

(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2009-521322

(P2009-521322A)

(43) 公表日 平成21年6月4日(2009.6.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 J 38/00 (2006.01)</b>	B O 1 J 38/00 3 O 1 J	4 C O 4 8
<b>B O 1 J 23/92 (2006.01)</b>	B O 1 J 38/00 3 O 1 K	4 G 1 6 9
<b>B O 1 J 23/36 (2006.01)</b>	B O 1 J 38/00 3 O 1 Q	4 H O 3 9
<b>B O 1 J 23/68 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/92 Z	
<b>C O 7 D 303/04 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/36 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-547745 (P2008-547745)	(71) 出願人	590002105
(86) (22) 出願日	平成18年12月20日 (2006.12.20)		シエル・インターナショナル・リサーチ・
(85) 翻訳文提出日	平成20年8月15日 (2008.8.15)		マートスハツペイ・ペー・ヴェー
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/062398		オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
(87) 国際公開番号	W02007/076392		・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
(87) 国際公開日	平成19年7月5日 (2007.7.5)		ーン・30
(31) 優先権主張番号	60/752, 974	(74) 代理人	100062007
(32) 優先日	平成17年12月22日 (2005.12.22)		弁理士 川口 義雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100114188
			弁理士 小野 誠
		(74) 代理人	100140523
			弁理士 渡邊 千尋
		(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢敦
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 供与体使用済みエポキシ化触媒からのレニウムを再使用するための方法

## (57) 【要約】

レニウムを含有する供与体含有使用済みエポキシ化触媒を提供すること（ただし、前記供与体は、使用済みエポキシ化触媒 1 m<sup>3</sup> 当たり 0 . 1 6 k T 以上の累積アルキレンオキシド生産高を有する。）；前記供与体を水性液体に接触させて、レニウムが枯渇した供与体および抽出されたレニウムを含有する水性抽出物を製造すること；水性抽出物とレニウムが枯渇した供与体とを分離すること；および、抽出されたレニウムを、次工程におけるレニウム源として使用することを含む、供与体使用済みエポキシ化触媒からのレニウムを再使用するための方法。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

レニウムを含有する供与体含有使用済みエポキシ化触媒を提供すること（ただし、前記供与体は、使用済みエポキシ化触媒 1 m<sup>3</sup> 当たり 0 . 1 6 k T 以上の累積アルキレンオキシド生産高を有する。）；

前記供与体を水性液体に接触させて、レニウムが枯渇した供与体および抽出されたレニウムを含有する水性抽出物を製造すること；

水性抽出物とレニウムが枯渇した供与体とを分離すること；および、  
抽出されたレニウムを、次工程におけるレニウム源として使用すること  
を含む、供与体使用済みエポキシ化触媒からのレニウムを再使用するための方法。

10

**【請求項 2】**

回収されたレニウムを製造するために、抽出されたレニウムを水性抽出物から分離することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

希釈液を、昇華、蒸留、濃縮およびこれらの組合せからなる群から選択された手順により、水性抽出物から除去することを含む、請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

水性抽出物を樹脂層に通すことおよび回収されたレニウムを樹脂層から収集することを含む、請求項 2 に記載の方法。

20

**【請求項 5】**

エポキシ化触媒またはエポキシ化触媒前駆体を形成するために、抽出されたレニウムを受容体上に堆積させることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 6】**

受容体を、水性抽出物を含む堆積混合物と接触させることを含む、請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

エポキシ化触媒またはエポキシ化触媒前駆体を形成するために、回収されたレニウムを受容体上に堆積させることを含む、請求項 2 または 3 に記載の方法。

**【請求項 8】**

受容体が、活性化されたエポキシ化触媒を調製するための使用済みエポキシ化触媒を含む、請求項 5 から 6 または 7 に記載の方法。

30

**【請求項 9】**

供与体が、使用済みエポキシ化触媒 1 m<sup>3</sup> 当たり 0 . 2 k T 以上、特に供与体使用済みエポキシ化触媒 1 m<sup>3</sup> 当たり 0 . 3 k T、0 . 4 5 k T 以上、0 . 7 k T 以上、または 1 k T 以上の累積アルキレンオキシド生産高を有する、請求項 1 から 7 または 8 に記載の方法。

**【請求項 10】**

水性液体が、  
水；  
塩、酸、塩基および過酸化物から選択される 1 種または複数種の添加物を含む水性液体

40

；  
水性有機希釈剤；および、  
これらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 8 または 9 に記載の方法。

**【請求項 11】**

水性液体が水からなる、請求項 1 から 9 または 10 に記載の方法。

**【請求項 12】**

受容体使用済みエポキシ化触媒の重量を基準にして、0 . 2 重量% 以上、特に 0 . 5 重量% 以上、1 重量% 以上、5 重量% 以上、10 重量% 以上または 12 重量% 以上の量で銀を堆積させることをさらに含む、請求項 8 から 10 または 11 に記載の方法。

**【請求項 13】**

50

受容体が真新しいエポキシ化触媒を調製するための担体材料を含む、請求項 5 から 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 14】

真新しいエポキシ化触媒の重量を基準にして、10 g / kg 以上の量で銀を受容体上に堆積させることをさらに含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

供与体のある重量を、供与体からレニウムの第 1 の部分を抽出する第 1 抽出条件下で、水性液体の第 1 のアリコートに接触させ、第 1 の抽出された供与体および抽出されたレニウムの第 1 の量を含む第 1 の水性抽出物を製造すること；および、

この第 1 の抽出された供与体を、さらなる抽出条件下で水性液体の 1 つまたは複数のアリコートに接触させて、抽出されたレニウムの 1 つまたは複数の追加の量を含む、1 つまたは複数の追加の水性抽出物を製造することを含む、請求項 1 から 13 または 14 に記載の方法。

10

【請求項 16】

第 1 のアリコートおよび 1 つまたは複数のアリコートが、供与体の重量と実質的に同じ水性液体の重量を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

抽出されたレニウムの全量が、供与体上に最初に存在したレニウムの全量の、75 重量 % 以上、特に 85 重量 % 以上である、請求項 1 から 15 または 16 に記載の方法。

【請求項 18】

タングステン、クロム、モリブデン、硫黄、リン、ホウ素およびこれらの混合物からなる群から選択された、1 種または複数種の活性化レニウム共助触媒成分のある量を堆積させることをさらに含む、請求項 5 から 12、15 から 16 または 17 に記載の方法。

20

【請求項 19】

タングステン、クロム、モリブデン、硫黄、リン、ホウ素およびこれらの混合物からなる群から選択された、1 種または複数種のレニウム共助触媒成分のある量を堆積させることをさらに含む、請求項 13 から 16 または 17 に記載の方法。

【請求項 20】

窒素、フッ素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、バナジウム、タリウム、トリウム、タンタル、ニオブ、ガリウム、ゲルマニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択された、1 種または複数種のさらなる活性化元素のある量を、受容体上に堆積させることをさらに含む、請求項 5 から 12、15 から 17 または 18 に記載の方法。

30

【請求項 21】

窒素、フッ素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、バナジウム、タリウム、トリウム、タンタル、ニオブ、ガリウム、ゲルマニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択された、1 種または複数種のさらなる元素のある量を、受容体上に堆積させることをさらに含む、請求項 13 から 17 または 19 に記載の方法。

【請求項 22】

リチウム、カリウム、セシウムおよびこれらの混合物からなる群から選択された、1 種または複数種の活性化アルカリ金属のある量を、受容体上に堆積させることをさらに含む、請求項 5 から 12、15 から 18 または 20 に記載の方法。

40

【請求項 23】

リチウム、カリウム、セシウムおよびこれらの混合物からなる群から選択された、1 種または複数種のアルカリ金属のある量を、受容体上に堆積させることをさらに含む、請求項 13 から 17、19、または 21 に記載の方法。

【請求項 24】

受容体上にレニウムの一定量を堆積させる前に、受容体を洗浄することをさらに含む、請求項 5 から 22 または 23 に記載の方法。

50

**【請求項 25】**

請求項 5 から 23 または 24 のいずれか一項に従って調製されたエポキシ化触媒の存在下において、1 種または複数種のオレフィンを含む供給原料を反応させることを含む、1 種または複数種のオレフィンをエポキシ化するための方法。

**【請求項 26】**

1 種または複数種のオレフィンがエチレンを含む、請求項 25 に記載の方法。

**【請求項 27】**

オレフィンオキシドを、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネートまたはアルカノールアミンに変換することを含み、前記オレフィンオキシドが、請求項 25 または 26 に記載のオレフィンをエポキシ化するための方法によって得られている、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネートまたはアルカノールアミンを製造するための方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本願は、供与体使用済みエポキシ化触媒からのレニウムを再使用方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

レニウムは、極めて高価な貴金属である。レニウムは、広範囲な用途を有する。レニウムの 1 つの用途は、エポキシ化触媒の助触媒としてである。

**【0003】**

米国特許第 5739075 号（'075 特許）には、エチレンオキシドの調製に適した銀含有触媒を調製するための方法が記載されている。この方法は、銀と、レニウムの助触媒として機能する量とを含むいくつかの物質を、多孔質耐熱性担体上に堆積させる。'075 特許は、また担体上に堆積させるために、可溶化されうるレニウム化合物が記載されている。欄 13、2 - 32 行を参照されたい。

**【0004】**

残念なことに、エポキシ化触媒は性能低下しやすく、この性能低下は、エポキシ化触媒の活性低下および所望のオレフィンオキシドの形成における選択性低下によって表される。活性低下に応じて、エポキシ化反応温度は、オレフィンオキシドの生産速度が維持されるように上昇させることができる。商業反応器の操業は、反応温度に関して通常制限される。適用できる温度の上限に到達すると、エポキシ化触媒の現存する充填物を真新しい充填物と交換するために、オレフィンオキシドの生産速度が低減されるまたはオレフィンオキシドの生産が中断される。レニウムを含有する触媒の真新しい充填物は、非常に高価である。

**【0005】**

エポキシ化触媒を再生するための努力がなされてきた。例えば、米国特許第 4529714 号には、失活触媒をカリウム、ルビジウム、またはセシウム成分および還元剤を含む溶液によって処理することを含む、エチレンオキシドの調製において使用される銀含有担体触媒を再生させるための方法が記載されている。

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

レニウムを、エポキシ化触媒の助触媒成分として使用するコストを低減させる方法に対する必要性が存在する。

**【課題を解決するための手段】****【0007】****発明の趣旨**

本発明は、供与体含有使用済みエポキシ化触媒からのレニウムを再使用方法を提供する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 8 】

また、本発明は、供与体含有使用済みエポキシ化触媒から回収されたレニウムを含むエポキシ化触媒を調製するための方法を提供する。

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、供与体使用済みエポキシ化触媒からのレニウムを再使用するための方法を提供し、この方法は、レニウムを含有する供与体含有使用済みエポキシ化触媒を提供すること（ただし、前記供与体は、使用済みエポキシ化触媒  $1 \text{ m}^3$  当たり  $0.16$  キロトン（「 $\text{kT}$ 」）以上の累積アルキレンオキシド生産高を有する。）；前記供与体を水性液体に接触させて、レニウムが枯渇した供与体および抽出されたレニウムを含む水性抽出物を製造すること；水性抽出物とレニウムが枯渇した供与体とを分離すること；および抽出されたレニウムを、次工程におけるレニウム源として使用することを含む。

10

## 【 0 0 1 0 】

また、本発明は、本発明により調製されたエポキシ化触媒の存在下において 1 種または複数種のオレフィンを含む供給原料を反応させることを含む、1 種または複数種のオレフィンをエポキシ化するための方法を提供する。

## 【 0 0 1 1 】

また、本発明は、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネート、またはアルカノールアミンを生産するための方法を提供し、この方法は、オレフィンオキシドを、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネート、またはアルカノールアミンに変換することを含み、このオレフィンオキシドは、本発明により調製されたエポキシ化触媒の存在下において 1 種または複数種のオレフィンをエポキシ化するための方法により得られたものである。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 2 】

発明の詳細な説明

本願は、レニウムをエポキシ化触媒の助触媒成分として使用するコストを低減させるための方法を提供する。

## 【 0 0 1 3 】

一実施形態において、この方法は、供与体使用済みエポキシ化触媒からのレニウムを有利に回収し、再使用する。

30

## 【 0 0 1 4 】

一実施形態において、レニウム回収工程からの水性抽出物を含む堆積混合物が使用され、抽出されたレニウムを受容体上に堆積させる。この実施形態において、受容体は真新しい担体材料または使用済みエポキシ化触媒でありうる。

