72
2 C * ^b	1 B	70.5	—	0.13	0.14	92
2 D	1 A	90	(NH ₄)HCO ₃	0.31	0.35	90
2 E *	1 A	54	(NH ₄)H ₂ PO ₃	0.18	0.24	77
2 F *	1 A	54	(NH ₄)Br	0.19	0.21	89
2 G *	1 B	64.5	NaHCO ₃	0.018	0.021	89
2 H *	1 B	40.5	KHCO ₃	0.02	0.023	90
2 I * ^b	1 B	70.5	CaCO ₃	0.044	0.047	95

30

* 比較例

^a POE = PO + 開環副生物 (PG、DPG、PM-1、PM-2 およびアセトール)

g POE (POE グラム数) = 最終の PO グラム数 + 開環副生物へ転換した PO グラム数

^b 45℃で行われる。

40

【0040】

【表 3】

表 3：炭酸塩＋CO₂でのプロピレンエポキシ化結果

ラン No.	触媒	作業時間 (hr)	改質剤	平均PO生産性 (gPO/g触媒/hr)	平均POE ^a 生産性 (gPOE/g触媒/hr)	PO/POE (%)
3 A *	1 A	52.5	0.1vol%CO ₂	0.20	0.26	78
3 B	1 A	45	2000ppmCaCO ₃ +0.1vol%CO ₂	0.24	0.27	88
3 C *	1 A	69	400ppmKHCO ₃ +0.1vol%CO ₂	0.033	0.035	94
3 D *	1 A	55	400ppmTPAOH +0.1vol%CO ₂	0.11	0.12	90

*比較例

^a POE = PO + 開環副生物 (PG、DPG、PM-1、PM-2 およびアセトール)

g POE (POE グラム数) = 最終の PO グラム数 + 解環副生物へ転換した PO グラム数

フロントページの続き

(74)代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(72)発明者 ハンク、 ダン

アメリカ合衆国 1 2 0 6 5 ニューヨーク州 クリフトン パーク アミティ ポインテ コー
ト 1 9

審査官 中西 聡

(56)参考文献 特開2 0 0 1 - 0 9 7 9 6 6 (J P , A)

特開平1 0 - 0 7 2 4 5 5 (J P , A)

国際公開第9 9 / 0 5 2 8 8 5 (W O , A 1)

国際公開第9 9 / 0 5 2 8 8 4 (W O , A 1)

YAO, H. et al, Epoxidation of Alkenes with Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide, Journal of the American Chemical Society, 2 0 0 0 年, Vol.122, No.13, p.3220-3221

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C07D 301/00-301/36, 303/00-303/48

C08G 59/00-59/72

B01J 21/00-38/74

C07B 61/00

REGISTRY (STN)

CAPLUS (STN)

CASREACT (STN)