## 【 0 0 1 5 】

一実施形態において、抽出されたレニウムは、レニウム回収法の間に製造された水性抽出物から分離される。分離されたレニウム（「回収レニウム」と呼ばれる。）は、さまざまな目的に使用することができる。一実施形態において、回収レニウムは、独立した生成物である。一実施形態において、回収レニウムは、回収レニウムを受容体に堆積させるための堆積混合物を製造するのに使用される。一実施形態において、受容体は、真新しい担体材料または使用済みエポキシ化触媒でありうる。

40

## 【 0 0 1 6 】

この方法は、使用済みエポキシ化触媒を洗浄するのに使用される水性液体を処理する必要性を低減させること、したがって廃棄処理および環境コストを低減させることができる。

## 【 0 0 1 7 】

また、この方法は、真新しいレニウムまたはレニウムを含有する真新しい触媒を得るコストを低減させる利点を有する。

## 【 0 0 1 8 】

使用済みエポキシ化触媒

50

本願のレニウム回収法を用いて、レニウムを含有するさまざまな使用済みエポキシ化触媒からレニウムを回収することができる。一実施形態において、使用済みエポキシ化触媒は、1種または複数種の11族金属の基準量を含有する担体材料を含む。有利な実施形態において、11族金属は銀である。一実施形態において、使用済みエポキシ化触媒は、レニウム、レニウム共助触媒、および/または下記のような1種または複数種のさらなる元素の1種または複数種を含む。

【0019】

「ドーパント」という語は、時々本明細書において集合的に使用され、レニウム、1種または複数種の11族金属、1種または複数種のレニウム共助触媒、および受容体担体材料上にまたは受容体使用済みエポキシ化触媒上に堆積されるいずれのさらなる元素をも指す。

10

【0020】

通常、エポキシ化触媒は、エポキシ化反応条件下において固体である。長時間にわたるエポキシ化反応が終了した後に、エポキシ化触媒は使用済みとなる。本明細書において使用される「使用済み」エポキシ化触媒は、使用済みエポキシ化触媒1m<sup>3</sup>当たり0.16キロトン(「kT」)以上の累積アルキレンオキシド生産高を有するエポキシ化触媒を指す。

【0021】

エポキシ化触媒の活性および/または選択性は、一般に累積アルキレンオキシド生産高の増加と共に減少する。一実施形態において、累積アルキレンオキシド生産高は、使用済みエポキシ化触媒1m<sup>3</sup>当たり0.2kT以上である。一実施形態において、累積アルキレンオキシド生産高は、使用済みエポキシ化触媒1m<sup>3</sup>当たり0.3kT以上である。一実施形態において、累積アルキレンオキシド生産高は、使用済みエポキシ化触媒1m<sup>3</sup>当たり0.45kT以上である。一実施形態において、累積アルキレンオキシド生産高は、使用済みエポキシ化触媒1m<sup>3</sup>当たり0.7kT以上である。一実施形態において、累積アルキレンオキシド生産高は、使用済みエポキシ化触媒1m<sup>3</sup>当たり1kT以上である。

20

【0022】

いくつかの実施形態において、使用済みエポキシ化触媒は、真新しいとき、初期条件下において初期活性および初期選択性を示す触媒であり、使用済みエポキシ化触媒は、(a)初期条件下における初期選択性と比較して2%以上の選択性の低下、および(b)初期条件下における初期活性と比較して10%以上の活性の低下からなる群から選択される1つまたは複数の性能低下を示す。この文脈において、長期にわたる使用は、触媒が「使用済み」となりうる唯一の理由ではない。例えば、「使用済み」エポキシ化触媒は、触媒作用を阻害されてしまっているか、さもなければ失活されてしまっている可能性がある。有利な実施形態において、「使用済み」エポキシ化触媒は、累積アルキレンオキシド生産高が比較的大きいために、活性および/または選択性を低減させてしまっている。

30

【0023】

特別な実施形態において、使用済みエポキシ化触媒は、初期条件下における初期選択性と比較して5%以上の選択性の低下を示す。別の実施形態において、使用済みエポキシ化触媒は、初期条件下における初期選択性と比較して8%以上の選択性の低下を示す。別の実施形態において、使用済みエポキシ化触媒は、初期条件下における初期選択性と比較して10%以上の選択性の低下を示す。

40

【0024】

一度エポキシ化触媒が使用済みになると、この使用済みエポキシ化触媒に、本願のレニウム回収法を施すことができる。

【0025】

レニウム回収法

本願において、語「抽出」またはこの派生語は、このレニウム回収法に関連して時々使用される。語「抽出」またはこの派生語は、便利のためだけに使用される。明白に記述されていない限り、語「抽出」またはこの派生語を使用することは、レニウムが回収される

50

方法を限定するものであると解釈されるべきではない。

【0026】

このレニウム回収法は、レニウムをある量含有する供与体使用済みエポキシ化触媒を提供することと、この供与体使用済みエポキシ化触媒を、十分に高い温度で十分に長い時間水性液体のある量に接触させ、レニウムが枯渇した供与体および抽出されたレニウムを含有する水性抽出物を製造することを含む。手順は、例えば、1回または複数回の追加回数で繰り返すことができる。

【0027】

一実施形態において、レニウム回収工程からの1つまたは複数の水性抽出物の組合せは、供与体上に最初に存在していたレニウムの量の大部分を含む。一実施形態において、レニウム回収工程からの1つまたは複数の水性抽出物の組合せは、供与体上に最初に存在していたレニウムの量の75重量%以上を含む。一実施形態において、レニウム回収工程からの1つまたは複数の水性抽出物の組合せは、供与体上に最初に存在していたレニウムの量の85重量%以上を含む。

10

【0028】

供与体を水性液体と接触させることは、一般に高温において行う。高温は、一般に供与体触媒からのレニウムの回収を容易にするのに十分な温度である。一実施形態において、水性液体は単なる水である。一実施形態において、高温は、50以上である。一実施形態において、高温は100以下である。混合物は、供与体からレニウムの少なくとも一部を回収し、抽出されたレニウムを含有する水性抽出物を製造するのに有効な時間、加熱される。

20

【0029】

加熱された混合物は、冷却させる。適切な冷却温度は、レニウムが枯渇した供与体から水性抽出物を安全に分離するのに十分な低い温度である。一実施形態において、冷却温度は60以下である。一実施形態において、冷却温度は55以下である。

【0030】

加熱された混合物が十分に冷却されたら、水性抽出物を回収する。一実施形態において、水性抽出物は、レニウムが枯渇した供与体から単にデカンテーションにより分離される。水の体積および所望の回収率%に応じて、この手順を繰り返すことができる。

【0031】

一実施形態において、レニウムの回収に使用される水性液体の重量は、レニウムが回収される供与体の重量と実質的に同じである。この実施形態において、多回抽出を実施することが望ましい場合がある。この実施形態では、1:1w/w抽出を実施するために、より多くの時間と労力を必要とする。しかし、この実施形態は、3回の1:1w/w抽出を実施することにより、比較的高濃度の水性抽出物中で供与体上に最初に存在していたレニウムの、実質的にすべてとまではいかないが、殆どを通常回収することができるという利点を有する。

30

【0032】

一実施形態において、水性液体の過剰が使用される。適切な量は変動しうる。例えば、この過剰は、供与体使用済みエポキシ化触媒に対して2:1w/w以上の水性液体でありうる。この実施形態においては、より少ない抽出によってレニウムのより大きな相対量を回収するが、より希釈された抽出物が製造される。したがって、この実施形態は、より多くの希釈剤を扱うためにより多くの装置と労力が必要となるので、あまり好ましくない実施形態である。

40

【0033】

適切な水性液体は、単なる水を含む。また、適切な水性液体は添加物を含んでいてもよい。適切な添加物には、例えば、塩、酸、塩基、過酸化物、有機希釈剤などが含まれる。

【0034】

水性溶液中に包含されるのに適した塩には、例えば、アルカリ金属のアンモニウム塩およびハロゲン化物塩がある。

50

## 【 0 0 3 5 】

適切なアンモニウム塩には、例えば、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、カルボン酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、フッ化アンモニウムおよびこれらの組合せが含まれる。また、適切な塩には、硝酸塩の別の種類、例えば、硝酸リチウムなどのアルカリ金属の硝酸塩が含まれる。適切なアルカリ金属のハロゲン化物塩には、例えば、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化セシウム、臭化セシウム、ヨウ化セシウム、塩化ルビジウム、臭化ルビジウム、ヨウ化ルビジウムおよびこれらの組合せが含まれる。

## 【 0 0 3 6 】

水性液体中に包含されるのに適した有機希釈剤には、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、アセトンまたはメチルエチルケトンの1種または複数種が含まれる。

## 【 0 0 3 7 】

適切な酸には、例えば、硝酸、炭酸、酸ハロゲン化物、硫酸、カルボン酸、クエン酸、乳酸、シュウ酸、酢酸およびこれらの組合せが含まれる。適切な塩基の例には、例えば、アルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウム、アルキルアンモニウム水酸化物およびこれらの組合せが含まれる。適切なアルカリ金属水酸化物には、例えば、水酸化セシウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムおよびこれらの組合せが含まれる。

## 【 0 0 3 8 】

一実施形態において、水性液体は硝酸アンモニウム水溶液である。有利な実施形態において、水性液体は単なる水である。水性液体が単なる水の場合、有利には水は脱イオン水でありうる。

## 【 0 0 3 9 】

供与体使用済みエポキシ化触媒からレニウムを回収するための方法は、バッチ工程でありうる。一実施形態において、この方法は連続抽出工程である。一実施形態において、この方法は向流抽出を用いて実施される。当業者ならこのような手順の適切な多くの変形形態を理解するはずである。

## 【 0 0 4 0 】

一実施形態において、水性抽出物中に存在する抽出されたレニウムは、次工程のレニウム源として使用される。一実施形態において、抽出されたレニウムは、水性抽出物から分離され、回収レニウムを製造し、この回収レニウムは次工程のレニウム源として使用される。

## 【 0 0 4 1 】

回収レニウムを製造するための抽出レニウムの分離

回収レニウムを製造するために、抽出レニウムは、適切ないずれかの分離方法を用いて水性抽出物から分離することができる。一実施形態において、抽出レニウムは、水性抽出物をイオン交換樹脂層と接触させることにより水性抽出物から分離される。別の実施形態において、水性抽出物の水性部分は、例えば、昇華、蒸留、濃縮およびこれらの組合せからなる群から選択された方法により、除去することができる。単に例示を目的として、前述の方法を以下でより詳細に述べる。

## 【 0 0 4 2 】

水性抽出物とイオン交換樹脂層との接触

一実施形態において、水性抽出物はイオン交換樹脂層に通され、回収レニウムは、適切な試薬により樹脂層を洗浄することによって分離される。適切な試薬には、例えば、酸性水溶液が含まれる。この酸性水溶液中で使用するのに適した酸の例には、例えば、硝酸、硫酸、塩酸およびこれらの混合物が含まれる。

## 【 0 0 4 3 】

水性抽出物が酸性の場合または酸を添加して水性抽出物を酸性にする場合、水性抽出物

10

20

30

40

50



は、好都合には中和され、可溶性レニウム塩の形態で回収レニウムを得ることができる。可溶性レニウム塩には、例えば、過レニウム酸アンモニウム、過レニウム酸リチウム、過レニウム酸セシウムおよびこれらの組合せが含まれる。

【0044】

水性抽出物の昇華および／または蒸留

一実施形態において、抽出物の水性部分は、水性抽出物の昇華および／または蒸留によって除去され、酸化レニウムを製造する。例えば、参照により本明細書に組み込まれる、Kirk-Othmer、Concise Encyclopedia of Chemical Technology (4<sup>th</sup> Ed. 1999) pp. 1759 - 1760を参照されたい。このような方法において得られた酸化レニウムは、非常に純粋であり、さまざまな用途において使用されうる。

10

【0045】

一実施形態において、昇華および／または蒸発により得られた酸化レニウムは、水により可溶化され、過レニウム酸を形成する。一実施形態において、昇華および／または蒸発により得られた酸化レニウムは、塩基により可溶化され、可溶性過レニウム酸塩を形成する。

【0046】

水性抽出物の濃縮または蒸発

一実施形態において、水性抽出物の水性部分は濃縮により除去される。例えば、水性抽出物の水性部分は、蒸発により除去され、レニウム、過レニウム酸または可溶性過レニウム酸塩の所望の濃度を製造することができる。一実施形態において、濃縮または蒸発された水性抽出物は、レニウムおよび他の成分について分析される。

20

【0047】

水性抽出物および／または回収レニウムの用途

レニウム回収法を用いて回収されたレニウムは、さまざまな用途において使用されうる。このことは、レニウムが水性抽出物中の抽出レニウムであってもまたは回収レニウムであっても真実である。上記の通り、回収レニウムはさまざまな形態を採りうる。例には、酸化レニウムおよび／またはレニウム、過レニウム酸または可溶性過レニウム酸塩を含有する溶液が含まれる。

【0048】

一実施形態において、回収レニウムは、独立した製品として使用される。独立した製品として、回収レニウムおよび／または回収レニウムを含有する溶液は、広範囲にわたる用途において使用するために、例えば、レニウム供給業者に売られることもある。

30

【0049】

一実施形態において、回収レニウムおよび／または回収レニウムを含有する溶液は、超合金および／または超合金の保護被覆を調製するのに使用されうる。超合金および／または超合金の保護被覆は、使用中に高温に曝される構成部品を構築する際に使用される。このような構成部品の例は、タービンのさまざまな種類である。例えば、参照により本明細書に組み込まれる、「高温耐久性構成部品および高温耐久性構成部品を製造するための方法」と題された、米国特許第7005015号を参照されたい。

40

【0050】

エポキシ化触媒の調製

一実施形態において、水性抽出物は、これ自体が堆積混合物であるかまたは担体上にレニウムを堆積させるための堆積混合物を調製するのに使用される。一実施形態において、この担体は、使用済みエポキシ化触媒である。別の実施形態において、この担体は、真新しいエポキシ化触媒の担体材料である。この実施形態において、抽出レニウムは受容体上に堆積され、抽出レニウムを水性抽出物から分離する必要がない。この実施形態は、希釈剤が堆積混合物の不可欠な部分として使用されるので、水性抽出物からの希釈剤を加工するまたは処理する必要がないという利点を有する。

【0051】

50

一実施形態において、堆積混合物は、回収レニウムを含有する水性液体を含む。

【0052】

一実施形態において、抽出および/または回収レニウムに加えて、堆積混合物も1種または複数種の11族金属を含有することが有利である。有利な実施形態において、11族金属は銀である。

【0053】

一実施形態において、堆積混合物は、追加の真新しいレニウム、11族金属、レニウム共助触媒、さらなる元素およびこれらの混合物から選択される、1種または複数種の成分をさらに含む。一実施形態において、堆積混合物は、抽出レニウム、銀、1種または複数種のレニウム共助触媒および/または1種または複数種のさらなる元素を含む水性抽出物を含む。

10

【0054】

抽出および/または回収レニウムを使用して真新しいエポキシ化触媒を調製する場合、ドーパントを堆積させることにより、オレフィンおよび酸素の変換を触媒してアルキレンオキシドを生成するのに触媒的に有効なエポキシ化触媒を製造する。抽出および/または回収レニウムを使用して受容体使用済みエポキシ化触媒を活性化させる場合、ドーパントを堆積させることにより、受容体使用済みエポキシ化触媒と比較して、増加された選択性および増加された活性を含む1つまたは複数の改善を示す、活性化されたエポキシ化触媒を製造する。

【0055】

堆積混合物および堆積方法を以下でより詳細に述べる。

20

【0056】

堆積方法

適切な堆積方法には、例えば、含浸、イオン交換などが含まれる。適切な含浸方法には、例えば、真空含浸および細孔容積含浸が含まれる。一実施形態において、堆積方法は含浸である。一実施形態において、堆積方法は真空含浸である。

【0057】

レニウム回収法および/または堆積方法は、エポキシ化反応器の内部または外部において実施されうる。一実施形態において、レニウム回収法は向流抽出を用いて実施される。

【0058】

受容体使用済みエポキシ化触媒の場合による洗浄

抽出または回収レニウムが、受容体使用済みエポキシ化触媒上に堆積されることになっている場合、堆積させる前に受容体使用済みエポキシ化触媒を洗浄することは必要ではないが、望ましいであろう。受容体使用済みエポキシ化触媒の洗浄は、可溶性ドーパントおよび/またはイオン化しうる材料の殆どを受容体使用済みエポキシ化触媒から除去し、洗浄された受容体使用済みエポキシ化触媒を製造するのに有効な条件下において一般に行われる。

30

【0059】

一実施形態において、供与体使用済みエポキシ化触媒を洗浄することに由来する水性抽出物は、銀または銀堆積混合物と組み合わせられて、組合せ堆積混合物を製造することができる。一実施形態において、この組合せ堆積混合物を使用して、抽出レニウムおよび銀を供与体使用済みエポキシ化触媒上に堆積させ、これにより活性化エポキシ化触媒を製造する。

40

【0060】

再び洗浄手順について述べると、洗浄試薬は水性液体でありうる。一実施形態において、水性液体は、塩などの1種または複数種の添加物を含有する。水性液体中に包含されるのに適した塩には、例えばアンモニウム塩が含まれる。適切なアンモニウム塩には、例えば、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、カルボン酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、フッ化アンモニウムおよびこれらの組合せが含まれる。また、適切な塩には、硝酸塩の別の種類、例えば、硝酸リチウムなどのアルカリ金属硝酸塩

50

が含まれる。一実施形態において、水性液体は1種または複数種の有機希釈剤を含む。水性液体中に含まれるのに適した有機希釈剤には、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトンまたはこれらの混合物が含まれる。

【0061】

一実施形態において、水性液体は単なる水である。別の実施形態において、水性液体は硝酸アンモニウム水溶液である。

【0062】

受容体を洗浄する場合、洗浄を適切な任意の温度で行うことができる。一実施形態において、受容体は高温で、例えば30から100の温度で洗浄される。一実施形態において、高温は35から95の間である。洗浄には、受容体を水性液体にある時間接触させることが含まれる。

10

【0063】

この接触時間は、可溶性ドーパントおよび/またはイオン化しうる材料を受容体から除去するのに十分な長さである限り、重要ではない。一実施形態において、接触時間は24時間以下でありうる。一実施形態において、接触時間は10時間以下でありうる。一実施形態において、接触時間は5時間以下でありうる。一実施形態において、接触時間は1時間以上でありうる。一実施形態において、接触時間は0.25時間以上でありうる。一実施形態において、接触時間は0.05時間以上でありうる。

20

【0064】

接触時間が経過した後、受容体から浸出した材料を含む液体が除去される。洗浄は、流出液の組成変化がなくなるまで、例えば、2回または3回繰り返すことができる。流出液を処理および/または分離および/または精製し、流出液中に存在するいかなる11族金属およびレニウムをも、次処理において使用しうるようにすることができる。受容体を洗浄する場合、洗浄された受容体を、さらなる処理の前に、残留洗浄溶液を除去するのに十分な時間ある温度において加熱することにより、乾燥することができる。

【0065】

洗浄された受容体の乾燥は必ずしも必要ではない。しかし、乾燥は通常100から300の温度において、ある時間行われる。時間の長さは重要ではない。一実施形態において、乾燥時間は10時間以下である。一実施形態において、乾燥時間は5時間以下である。一実施形態において、乾燥時間は0.25時間以上である。一実施形態において、乾燥時間は0.05時間以上である。一実施形態において、触媒は、空気流中で触媒乾燥器において250で15分間乾燥させる。

30

【0066】

一実施形態において、受容体ペレットのある量が、硝酸アンモニウム溶液の過剰量に添加され、スラリーを形成する。適切な硝酸アンモニウム溶液は、硝酸アンモニウム溶液の全重量を基準にして、0.001重量%以上の硝酸アンモニウム濃度を有する。適切な硝酸アンモニウム溶液は、同一基準で85重量%以下の硝酸アンモニウム濃度を有する。有利な実施形態において、硝酸アンモニウム溶液は、同一基準で0.03重量%の硝酸アンモニウム濃度を有する。

40

【0067】

得られたスラリーは、高温で加熱される。適切な温度には、例えば80から90が含まれる。一実施形態において、高温はある時間維持される。時間の適切な長さは、例えば1時間以上である。一実施形態において、受容体ペレットは、処置が始まる前に乾燥される。一実施形態において、受容体ペレットは、硝酸アンモニウム溶液の真新しい過剰量に添加され、例えば80から90の高温において再び加熱される。この温度は、再びある時間維持される。その後、硝酸アンモニウム溶液はデカンテーションされ、受容体ペレットは、室温（通常15から25）において硝酸アンモニウム溶液の別の過剰量中に浸漬される。一実施形態において、この室温処理が繰り返される。

50

## 【 0 0 6 8 】

1 種または複数種のドーパントを堆積させる前に、受容体を乾燥する必要はない。一実施形態において、洗浄された受容体は前述のように乾燥される。

## 【 0 0 6 9 】

次いで、1 種または複数種のドーパントが、当技術分野において知られている方法を用いて、受容体上に堆積されうる。参照により本明細書に組み込まれる、US - A - 5 3 8 0 6 9 7、US - A - 5 7 3 9 0 7 5、EP - A - 2 6 6 0 1 5、および US - B - 6 3 6 8 9 9 8 を参照することができる。一実施形態において、この方法は、微粒状担体材料に、カチオン性 1 1 族金属アミン錯体および還元剤を含む液体混合物を含浸することを含む。

10

## 【 0 0 7 0 】

抽出または回収レニウムの受容体上への堆積

一実施形態において、回収レニウムは、真新しい触媒担体材料および使用済みエポキシ化触媒からなる群から選択された受容体上に堆積される。この受容体は、レニウムの基準量を含むことも含まないこともある。受容体が真新しい触媒担体材料である場合、受容体はレニウムの基準量を含む可能性がある。受容体が使用済みエポキシ化触媒の場合、受容体はレニウムの基準量を含むことがある。抽出または回収レニウムは、別のドーパントの堆積の前に、堆積と共に、堆積に引き続き、受容体上に堆積されうる。抽出または回収レニウムおよび 1 1 族金属が両方とも堆積される場合、一般にエポキシ化触媒が形成される。抽出または回収レニウムのみが堆積される場合、一般にエポキシ化触媒の触媒前駆体が形成される。

20

## 【 0 0 7 1 】

一般的な手順

一実施形態において、受容体は、1 種または複数種の供与体使用済みエポキシ化触媒からまたは受容体エポキシ化触媒自体から、レニウムを回収する間に製造された水性抽出物を含む堆積混合物と接触させる。別の実施形態において、受容体は、レニウム回収法の間回収された水性抽出物から分離された回収レニウムを使用して調製された、回収レニウム堆積混合物と接触させる。堆積混合物が、ある時間受容体と接触させられた後、希釈剤または液体成分が除去され、抽出または回収レニウムの少なくとも一部を受容体上に残す。

30

## 【 0 0 7 2 】

回収レニウムの適切な堆積混合物は、液体中に溶解または分散された回収レニウムを通常含む。適切な液体には、例えば、供与体または受容体使用済みエポキシ化触媒からの水性抽出物が含まれる。また、適切な液体には、例えば、水または水性有機希釈剤が含まれる。適切な水性有機希釈剤は、洗浄手順に関連して上に記載されている。回収レニウムが堆積されうる形態は、本発明にとって重要ではない。例えば、回収レニウムは、酸化物として、または塩または酸の形態でオキシアニオンとして、例えば、レニウム酸塩もしくは過レニウム酸塩として適切に提供されうる。回収レニウムを堆積させるための有利な溶液は、過レニウム酸アンモニウム溶液である。

## 【 0 0 7 3 】

特別な実施形態において、回収レニウム堆積混合物は、液体成分を除去する前に、接触時間の間受容体との接触を維持されうる。接触時間の長さは重要ではない。適切な接触時間は、洗浄手順に関連して上に記載されている。

40

## 【 0 0 7 4 】

一実施形態において、受容体は、本明細書において記載されている 1 種または複数種の堆積混合物と接触させる前に、ある時間排気させる。一実施形態において、受容体は 7 6 0 mm H g (大気圧) 未満に排気させる。一実施形態において、受容体は 2 5 0 mm H g 以下に排気させる。一実施形態において、受容体は 2 0 0 mm H g 以下に排気させる。一実施形態において、受容体は 1 mm H g 以上に排気させる。一実施形態において、受容体は 5 mm H g 以上に排気させる。一実施形態において、受容体は 1 0 mm H g 以上に排気

50

させる。有利には、受容体は20 mmHg以上に排気させる。

【0075】

一実施形態において、堆積混合物は、受容体が排気された後、受容体と接触させる。一実施形態において、真空は、受容体が堆積混合物と接触させられている間維持される。この実施形態において、受容体を堆積混合物と接触させた後、真空が解除される。

【0076】

抽出または回収レニウムの真新しいエポキシ化触媒の担体材料上への堆積

受容体が真新しいエポキシ化触媒を調製するための担体材料である場合、担体材料上に堆積される抽出または回収レニウムの量は、真新しいエポキシ化触媒1 kg当たり250 mmole以下のレニウムの全量を一般にもたらす。一実施形態において、レニウムの全量は、真新しいエポキシ化触媒1 kg当たり50 mmole以下である。一実施形態において、レニウムの全量は、真新しいエポキシ化触媒1 kg当たり25 mmole以下である。一実施形態において、レニウムの全量は、真新しいエポキシ化触媒1 kg当たり15 mmole以下である。一実施形態において、レニウムの全量は、真新しいエポキシ化触媒1 kg当たり10 mmole以下である。

10

【0077】

抽出または回収レニウムの受容体使用済みエポキシ化触媒上への堆積

受容体が使用済みエポキシ化触媒である場合、この使用済みエポキシ化触媒を活性化するために堆積される成分は、一般に「追加」成分または「活性化」成分と呼ばれる。この名称により、追加または活性化成分は、使用済みエポキシ化触媒上に最初に存在していた同じ成分のいずれの基準量とも区別される。

20

【0078】

受容体が使用済みエポキシ化触媒である場合、受容体はレニウムの基準量を含むことも含まないこともある。活性化抽出または回収レニウムを堆積させるために、受容体は、受容体使用済みエポキシ化触媒の細孔に堆積混合物を含浸させるのに十分な接触時間の間、堆積混合物に接触した状態で維持され、中間受容体を製造することができる。特定の接触時間は、含浸にとって一般に重要ではない。適切な接触時間は、0.1分以上である。代表的な接触時間は、30秒以上である。実際問題として、接触時間は一般に1分以上である。一実施形態において、接触時間は3分以上である。

30

【0079】

接触時間が終了した後、中間受容体は、知られている任意の方法を用いて液体成分から分離されうる。例えば、液体成分は、中間受容体から単にデカンテーションされうるまたは徐々に排出されうる。より速い分離の場合、液体成分は機械的手段により除去されうる。適切な機械的手段には、振とう、遠心分離などが含まれる。中間受容体は、乾燥するにまかせるかまたは乾燥条件に曝されうる。

【0080】

いかなる供給源からであろうとも、使用済みエポキシ化触媒上に堆積されたレニウムは、時に「活性化レニウム」と呼ばれる。活性化レニウムの量は、活性化エポキシ化触媒の重量を基準として、一般に0.1 mmole/kg以上である。一実施形態において、活性化レニウムの量は、同一基準で2 mmole/kg以上である。一実施形態において、活性化レニウムの量は、同一基準で50 mmole/kg以下である。一実施形態において、活性化レニウムの量は、同一基準で20 mmole/kg以下である。

40

【0081】

堆積は2回以上、例えば2回または3回実行され、活性化レニウムの所望量の堆積を達成することができる。

【0082】

11族金属の堆積

受容体は、1種または複数種の11族金属の基準量を含むことも含まないこともある。受容体が真新しいエポキシ化触媒を製造するための担体材料である場合、受容体は、1種または複数種の11族金属の基準量を通常含まない。受容体が使用済みエポキシ化触媒で

50

ある場合、受容体は、１種または複数種の１１族金属の基準量を通常含む。

【００８３】

１種または複数種の１１族金属は、銀、金およびこれらの組合せからなる群から選択されうる。一実施形態において、１１族金属は銀を含む。

【００８４】

１１族金属の真新しいエポキシ化触媒上への堆積

真新しいエポキシ化触媒は、１１族金属の含有量が、硝酸消費および銀滴定によって測定され、真新しいエポキシ化触媒の重量を基準として１０ｇ／ｋｇ以上である場合、はっきりとわかる触媒活性を示す。一実施形態において、１１族金属の含有量は、同一基準で５０ｇ／ｋｇ以上である。一実施形態において、１１族金属の含有量は、同一基準で１０

10

【００８５】

１１族金属の使用済みエポキシ化触媒上への堆積

受容体が使用済みエポキシ化触媒であり、１１族金属が銀である場合、受容体上に堆積される追加の銀の量は、使用済みエポキシ化触媒の重量を基準として、一般に０．２重量％以上である。一実施形態において、堆積される追加の銀は、同一基準で０．５重量％以上である。一実施形態において、堆積される追加の銀は、同一基準で１重量％以上である。一実施形態において、堆積される追加の銀は、同一基準で５重量％以上である。一実施

20

【００８６】

一般的な１１族堆積手順

一実施形態において、レニウムは、１種または複数種の１１族金属またはカチオン性１１族金属成分の堆積と共にまたは堆積に引き続いて、受容体上に堆積させる。カチオン性１１族金属成分が堆積させる場合、このカチオン性１１族金属成分の少なくとも一部は、還元される。

【００８７】

１種または複数種の１１族金属は、受容体を１１族金属の堆積混合物に接触させることにより、受容体上に堆積されうる。適切な１１族堆積混合物は、分散された１１族金属を含有する液体、例えば１１族金属ゾルを含む。この方法は、１種または複数種の１１族金属を受容体上に残しながら、液体を、例えば蒸発により除去することを含む。有利な実施形態において、堆積混合物は、１種または複数種の１１族金属を含む化合物または錯体の溶液である。

30

【００８８】

有利な実施形態において、１１族金属は銀であり、堆積混合物は銀の堆積混合物である。この実施形態において、一般に銀の堆積混合物は、１種または複数種の銀化合物または銀錯体を含む溶液である。

40

【００８９】

この堆積は２回以上、例えば２回または３回実施し、１種または複数種の１１族金属の所望量の堆積を達成することができる。１１族金属堆積混合物は、分散剤および安定剤などの添加物を含むことができる。このような添加物は、例えば１００から３００、特に１５０から２５０の温度において、不活性雰囲気、例えば窒素またはアルゴン中で、あるいは酸素含有雰囲気、例えば空気中または酸素およびアルゴンを含む混合物中で加熱することによって、液体を除去した後に除去されうる。

【００９０】

１種または複数種のカチオン性１１族金属成分は、受容体を、液体およびカチオン性１１族金属成分を含むカチオン性１１族堆積混合物と接触させることにより、受容体上に堆

50

積させることができる。カチオン性 1 1 族堆積混合物の液体成分は、除去される。還元剤は、カチオン性 1 1 族堆積混合物に先立って、混合物と共にまたは混合物の後に、使用しうる。

#### 【 0 0 9 1 】

通常、カチオン性 1 1 族堆積混合物は、カチオン性 1 1 族金属成分および還元剤を含むことができ、この場合は、液体を除去することと、カチオン性 1 1 族金属成分の少なくとも一部の還元を実施することとが同時に達成されうる。このような堆積は 2 回以上、例えば 2 回または 3 回実行され、カチオン性 1 1 族金属の所望量の堆積を達成することができる。カチオン性 1 1 族金属成分には、例えば、非錯体または錯体 1 1 族金属塩、特にカチオン性 1 1 族金属 - アミン錯体が含まれる。

10

#### 【 0 0 9 2 】

液体成分が除去された後、含浸受容体は、1 0 0 から 9 0 0、特に 1 5 0 から 3 0 0 の温度において、不活性雰囲気、例えば窒素またはアルゴン中で、あるいは酸素含有雰囲気、例えば空気中または酸素およびアルゴンを含む混合物中で、加熱されうる。加熱により、一般に、カチオン性 1 1 族金属 - アミン錯体の少なくとも一部の還元が実施される。カチオン性 1 1 族金属 - アミン錯体の例は、モノアミンまたはジアミン、特に 1, 2 - アルキレンジアミンと錯体を形成するカチオン性 1 1 族金属である。適切なアミンの例は、エチレンジアミン、1, 2 - プロピレンジアミン、2, 3 - ブチレンジアミン、エタノールアミン、および水酸化アンモニウムである。高級アミン、例えば、トリアミン、テトラアミンおよびペンタアミンなどが使用されうる。還元剤の例は、シュウ酸塩、乳酸塩およびホルムアルデヒドである。

20

#### 【 0 0 9 3 】

カチオン性 1 1 族金属 - アミン錯体および還元剤を含むカチオン性 1 1 族堆積混合物のさらなる詳細に関して、参照により本明細書に組み込まれる、US - A - 5 3 8 0 6 9 7、US - A - 5 7 3 9 0 7 5、EP - A - 2 6 6 0 1 5、および US - B - 6 3 6 8 9 9 8 を参照することができる。

#### 【 0 0 9 4 】

特に有利な銀堆積混合物には、例えば、追加のカチオン性銀金属 - アミン錯体を含む溶液が挙げられる。有利なカチオン性銀金属 - アミン錯体溶液の調製は、実施例 2 に記載されている。

30

#### 【 0 0 9 5 】

銀堆積混合物は、受容体と接触させる。接触時間は変化しうる。適切な接触時間には、例えば、1 分以上が含まれる。一実施形態において、接触時間は 2 4 時間以下である。温度および圧力は変化しうる。

#### 【 0 0 9 6 】

有利な実施形態において、受容体は、前述のように排気され、その後、1 1 族堆積混合物と接触させる。この実施形態において、接触時間は短縮されうる。温度は 9 5 まで可能である。一実施形態において、温度は 1 0 から 8 0 の範囲である。

#### 【 0 0 9 7 】

別法としてまたは加えて、1 種または複数種の 1 1 族金属は、受容体上に、当技術分野において知られている蒸着技法により堆積されうる。

40

#### 【 0 0 9 8 】

1 種または複数種のレニウム共助触媒の堆積

受容体は、1 種または複数種のレニウム共助触媒の基準量を含むことも含まないこともある。

#### 【 0 0 9 9 】

1 種または複数種のレニウム共助触媒の、真新しいエポキシ化触媒の担体材料上への堆積

一実施形態において、1 種または複数種のレニウム共助触媒は、真新しいエポキシ化触媒の担体材料上に堆積されうる。

50

## 【0100】

真新しいエポキシ化触媒の担体材料上に堆積されたレニウム共助触媒の量は、通常、真新しいエポキシ化触媒の全重量を基準として、 $0.01 \text{ mmole/kg}$ 以上のレニウム共助触媒の全量をもたらす。一実施形態において、担体材料上に堆積されたレニウム共助触媒量は、通常、同一基準で $0.1 \text{ mmole/kg}$ 以上のレニウム共助触媒の全量をもたらす。一実施形態において、担体材料上に堆積されたレニウム共助触媒量は、同一基準で $0.2 \text{ mmole/kg}$ 以上のレニウム共助触媒の全量をもたらす。

## 【0101】

一実施形態において、担体材料上に堆積されたレニウム共助触媒の量は、同一基準で $200 \text{ mmole/kg}$ 以下のレニウム共助触媒の全量をもたらす。一実施形態において、担体材料上に堆積されたレニウム共助触媒の量は、同一基準で $50 \text{ mmole/kg}$ 以下のレニウム共助触媒の全量をもたらす。有利な実施形態において、担体材料上に堆積されたレニウム共助触媒の量は、同一基準で $25 \text{ mmole/kg}$ 以下のレニウム共助触媒の全量をもたらす。

## 【0102】

1種または複数種の活性化レニウム共助触媒の、使用済みエポキシ化触媒上への堆積受容体が使用済みエポキシ化触媒である場合、受容体は活性化される。この実施形態において、受容体使用済みエポキシ化触媒は、レニウム共助触媒の基準量を含むことができる。この実施形態において、活性化工程により、1種または複数種の活性化レニウム共助触媒の追加量が受容体上に堆積される。

## 【0103】

適切な活性化レニウム共助触媒は、タングステン、クロム、モリブデン、硫黄、リン、ホウ素およびこれらの混合物から選択される元素を含む成分から選択されうる。好ましくは、活性化レニウム共助触媒は、タングステン、クロム、モリブデン、硫黄およびこれらの混合物を含む成分から選択される。有利には、活性化レニウム共助触媒は、タングステンを含む。タングステンを堆積させるための、有利な共助触媒堆積混合物は、タングステン酸アンモニウム溶液を含む。

## 【0104】

受容体が使用済みエポキシ化触媒である場合、受容体使用済みエポキシ化触媒上に堆積されたそれぞれの活性化レニウム共助触媒の量は、活性化されたエポキシ化触媒の全重量を基準として、一般に $0.01 \text{ mmole/kg}$ 以上である。一実施形態において、堆積されたそれぞれの活性化レニウム共助触媒の量は、同一基準で $0.1 \text{ mmole/kg}$ 以上である。一実施形態において、堆積されたそれぞれの活性化レニウム共助触媒の量は、同一基準で $40 \text{ mmole/kg}$ 以下である。一実施形態において、堆積されたそれぞれの活性化レニウム共助触媒の量は、同一基準で $20 \text{ mmole/kg}$ 以下である。活性化レニウム共助触媒がモリブデンである場合、堆積された活性化モリブデンの量は、同一基準で $10 \text{ mmole/kg}$ 以下でありうる。

## 【0105】

1種または複数種のさらなる元素の堆積

また、1種または複数種のさらなる元素も、受容体上に堆積されうる。この受容体は、1種または複数種のさらなる元素の基準量を含むことも含まないこともある。

## 【0106】

好適なさらなる元素は、窒素、フッ素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、バナジウム、タリウム、トリウム、タンタル、ニオブ、ガリウム、ゲルマニウムおよびこれらの混合物の群から選択されうる。好ましくは、アルカリ金属は、ナトリウム、リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびこれらの混合物から選択される。最も好ましくは、アルカリ金属は、リチウム、カリウム、セシウムおよびこれらの混合物から選択される。好ましくは、アルカリ土類金属は、カルシウム、バリウム、マグネシウムおよびこれらの混合物から選択される。

## 【0107】



さらなる元素が、いかなる形態であろうとも堆積されうる。例えば、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の塩は適している。適切な液体の、さらなる元素の堆積混合物は、液体に溶解または分散された１種または複数種のさらなる元素を含む成分を含む。適切な水性液体および堆積の手順は、レニウムに関連して上に記述されている。有利な実施形態において、１種または複数種のアルカリ金属および／または１種または複数種のアルカリ土類金属を堆積させるためのさらなる元素堆積混合物は、金属水酸化物溶液である。

#### 【 0 1 0 8 】

さらなる元素を含む成分の堆積は、別のドーパントの堆積の前に、堆積と共に、堆積に引き続いて実施されうる。受容体上に堆積されうる、さまざまなさらなる元素の量は、以下に記述される。本明細書において使用される、エポキシ化触媒に存在するアルカリ金属の量は、特に明記されない限り、１００ において脱イオン水により、エポキシ化触媒から回収されうる範囲の量であると考えられる。抽出方法には、エポキシ化触媒の１０グラムの試料を、脱イオン水２０ｍｌ中で１００ で５分間加熱することにより３回抽出することおよび全部一緒にされた抽出物中で該当する金属を、知られている方法、例えば原子吸光分光法を用いて定量することが含まれる。

10

#### 【 0 1 0 9 】

本明細書において使用される、エポキシ化触媒に存在するアルカリ土類金属の量は、特に明記されない限り、１００ において１０重量％の硝酸と脱イオン水とにより、エポキシ化触媒から抽出されうる範囲の量であると考えられる。抽出方法には、触媒の１０グラムの試料を、１０重量％の硝酸１００ｍｌで３０分間（１気圧、すなわち、１０１．３ｋＰa）煮沸することにより抽出することおよび全部一緒にされた抽出物中で該当する金属を、知られている方法、例えば原子吸光分光法を用いて定量することが含まれる。適切な抽出および測定手順は、例えば、参照により本明細書に組み込まれる、ＵＳ - A - ５ ８ ０ １ ２ ５ ９に記載されている。

20

#### 【 0 1 1 0 】

１種または複数種のさらなる元素の、真新しいエポキシ化触媒上への堆積

受容体が真新しいエポキシ化触媒を調製するための担体材料である場合、１種または複数種のさらなる元素が通常堆積され、真新しいエポキシ化触媒の重量を基準として、０．２５ｍｍｏｌ ｅ / ｋ ｇ 以上の全量をもたらす。一実施形態において、１種または複数種のさらなる元素が堆積され、同一基準で１００ｍｍｏｌ ｅ / ｋ ｇ 以下の全量をもたらす。さらなる元素は、いかなる形態でも供給されうる。

30

#### 【 0 1 1 1 】

１種または複数種のさらなる活性化元素の、使用済みエポキシ化触媒上への堆積

受容体が使用済みエポキシ化触媒である場合、さらなる活性化元素の量は、リチウムを除いて、活性化されたエポキシ化触媒の１ｍｍｏｌ ｅ / ｋ ｇ 以上でありうる。一実施形態において、さらなる活性化元素は、同一基準で５０ｍｍｏｌ ｅ / ｋ ｇ 以下である。

#### 【 0 1 1 2 】

さらなる活性化元素が１種または複数種のアルカリ金属を含む場合、活性化アルカリ金属の全量は、リチウムを除いて、同一基準で一般に０．１ｍｍｏｌ ｅ / ｋ ｇ 以上である。一実施形態において、リチウム以外の活性化アルカリ金属の全量は、同一基準で０．２ｍｍｏｌ ｅ / ｋ ｇ 以上である。一実施形態において、リチウム以外の活性化アルカリ金属の全量は、同一基準で５０ｍｍｏｌ ｅ / ｋ ｇ 以下である。一実施形態において、リチウム以外の活性化アルカリ金属の全量は、同一基準で３０ｍｍｏｌ ｅ / ｋ ｇ 以下である。

40

#### 【 0 1 1 3 】

リチウムが活性化アルカリ金属として使用される場合、活性化リチウムの全量は、同一基準で１ｍｍｏｌ ｅ / ｋ ｇ である。一実施形態において、活性化リチウムの全量は、同一基準で１００ｍｍｏｌ ｅ / ｋ ｇ 以下である。

#### 【 0 1 1 4 】

活性化セシウムを堆積される場合、活性化セシウムの量は同一基準で０．１ｍｍｏｌ ｅ

50

/ k g 以上である。一実施形態において、活性化セシウムの量は同一基準で 0 . 2 m m o l e / k g 以上である。一実施形態において、活性化セシウムの量は同一基準で 1 m m o l e / k g 以上である。一実施形態において、活性化セシウムの量は同一基準で 5 0 m m o l e / k g 以下である。一実施形態において、活性化セシウムの量は同一基準で 3 0 m m o l e / k g 以下である。一実施形態において、活性化セシウムの量は同一基準で 1 0 m m o l e / k g 以下である。

【 0 1 1 5 】

活性化アルカリ土類金属が添加される場合、活性化アルカリ土類金属の有利な量は、同一基準で 1 m m o l e / k g 以上である。一実施形態において、活性化アルカリ土類金属の量は、同一基準で 1 0 0 m m o l e / k g 以下である。

10

【 0 1 1 6 】

ドーパントを担体材料上に堆積させるための方法は、当技術分野において知られており、このような方法は、本工程を実行する際に適用されうる。参照により本明細書に組み込まれる、U S - A - 5 3 8 0 6 9 7、U S - A - 5 7 3 9 0 7 5、E P - A - 2 6 6 0 1 5、および U S - B - 6 3 6 8 9 9 8 を参照することができる。適切には、このような方法には、微粒状担体材料にカチオン性 1 1 族金属 - アミン錯体および還元剤を含む液体混合物を含浸することが含まれる。

【 0 1 1 7 】

活性化されたエポキシ化触媒は、増加された選択性、増加された活性、または両方の組合せを示す

20

受容体が使用済みエポキシ化触媒である場合、活性化工程は、増加された選択性、増加された活性、またはこれらの組合せを示す活性化されたエポキシ化触媒をもたらす。本明細書において使用される選択性は、変換されたオレフィンの量に対する、モル % で表された、形成されたオレフィンオキシドの量である。

【 0 1 1 8 】

有利には、活性化されたエポキシ化触媒は、受容体使用済みエポキシ化触媒の選択性と比較して、1 モル % 以上の選択性の増加を示す。一実施形態において、活性化されたエポキシ化触媒は、同一基準で 5 モル % 以上の選択性の増加を示す。一実施形態において、活性化されたエポキシ化触媒は、同一基準で 7 モル % 以上の選択性の増加を示す。より有利には、活性化されたエポキシ化触媒は、同一基準で 1 0 モル % 以上の選択性の増加を示す。より一層有利には、活性化されたエポキシ化触媒は、同一基準で 1 2 モル % 以上の選択性の増加を示す。

30

【 0 1 1 9 】

一実施形態において、活性化されたエポキシ化触媒は、受容体使用済みエポキシ化触媒と比較して活性の増加を示す。活性化されたエポキシ化触媒の増加された活性は、アルキレンオキシドの所与の量を製造するために必要な温度（「製造温度」）が、受容体使用済みエポキシ化触媒の製造温度と比較した場合、低下していることにより証明される。製造温度の 5 の低下は、活性化の 5 の上昇に等しい。

【 0 1 2 0 】

一実施形態において、活性化されたエポキシ化触媒の製造温度は、受容体使用済みエポキシ化触媒の生産温度と比較して 2 以上低下させる。一実施形態において、活性化されたエポキシ化触媒の製造温度は、同一基準で 3 以上低下させる。一実施形態において、活性化されたエポキシ化触媒の製造温度は、同一基準で 4 以上低下させる。一実施形態において、活性化されたエポキシ化触媒の製造温度は、同一基準で 5 以上低下させる。一実施形態において、製造温度は、同一基準で 8 以上低下させる。一実施形態において、製造温度は、同一基準で 9 以上低下させる。

40

【 0 1 2 1 】

一実施形態において、活性化されたエポキシ化触媒の製造温度は、同一基準で 4 0 以下低下させる。一実施形態において、活性化されたエポキシ化触媒の製造温度は、同一基準で 2 0 以下低下させる。一実施形態において、活性化されたエポキシ化触媒の製造温

50

度は、同一基準で 15 以下降下させる。一実施形態において、活性化されたエポキシ化触媒の製造温度は、同一基準で 12 以下降下させる。一実施形態において、活性化されたエポキシ化触媒の製造温度は、同一基準で 10 以下降下させる。

#### 【0122】

使用済みエポキシ化触媒は、前の活性化の後でエポキシ化触媒が再び使用され終わった後に、連続回数活性化させることができる。活性化工程を完了させた後、オレフィンおよび酸素を含む供給原料は、適切ないずれかの方法を用いて、活性化されたエポキシ化触媒の存在下において反応しうる。

#### 【0123】

担体材料

受容体が真新しい担体材料であろうとまたは使用済みエポキシ化触媒であろうと、エポキシ化触媒は、担体材料を含む。担体材料は、天然または人工の無機材料であってもよく、耐熱性材料、炭化ケイ素、粘土、ゼオライト、木炭およびアルカリ土類金属炭酸塩、例えば炭酸カルシウムを含むことができる。有利な実施形態において、担体材料は、1 種または複数種の耐熱性材料を含む。適切な耐熱性材料の例には、例えば、アルミナ、マグネシア、ジルコニアおよびシリカが含まれる。有利な実施形態において、担体材料は - アルミナである。この実施形態において、担体材料は、担体の重量と比較して、通常少なくとも 85 重量%、より典型的には少なくとも 90 重量%、特に少なくとも 95 重量%の - アルミナ、しばしば 99.9 重量%までの - アルミナを含む。 - アルミナの他の成分には、例えば、シリカ、アルカリ金属成分、例えばナトリウムおよび / またはカリウム成分、および / またはアルカリ土類金属成分、例えばカルシウムおよび / またはマグネシウム成分が含まれてもよい。

#### 【0124】

担体材料の表面積は、担体の重量に対して、適切には少なくとも  $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは少なくとも  $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは少なくとも  $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、および特に少なくとも  $0.6 \text{ m}^2 / \text{g}$  であることができ、この表面積は、担体の重量と比較して、適切には多くとも  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは多くとも  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、および特に多くとも  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  でありうる。本明細書において使用される「表面積」は、Journal of the American Chemical Society 60 (1938) pp. 309 - 316 に記載の B. E. T. (Brunauer, Emmett and Teller) 法により求められた表面積と関係があると理解される。高表面積担体材料は、特にこれらの材料が、さらにシリカ、アルカリ金属および / またはアルカリ土類金属成分を場合により含む場合、改善された性能および操業の安定性をもたらす。

#### 【0125】

担体材料の吸水率は、通常 0.2 から 0.8 g / g の範囲、好ましくは 0.3 から 0.7 g / g の範囲にある。より高い吸水率は、1 種または複数種のドーパントのより効率的な堆積の見地から有利でありうる。本明細書において使用される吸水率は、ASTM C 20 に従って測定されるものであり、吸水率は、担体の重量と比較して、担体の細孔中に吸収されうる水の重量として表される。

#### 【0126】

微粒状担体材料は、0.2 から  $10 \mu\text{m}$  の範囲の直径を有する細孔が、全細孔容積の少なくとも 70 % を示すような、細孔径分布を有することができる。このような比較的狭い細孔径分布は、触媒の活性、選択性および寿命の 1 つまたは複数に貢献しうる。寿命は、触媒活性を維持することおよび / または選択性を維持することに関係しうる。本明細書において使用される細孔径分布および細孔容積は、Micrometrics Autopore 9200 モデルを用いて、 $3.0 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  の圧力まで水銀を圧入することにより測定される ( $130^\circ$  の接触角、 $0.473 \text{ N/m}$  の表面張力を有する水銀、および水銀圧縮の補正が適用される)。

#### 【0127】

有利な実施形態において、細孔径分布は、0.2 から  $10 \mu\text{m}$  の範囲の直径を有する細

10

20

30

40

50

孔が、全細孔容積の 75 % 超、特に 80 % 超、より好ましくは 85 % 超、最も好ましくは 90 % 超を示すような分布である。しばしば、細孔径分布は、0.2 から 10  $\mu\text{m}$  の範囲の直径を有する細孔が、全細孔容積の 99.9 % 未満、よりしばしば 99 % 未満を示すようなものである。

【0128】

有利な実施形態において、細孔径分布は、0.3 から 10  $\mu\text{m}$  の範囲の直径を有する細孔が、0.2 から 10  $\mu\text{m}$  の範囲の直径を有する細孔において得られる細孔容積の 75 % 超、特に 80 % 超、より好ましくは 85 % 超、最も好ましくは 90 % 超、特に 100 % までを示すようなものである。

【0129】

通常、細孔径分布は、0.2  $\mu\text{m}$  未満の直径を有する細孔が、全細孔容積の 10 % 未満、特に 5 % 未満を示すようなものである。しばしば、0.2  $\mu\text{m}$  未満の直径を有する細孔は、全細孔容積の 0.1 % 超、よりしばしば 0.5 % 超を示す。

【0130】

通常、細孔径分布は、10  $\mu\text{m}$  を超える直径を有する細孔が、全細孔容積の 20 % 未満、特に 10 % 未満、より特別に 5 % 未満を示すようなものである。しばしば、10  $\mu\text{m}$  を超える直径を有する細孔は、全細孔容積の 0.1 % 超、特に 0.5 % 超を示す。

【0131】

通常、0.2 から 10  $\mu\text{m}$  の範囲の直径を有する細孔は、少なくとも 0.25 ml/g、特に少なくとも 0.3 ml/g、より特別に少なくとも 0.35 ml/g の細孔容積をもたらす。通常、0.2 から 10  $\mu\text{m}$  の範囲の直径を有する細孔は、多くとも 0.8 ml/g、より典型的には多くとも 0.7 ml/g、特に多くとも 0.6 ml/g の細孔容積をもたらす。

【0132】

エポキシ化工程

真新しいまたは活性化されたエポキシ化触媒を用いて、エポキシ化工程を触媒することができる。エポキシ化工程は、多くのやり方で実施されうる。一実施形態において、エポキシ化工程は気相工程、すなわち、供給原料が気相において、通常充填層中に固体材料として存在するエポキシ化触媒と接触させる工程である。一般にエポキシ化工程は、連続工程である。

【0133】

エポキシ化工程において使用するオレフィンはいかなるオレフィンであってもよい。適切なオレフィンには芳香族オレフィン、例えばスチレンまたは、共役もしくは非共役ジ-オレフィン、例えば 1,9-デカジエンまたは 1,3-ブタジエンが含まれる。通常、オレフィンはモノオレフィン、例えば 2-ブテンまたはイソブテンである。一実施形態において、オレフィンは、モノ-オレフィン、例えば 1-ブテンまたはプロピレンである。有利な実施形態において、オレフィンはエチレンである。

【0134】

エポキシ化工程への供給原料中のオレフィン濃度は、広い範囲内で選択されうる。通常、供給原料中のオレフィン濃度は、全供給原料に対して 80 モル % 以下のはずである。一実施形態において、オレフィン濃度は全供給原料と比較して 0.5 から 70 モル % のはずである。一実施形態において、オレフィン濃度は全供給原料と比較して 1 から 60 モル % のはずである。本明細書において使用される供給原料は、エポキシ化触媒と接触する組成物であると考えられる。

【0135】

エポキシ化工程は、空気をベースとするかまたは酸素をベースとすることができ、「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」、3rd edition、Volume 9、1980、pp. 445-447 を参照されたい。空気ベースの工程においては、空気または酸素富化された空気が酸化剤源として使用され、一方、酸素ベースの工程においては、高純度 (95 モル % 以上

10

20

30

40

50

）酸素が酸化剤源として使用される。

【0136】

供給原料中の酸素濃度は、広範囲内で選択されうる。しかし、実際には、酸素は一般に燃焼範囲 (flammable regime) を回避する濃度で使用される。通常使用される酸素の濃度は、全供給原料の1から15モル%、より典型的には2から12モル%である。

【0137】

燃焼範囲の外に留まるために、供給原料の酸素の濃度は、オレフィンの濃度が増加されるにつれて低下させてよい。実際の安全な操業範囲は、供給原料の組成、ならびに反応温度および反応圧力などの反応条件にも依存する。

【0138】

反応調節剤は、選択性を増加させるために供給原料中に存在することができ、オレフィンオキシドの望ましい形成と比較して、オレフィンまたはオレフィンオキシドの、二酸化炭素および水への望ましくない酸化を抑制する。多くの有機化合物、特に有機ハロゲン化合物および有機窒素化合物が、反応調節剤として使用されうる。窒素酸化物、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、アンモニアまたはこれらの組合せも、また使用されうる。適用を理論に限定することなく、オレフィンのエポキシ化の操業条件下において、窒素含有反応調節剤は、硝酸塩または亜硝酸塩の前駆体である、すなわち、いわゆる硝酸塩または亜硝酸塩形成化合物であると、しばしば考えられる (例えば、参照により本明細書に組み込まれる、EP-A-3642およびUS-A-4822900を参照されたい)。

【0139】

有利な実施形態において、反応調節剤は、有機ハロゲン化合物である。適切な有機ハロゲン化合物には、例えば、有機臭化物および有機塩化物が含まれる。有利な実施形態において、有機ハロゲン化合物は、塩化炭化水素または臭化炭化水素である。特に有利な実施形態において、反応調節剤は、塩化メチル、塩化エチル、二塩化エチレン、二臭化エチレン、塩化ビニル、およびこれらの混合物の群から選択される。特に有利な実施形態において、反応調節剤は、塩化エチルおよび二塩化エチレンである。

【0140】

適切な窒素酸化物は、 $x$  が1から2の範囲にある一般式  $\text{NO}_x$  を有し、例えば  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_3$  および  $\text{N}_2\text{O}_4$  を含む。適切な有機窒素化合物は、ニトロ化合物、ニトロソ化合物、アミン、硝酸塩および亜硝酸塩である。例には、ニトロメタン、1-ニトロプロパンまたは2-ニトロプロパンが含まれる。有利な実施形態において、硝酸塩または亜硝酸塩形成化合物、例えば窒素酸化物および/または有機窒素化合物が、有機ハロゲン化合物、特に有機塩化物と共に使用される。

【0141】

反応調節剤は、全供給原料と比較して、例えば0.1モル%まで、例えば  $0.01 \times 10^{-4}$  から0.01モル%の供給原料中の濃度で使用される場合、一般に効果的である。有利な実施形態において、オレフィンがエチレンである場合、反応調節剤は  $0.1 \times 10^{-4}$  から  $50 \times 10^{-4}$  モル%の濃度で供給原料中に存在する。有利な別の実施形態において、反応調節剤は、全供給原料と比較して  $0.3 \times 10^{-4}$  から  $30 \times 10^{-4}$  モル%の濃度で供給原料中に存在する。

【0142】

オレフィン、酸素および反応調節剤に加えて、供給原料は、二酸化炭素、不活性ガスおよび飽和炭化水素の1種または複数種などの、1種または複数種の成分を場合により含むことができる。二酸化炭素は、エポキシ化工程における副生成物である。しかし、二酸化炭素は、触媒活性に対する悪影響を一般に有する。通常、全供給原料と比較して25モル%を超える供給原料中の二酸化炭素濃度は、回避される。有利な実施形態において、全供給原料と比較して10モル%を超える供給原料中の二酸化炭素濃度は、回避される。全供給原料と比較して1モル%以下の低い二酸化炭素濃度を、使用することができる。

【0143】

10

20

30

40

50

不活性ガス、例えば窒素またはアルゴンは、30から90モル%、通常40から80モル%の濃度で供給原料中に存在しうる。

【0144】

供給原料中に存在することのできる適切な飽和炭化水素には、例えばメタンおよびエタンが含まれる。飽和炭化水素が存在する場合、飽和炭化水素は、全供給原料と比較して80モル%以下の量で存在しうる。有利な実施形態において、飽和炭化水素は、全供給原料と比較して75モル%以下の量で存在する。飽和炭化水素は、全供給原料と比較してしばしば30モル%以上、よりしばしば40モル%以上の量で存在する。飽和炭化水素は、酸素の可燃限界を引き上げるために供給原料に添加されうる。

【0145】

エポキシ化工程は、広い範囲から選択される反応温度を用いて実施されうる。有利な反応温度は、150から325の範囲である。特に有利な実施形態において、反応温度は180から300の範囲である。

【0146】

有利には、エポキシ化工程は、1000から3500 kPaの範囲の反応器入口の圧力で実施される。「GHSV」すなわちガス空間速度は、充填触媒の1単位体積上を時間当たり通過する、基準温度および圧力(0、1気圧、すなわち、101.3 kPa)における、ガスの単位体積である。有利には、エポキシ化工程が充填触媒層を含む気相工程である場合、GHSVは1500から10000  $\text{Nl} / (\text{l} \cdot \text{h})$ の範囲である。有利には、この工程は、時間当たり触媒の $\text{m}^3$ 当たり製造されるオレフィンオキシドが0.5から10  $\text{kmol}$ である作業量で実施される。一実施形態において、工程は時間当たり触媒の $\text{m}^3$ 当たり製造されるオレフィンオキシドが0.7から8  $\text{kmol}$ である作業量で実施される。一実施形態において、工程は時間当たり触媒の $\text{m}^3$ 当たり製造されるオレフィンオキシドが、例えば5  $\text{kmol}$ である作業量で実施される。本明細書において使用される作業量は、時間当たり、触媒の単位体積当たり、製造されるオレフィンオキシドの量であり、選択性は、変換されたオレフィンのモル量と比較した、形成されたオレフィンオキシドのモル量である。

【0147】

製造されたオレフィンオキシドは、当技術分野において知られている方法を用いて、例えば、水中で反応器の出口の流れからオレフィンオキシドを吸収することおよび場合により蒸留によって水溶液からオレフィンオキシドを回収することにより、反応混合物から回収されうる。オレフィンオキシドを含有する水溶液の少なくとも一部は、オレフィンオキシドを1,2-ジオールまたは1,2-ジオールエーテルへ変換するための次工程において、使用することができる。

【0148】

オレフィンオキシドの1,2-ジオール、1,2-ジオールエーテルまたはアルカノールアミンへの変換

エポキシ化工程において製造されたオレフィンオキシドは、従来の方法により、1,2-ジオール、1,2-ジオールエーテル、1,2-カーボネートまたはアルカノールアミンに変換されうる。

【0149】

1,2-ジオールまたは1,2-ジオールエーテルへの変換は、例えば、エチレンオキシドと水とを熱工程において、または酸性触媒もしくは塩基性触媒でありうる触媒を使用することにより反応させることを含む。例えば、主として1,2-ジオールとより少量の1,2-ジオールエーテルを製造するために、オレフィンオキシドは、50-70で100 kPaの絶対圧力下における、酸性触媒、例えば全反応混合物を基準にして0.5-1.0重量%の硫酸、の存在下における液相反応において、または130-240で2000-4000 kPaの絶対圧力下における、好ましくは触媒の非存在下の気相反応において、水の10倍のモル過剰量と反応させてもよい。このような水の大量の存在は、1,2-ジオールを選択的に形成するのに有利であり、反応発熱の吸い込みとして機能し、

10

20

30

40

50

反応温度を制御するのに役立つ。水の割合を低下させる場合は、反応混合物中の 1, 2 - ジオールエーテルの割合が増加する。こうして製造された 1, 2 - ジオールエーテルは、ジエーテル、トリエーテル、テトラエーテルまたはそれに続くエーテルでありうる。代替の 1, 2 - ジオールエーテルは、水の少なくとも一部をアルコールと取り替えて、アルコール、特にメタノールまたはエタノールなどの第一級アルコールを用いて、オレフィンオキシドを変換することにより調製されうる。

#### 【0150】

オレフィンオキシドは、二酸化炭素と反応させることにより、対応する 1, 2 - カーボネートに変換されうる。所望する場合、1, 2 - ジオールは、引き続き 1, 2 - カーボネートを水またはアルコールと反応させ、1, 2 - ジオールを形成させることにより調製することができる。適用可能な方法に関しては、参照により本明細書に組み込まれる U S - A - 6 0 8 0 8 9 7 を参照することができる。

10

#### 【0151】

1, 2 - ジオールおよび 1, 2 - ジオールエーテル、例えばエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコールおよびエチレングリコールエーテルは、さまざまな工業的用途において、例えば食品、飲料、タバコ、化粧品、熱可塑性ポリマー、硬化性樹脂系、洗剤、伝熱系などの分野において使用されうる。1, 2 - カーボネート、例えば炭酸エチレンは、希釈剤、特に溶媒として使用されうる。エタノールアミンは、例えば、天然ガスを処理（「スイートニング」）する際に使用されうる。

#### 【0152】

特に明記されない限り、本明細書において言及された有機化合物、例えば、オレフィン、アルコール、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネート、エタノールアミンおよび有機ハロゲン化合物は、通常多くとも 40 個の炭素原子、より典型的には多くとも 20 個の炭素原子、特に多くとも 10 個の炭素原子、より特別には多くとも 6 個の炭素原子を有する。本明細書に定義されているように、炭素原子の数（すなわち炭素数）または別のパラメータの範囲には、範囲の限界を明記した数が含まれる。

20

#### 【0153】

##### 適切な反応器

エポキシ化工程、レニウム回収工程、およびドーバント堆積工程は、適切な任意の反応器において実施されうる。適切な反応器には、例えば、1 つまたは複数のマイクロチャネル反応器、シェルアンドチューブ熱交換器型反応器、混合槽型反応器、気泡塔または凝縮装置が含まれる。本発明には、これらの工程における、このような反応器または凝縮装置を使用すること、あるいは複数の反応器または凝縮装置を使用することが包含される。

30

#### 【0154】

有利な反応器には、例えば、シェルアンドチューブ熱交換器の形状をした反応器およびマイクロチャネル反応器が含まれる。一実施形態において、工程は、シェルアンドチューブ熱交換器型反応器の反応チューブ内で実施される。一実施形態において、工程は、エポキシ化反応器内で実施される。この態様は、エポキシ化反応器からエポキシ化触媒を取り出す必要をなくし、触媒は、オレフィンと酸素からオレフィンオキシドを製造するさらなる期間の間使用するための活性化の後、即使用できる状態で留まることことができる。

40

#### 【0155】

以下の実施例は、本発明の利点を例示することを目的としており、特許請求の範囲によって規定される本発明の範囲を、不当に限定することを目的とするものではない。

#### 【実施例】

#### 【0156】

##### 実施例 1

##### 使用済み触媒の洗浄

以下の手順を用いて使用済みエポキシ化触媒を洗浄し、洗浄された使用済みエポキシ化触媒を製造した。使用済みエポキシ化触媒がレニウムを含む場合、洗浄液は、レニウムを含有する水性抽出物として使用しうる。未洗浄の、または洗浄された使用済みエポキシ化

50

触媒もまた、供与体使用済みエポキシ化触媒から回収されたレニウムを堆積させるための受容体としての使用に適している。

【0157】

使用済みエポキシ化触媒 140 g を、0.03 重量%の硝酸アンモニウム溶液 202 グラムに添加した。温度は、85 にして  $85 \pm 5$  に 1 時間維持した。受容体使用済みエポキシ化触媒のペレットをデカンテーションし、空気流中で 250 で 15 分間乾燥した。ペレットを、真新しい、0.03 重量%の硝酸アンモニウム 200 グラムに添加し、 $87.5^\circ (\pm 5)$  で 1 時間加熱した。この硝酸アンモニウム溶液をデカンテーションし、ペレットを 0.03 重量%の硝酸アンモニウム溶液 200 g の中に、室温で浸漬した。室温処理をもう 1 回繰り返した。最後に、ペレットを 250 で 15 分間乾燥した。この手順により、それぞれの使用済みエポキシ化触媒から可溶性ドーパントの殆どを除去し、洗浄された使用済みエポキシ化触媒を製造した。

10

【0158】

実施例 2

銀原液の調製

銀含浸原液を調製した。5 リットルのステンレス鋼ビーカーにおいて、試薬級水酸化ナトリウム 415 グラムを、脱イオン水 2340 ml に溶解した。溶液の温度を 50 に調節した。4 リットルのステンレス鋼ビーカーにおいて、硝酸銀 1699 グラムを、脱イオン水 2100 ml に溶解した。溶液の温度を 50 に調節した。水酸化ナトリウム溶液を、硝酸銀溶液に攪拌しながらゆっくりと添加し、この間温度を 50 に維持した。得られたスラリーを 15 分間攪拌した。溶液の pH を、必要に応じて NaOH 溶液を添加することにより、10 より上に維持した。フィルターワンド (filter wand) を使用して液体を除去し、続いて除去された液体を、脱イオン水の等量で交換することを含む、液体除去手順を用いた。この液体除去手順を、濾液の電気伝導率が 90 マイクロモー/cm より下に低下するまで繰り返した。最後の液体除去サイクルが終了した後、脱イオン水 1500 ml を添加し続いて、溶液を攪拌し 40 ( $\pm 5$ ) に維持しながら、シュウ酸二水和物 630 g (4.997 モル) を 100 グラム刻みで添加した。溶液の pH を、シュウ酸二水和物の最後の 130 グラムを添加する間監視し、pH が延長時間の間に 7.8 より下に確実に低下しないようにした。水を、フィルターワンドを使用して溶液から除去し、スラリーを 30 未満に冷却した。92 重量%のエチレンジアミン (EDA) 732 グラムを溶液にゆっくり添加した。温度を、この添加の間 30 より下に維持した。スパチュラを用いて、この混合物を機械的に攪拌するのに十分な液体が存在するまで、この混合物を手動で攪拌した。

20

30

【0159】

実施例 3

一年以上使用してきた供与体使用済みエポキシ化触媒を、実施例 3 および 4 において使用した。この供与体使用済みエポキシ化触媒は、使用済みエポキシ化触媒  $1 \text{ m}^3$  当たり 0.16 kT 以上の累積アルキレンオキシド生産高を有していた。供与体使用済みエポキシ化触媒の一定量を、水の一定量により煮沸し、レニウムの枯渇した供与体を水性抽出物から分離した。この抽出物を分析し、レニウム濃度および回収率を、回収レニウムの、使用済みエポキシ化触媒上に最初に存在していたレニウムの全量に対する割合として計算した。

40

【0160】

最初の手順において、供与体使用済みエポキシ化触媒 100 g を、水を 100 g 分取したアリコートの中で煮沸した。触媒 100 g (Re を 27.9 mg 含有する) をビーカーに入れ、脱イオン水 100 g を添加した。水を沸騰させ、沸騰を 5 分間続けた。次いでビーカーを放置して 50 - 60 まで冷却するにまかせ、液体をデカンテーションして触媒ペレットから分離した。この工程を、合計 3 回繰り返した。データを下表に示す：

【0161】



【表 1】

抽出物No.	Re (mg 回収された)	合算したRe 回収率(%)	合算した 抽出物濃度 (mg/cc)	回収された抽出物、 グラム
1	17.4	62.3	0.28	58
2	7.82	90.3 抽出物 1 + 2)	0.155	85
3	2.47	99.1 (抽出物 1+2+3)	0.104	85

10

## 【0162】

水による3回の抽出により、レニウムの99%を超える回収率がもたらされた。

## 【0163】

## 実施例 4

第二の手順において、実施例3の触媒100g（レニウム27.9mgを含有する）をビーカーに入れ、脱イオン水200gを添加した。水を沸騰させ、沸騰を5分間続けた。次いでビーカーを放置して50 - 60℃まで冷却するにまかせ、液体をデカンテーションして触媒ペレットから分離した。この水性抽出物を分析し、レニウム濃度および回収率を、回収レニウムの、使用済みエポキシ化触媒上に最初に存在していたレニウムの全量に対する割合として計算した。

20

## 【0164】

データを下表に示す：

## 【0165】

【表 2】

抽出物No.	Re (mg 回収された)	合算したRe 回収率(%)	合算した 抽出物濃度 (mg/cc)	回収された抽出物、 グラム
1	20.27	72.6	0.137	148

30

## 【0166】

抽出に大量の水を使用することにより、より高い回収率とより希釈された抽出溶液をもたらした。

## 【0167】

## 予言的实施例

## 予言的实施例 5

実施例3からの水性抽出物を含む組合せ堆積混合物の調製

実施例3からの水性抽出物を蒸発させ、水酸化アンモニウム溶液により処理して、25%水酸化アンモニウム2g中に $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ を0.02g含むレニウム堆積混合物を製造する。

40

## 【0168】

使用済みエポキシ化触媒を活性化するための組合せ堆積混合物を、レニウム堆積混合物と：比重が1.6g/ccの銀原液溶液150グラム；1：1のアンモニア/水、2g中に溶解したメタタングステン酸アンモニウム0.06g；および水に溶解した0.2gの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを、混合することにより製造する。追加の水を添加して、溶液の比重を1.5g/ccに調節する。得られた溶液50グラムを50重量%の $\text{CsOH}$ 溶液0.2gと混合して、組合せ堆積混合物を製造する。

## 【0169】

## 予言的实施例 6

使用済みエポキシ化触媒の、実施例5の組合せ堆積混合物を用いた活性化

50

2つの受容体使用済みエポキシ化触媒のペレットを、活性化工程に掛ける。受容体使用済みエポキシ化触媒は、使用済みエポキシ化触媒  $1\text{ m}^3$  当たり  $0.16\text{ kT}$  以上の累積アルキレンオキシド生産高を有する。

【0170】

使用済みエポキシ化触媒の1つ（触媒A）は、銀、リチウムおよびセシウムをドーブした - アルミナを含む。別の使用済みエポキシ化触媒（触媒B）は、銀、レニウム、タングステン、セシウムおよびリチウムをドーブした - アルミナを含む。使用済み触媒Aの銀含有量は、硝酸消化および銀滴定により定量すると、15重量%以下である。使用済み触媒Aの抽出されたセシウム含有量は、洗浄後で70である。

【0171】

洗浄された使用済み触媒Aのペレット30グラムを、20mmHgまで1分間排気し、実施例5の組合せ堆積混合物を、真空下でペレットに添加する。真空を解除し、得られた使用済み触媒Aの排気されたペレットが、組合せ堆積混合物に3分間接触することができるようにし、中間触媒Aを製造する。次いで、中間触媒Aのペレットを500rpmで2分間遠心分離し、過剰な液体を除去する。得られた中間触媒Aの遠心分離されたペレットを、振動振り混ぜ器の中に置いて空気流中で乾燥させ、活性化された触媒Aを製造する。

【0172】

活性化された触媒Aのペレットの最終組成を求める。活性化された触媒Aのペレットは、活性化された触媒Aの全重量を基準にして20重量%を超えるAgと、活性化された触媒1g当たり600ppmを超える抽出されたCsとを含む。活性化された触媒Aのペレットの銀および抽出されたセシウム含有量を、上記のようにして求める。また活性化された触媒Aのペレットは、使用済み触媒Aと比較して、レニウム、タングステンおよびリチウムの増加した量を含む。

【0173】

性能試験

試験手順

さまざまな触媒を試験して、選択性および活性などのこれらの触媒特性を求める。

【0174】

以下の実施例において、以下の試験手順を用いる。触媒を14から20メッシュの大きさに粉碎する。粉碎した触媒3から5gを、1/4インチのステンレス鋼のU字形チューブに充填する。このチューブを溶融金属浴（加熱媒体）中に浸漬し、端部をガス流れシステムに連結する。使用する触媒の重量および入口のガス流量を調節して、未粉碎触媒について計算した、標準リットル/リットル/時間（NL/L/h）で表される特定のガス時間空間速度を得る。触媒の充填密度および銀の充填が変化するとつれて、試験反応器に充填される触媒の量が変化する。

【0175】

予言的实施例7

使用済み触媒Aの試験

活性化された触媒Aを製造するために活性化された使用済みエポキシ化触媒を、エチレンおよび酸素を含む供給原料からエチレンオキシドを製造する能力を求めるために、上記の試験手順を用いて試験する。ガス時間空間速度は、未粉碎触媒について計算すると、3300標準リットル/リットル/時間（NL/L/h）である。触媒充填は5グラム未満である。ガス流れは、17NL/L/hである。入口のガス圧は1550kPaである。結果を予言的实施例8において示す。

【0176】

予言的实施例8

活性化された触媒Aの試験

試験ガス混合物を、上記の試験手順を用いて触媒層に通す。この試験ガス混合物は、30体積%のエチレン、8体積%の酸素、5体積%の二酸化炭素、57体積%の窒素および体積で100万分の2.5部（ppmv）の塩化エチルである。温度を、4時間の間24

10

20

30

40

50

5 で一定に維持し、次いで触媒が安定し、試験ガスの全体積を基準にして3.1体積%のエチレンオキシド(EO)の製造を達成するように調節する。触媒充填は4グラムである。ガス流れは17Nl/l/hである。入口のガス圧は1550kPaである。活性は、使用済み触媒Aの場合および活性化された触媒Aの場合と実質的に同一である。活性化された触媒Aの選択性は、使用済み触媒Aの選択性より12%高い。

【0177】

#### 予言的实施例9

抽出されたレニウムを含む真新しいエポキシ化触媒を調製するための組合せ堆積混合物の調製

実施例3からの水性抽出物を蒸発させ、水酸化アンモニウム溶液により処理して、25%水酸化アンモニウム2g中に $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ をわずか0.05g未満含むレニウム堆積混合物を製造する。

【0178】

真新しいエポキシ化触媒を製造するための組合せ堆積混合物を、レニウム堆積混合物を、比重1.6g/ccの銀原液溶液50.0グラム; 1:1アンモニア/水の1g中に溶解したメタタングステン酸アンモニウム0.01g; および水に溶解した0.05gの $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$ と混合することにより製造する。追加の水を添加して溶液の比重を1.5g/ccに調節する。得られた溶液50.0グラムを、50重量%の $\text{CsOH}$ 溶液0.1gと混合して、真新しいエポキシ化触媒を調製するための組合せ堆積混合物を製造する。

【0179】

#### 予言的实施例10

実施例9の組合せ堆積混合物を用いた真新しいエポキシ化触媒の調製

この実施例において使用する真新しい担体は、50cc/100gの吸水率を有する。アルファアルミナペレット30グラムを20mmHgに1分間排気し、実施例9の組合せ堆積混合物を真空下でペレットに添加する。次いで真空を解除し、得られたアルファアルミナの排気されたペレットが、組合せ堆積混合物に3分間接触することができるようにし、真新しい中間エポキシ化触媒を製造する。次いで、真新しい中間エポキシ化触媒のペレットを500rpmで2分間遠心分離し、過剰な液体を除去する。得られた真新しい中間エポキシ化触媒の遠心分離されたペレットを、振動振り混ぜ器の中に置いて空気流中で乾燥させ、真新しいエポキシ化触媒を製造する。

【0180】

真新しいエポキシ化触媒の最終組成を求める。真新しいエポキシ化触媒は、真新しいエポキシ化触媒の全重量を基準として18重量%のAgを含む。また、真新しいエポキシ化触媒は、真新しいエポキシ化触媒1g当たり、500ppmを超える抽出されたCsを製造する。真新しいエポキシ化触媒の銀および抽出されたセシウム含有量を、上記のようにして求める。また、真新しいエポキシ化触媒は、レニウム、タングステンおよびリチウムの有効量を含む。

【0181】

#### 予言的实施例11

真新しいエポキシ化触媒の試験

予言的实施例10において調製した真新しいエポキシ化触媒を、エチレンおよび酸素を含む供給原料からエチレンオキシドを製造する能力を求めるために、上記の試験手順を使用して試験する。真新しいエポキシ化触媒は、250の温度において85%以上の選択性を示す。

【0182】

当業者なら、多くの修正をこれまでの記述に加えることができることを理解するはずである。本明細書に記載の実施形態は、単に例示のつもりであり、特許請求の範囲において限定されることになる本発明を規定するものと考えべきではない。

【手続補正書】

【提出日】平成19年10月22日(2007.10.22)

10

20

30

40

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

レニウムを含有する供与体含有使用済みエポキシ化触媒を提供すること（ただし、前記供与体は、使用済みエポキシ化触媒  $1 \text{ m}^3$  当たり  $0.16 \text{ kT}$  以上の累積アルキレンオキシド生産高を有する。）；

前記供与体を水性液体に接触させて、レニウムが枯渇した供与体および抽出されたレニウムを含有する水性抽出物を製造すること；

水性抽出物とレニウムが枯渇した供与体とを分離すること；および、抽出されたレニウムを、次工程におけるレニウム源として使用することを含む、供与体使用済みエポキシ化触媒からのレニウムを再使用するための方法。

【請求項 2】

回収されたレニウムを製造するために、抽出されたレニウムを水性抽出物から分離することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

希釈液を、昇華、蒸留、濃縮およびこれらの組合せからなる群から選択された手順により、水性抽出物から除去することを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

水性抽出物を樹脂層に通すことおよび回収されたレニウムを樹脂層から収集することを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

エポキシ化触媒またはエポキシ化触媒前駆体を形成するために、抽出されたレニウムを受容体上に堆積させることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

受容体を、水性抽出物を含む堆積混合物と接触させることを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

エポキシ化触媒またはエポキシ化触媒前駆体を形成するために、回収されたレニウムを受容体上に堆積させることを含む、請求項 2 または 3 に記載の方法。

【請求項 8】

受容体が、活性化されたエポキシ化触媒を調製するための使用済みエポキシ化触媒を含む、請求項 5 から 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

供与体が、使用済みエポキシ化触媒  $1 \text{ m}^3$  当たり  $0.2 \text{ kT}$  以上、特に供与体使用済みエポキシ化触媒  $1 \text{ m}^3$  当たり  $0.3 \text{ kT}$ 、 $0.45 \text{ kT}$  以上、 $0.7 \text{ kT}$  以上、または  $1 \text{ kT}$  以上の累積アルキレンオキシド生産高を有する、請求項 1 から 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

水性液体が、

水；

塩、酸、塩基および過酸化物から選択される 1 種または複数種の添加物を含む水性液体；

水性有機希釈剤；および、

これらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

水性液体が水からなる、請求項 1 から 9 または 10 に記載の方法。

**【請求項 1 2】**

受容体使用済みエポキシ化触媒の重量を基準にして、0.2重量%以上、特に0.5重量%以上、1重量%以上、5重量%以上、10重量%以上または12重量%以上の量で銀を堆積させることをさらに含む、請求項8から10または11に記載の方法。

**【請求項 1 3】**

受容体が真新しいエポキシ化触媒を調製するための担体材料を含む、請求項5から6または7に記載の方法。

**【請求項 1 4】**

真新しいエポキシ化触媒の重量を基準にして、10g/kg以上の量で銀を受容体上に堆積させることをさらに含む、請求項13に記載の方法。

**【請求項 1 5】**

供与体のある重量を、供与体からレニウムの第1の部分を抽出する第1抽出条件下で、水性液体の第1のアリコートに接触させ、第1の抽出された供与体および抽出されたレニウムの第1の量を含む第1の水性抽出物を製造すること；および、

この第1の抽出された供与体を、さらなる抽出条件下で水性液体の1つまたは複数のアリコートに接触させて、抽出されたレニウムの1つまたは複数の追加の量を含む、1つまたは複数の追加の水性抽出物を製造すること

を含む、請求項1から13または14に記載の方法。

**【請求項 1 6】**

第1のアリコートおよび1つまたは複数のアリコートが、供与体の重量と実質的に同じ水性液体の重量を含む、請求項15に記載の方法。

**【請求項 1 7】**

抽出されたレニウムの全量が、供与体上に最初に存在したレニウムの全量の、75重量%以上、特に85重量%以上である、請求項1から15または16に記載の方法。

**【請求項 1 8】**

タングステン、クロム、モリブデン、硫黄、リン、ホウ素およびこれらの混合物からなる群から選択された、1種または複数種の活性化レニウム共助触媒成分のある量を堆積させることをさらに含む、請求項5から12、15から16または17に記載の方法。

**【請求項 1 9】**

タングステン、クロム、モリブデン、硫黄、リン、ホウ素およびこれらの混合物からなる群から選択された、1種または複数種のレニウム共助触媒成分のある量を堆積させることをさらに含む、請求項13から16または17に記載の方法。

**【請求項 2 0】**

窒素、フッ素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、バナジウム、タリウム、トリウム、タンタル、ニオブ、ガリウム、ゲルマニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択された、1種または複数種のさらなる活性化元素のある量を、受容体上に堆積させることをさらに含む、請求項5から12、15から17または18に記載の方法。

**【請求項 2 1】**

窒素、フッ素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、バナジウム、タリウム、トリウム、タンタル、ニオブ、ガリウム、ゲルマニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択された、1種または複数種のさらなる元素のある量を、受容体上に堆積させることをさらに含む、請求項13から17または19に記載の方法。

**【請求項 2 2】**

リチウム、カリウム、セシウムおよびこれらの混合物からなる群から選択された、1種または複数種の活性化アルカリ金属のある量を、受容体上に堆積させることをさらに含む、請求項5から12、15から18または20に記載の方法。

**【請求項 2 3】**

リチウム、カリウム、セシウムおよびこれらの混合物からなる群から選択された、1種

または複数種のアルカリ金属のある量を、受容体上に堆積させることをさらに含む、請求項 13 から 17、19、または 21 に記載の方法。

【請求項 24】

受容体上にレニウムの一量を堆積させる前に、受容体を洗浄することをさらに含む、請求項 5 から 22 または 23 に記載の方法。

【請求項 25】

エポキシ化触媒を、請求項 5 から 23 または 24 のいずれか一項に従って調製すること；および

1 種または複数種のオレフィンを含む供給原料を、前記エポキシ化触媒の存在下において反応させること

を含む、1 種または複数種のオレフィンをエポキシ化するための方法。

【請求項 26】

1 種または複数種のオレフィンがエチレンを含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

オレフィンオキシドを、請求項 25 または 26 に記載のオレフィンをエポキシ化するための方法により得ること；および

前記オレフィンオキシドを、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネートまたはアルカノールアミンへ変換すること

を含む、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、1, 2 - カーボネートまたはアルカノールアミンを製造するための方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2006/062398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. B01J23/68 C07C29/10	B01J23/96 C07C41/02	B01J38/48 C07C213/04
C22B7/00 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 C07C C07D C22B		
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, WPI Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 739 075 A (MATUSZ MAREK [US]) 14 April 1998 (1998-04-14) cited in the application	1-24
X	the whole document	25-27
Y	EP 0 568 407 A1 (INST FRANCAIS DU PETROL [FR]) 3 November 1993 (1993-11-03) the whole document	1-24
X	WO 2005/097318 A (SHELL OIL CO [US]; LOCKEMEYER JOHN ROBERT [US]; YEATES RANDALL CLAYTON) 20 October 2005 (2005-10-20) claims 1,6-8	25-27
-/-		
<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  1 June 2007		Date of mailing of the international search report  11/06/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Zuurdeeg, Boudewijn

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/062398

## G(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/101144 A (SHELL OIL CO [US]; MATUSZ MAREK [US]; RICHARD MICHAEL ALAN [US]; LOCKE) 25 November 2004 (2004-11-25) claims 19,21 examples III,IV -----	25-27



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2006/062398**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2006/062398

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-24

A method for reusing rhenium from a donor spent epoxidation catalyst  
---

2. claims: 25-26

A process for the epoxidation of one or more olefins  
---

3. claim: 27

A process for the production of a 1,2-diol, a 1,2-diol ether, a 1,2-carbonate or an alkanol amine  
---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/062398

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5739075	A	14-04-1998	AU 7284396 A	30-04-1997
			CA 2232942 A1	17-04-1997
			DE 69618485 D1	14-02-2002
			DE 69618485 T2	01-08-2002
			WO 9713579 A1	17-04-1997
			EP 0874688 A1	04-11-1998
			ES 2166468 T3	16-04-2002
			JP 11513305 T	16-11-1999
EP 0568407	A1	03-11-1993	DE 69319496 D1	13-08-1998
			DE 69319496 T2	12-11-1998
			ES 2121067 T3	16-11-1998
			FR 2690168 A1	22-10-1993
			JP 6017160 A	25-01-1994
WO 2005097318	A	20-10-2005	CA 2562934 A1	20-10-2005
			CN 1946480 A	11-04-2007
			EP 1732687 A1	20-12-2006
			KR 20070004941 A	09-01-2007
WO 2004101144	A	25-11-2004	AU 2004238820 A1	25-11-2004
			BR PI0410090 A	16-05-2006
			CA 2524890 A1	25-11-2004
			EP 1624964 A1	15-02-2006
			JP 2007500596 T	18-01-2007
			KR 20050120814 A	23-12-2005
			MX PA05011960 A	02-02-2006

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	B 0 1 J 23/68	Z	
		C 0 7 D 303/04		
		C 0 7 B 61/00	3 0 0	

(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,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,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,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,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,LV,LY,MA,MD,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,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 フラグニート, リチャード・アンソニー

アメリカ合衆国、テキサス・ 7 7 3 9 6、ハンプル、メリディアン・パーク・レーン・ 1 4 8 2 2

(72)発明者 マツズ, マレク

アメリカ合衆国、テキサス・ 7 7 0 8 4、ヒューストン、ミーティング・レーン・ 1 4 5 1 5

F ターム(参考) 4C048 AA01 BC01 CC01 XX05

4G169 AA03 AA08 AA09 AA10 BA01B BC01A BC01C BC04B BC06B BC08A  
 BC08C BC17A BC17C BC19A BC19C BC23A BC23C BC32A BC32B BC32C  
 BC46A BC46C BC49A BC49C BC53A BC53C BC57A BC57C BC60B BC60C  
 BC64A BC64B BD03A BD06A BD07A BD08A BD15A CB73 DA05 FC02  
 4H039 CA63 CC40