

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5957005号
(P5957005)

(45) 発行日 平成28年7月27日 (2016. 7. 27)

(24) 登録日 平成28年6月24日 (2016. 6. 24)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 35/02 (2006. 01)	B O 1 J 35/02 3 O 1 C
B O 1 J 32/00 (2006. 01)	B O 1 J 32/00
B O 1 J 23/50 (2006. 01)	B O 1 J 23/50 Z
B O 1 J 23/68 (2006. 01)	B O 1 J 23/68 Z
C O 7 D 301/10 (2006. 01)	C O 7 D 301/10

請求項の数 23 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-546202 (P2013-546202)	(73) 特許権者	593150863
(86) (22) 出願日	平成23年12月12日 (2011. 12. 12)		サンーゴバン セラミックス アンド プ
(65) 公表番号	特表2014-508028 (P2014-508028A)		ラスティクス, インコーポレイティド
(43) 公表日	平成26年4月3日 (2014. 4. 3)		アメリカ合衆国, マサチューセッツ, ワー
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/064345		セスター, ニュー ボンド ストリート
(87) 国際公開番号	W02012/091898		1
(87) 国際公開日	平成24年7月5日 (2012. 7. 5)	(74) 代理人	100076428
審査請求日	平成25年6月20日 (2013. 6. 20)		弁理士 大塚 康德
(31) 優先権主張番号	61/428, 009	(74) 代理人	100115071
(32) 優先日	平成22年12月29日 (2010. 12. 29)		弁理士 大塚 康弘
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100112508
			弁理士 高柳 司郎
		(74) 代理人	100116894
			弁理士 木村 秀二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マルチローブ多孔質セラミック体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1の末端と；第2の末端と；交差するように前記末端の間に配置される壁とを含む多孔質セラミック体であって、前記壁が、前記壁の長さの中に形成される少なくとも3つのローブと少なくとも3つの谷を含み、それぞれの谷が2つの前記ローブの間に置かれ、前記ローブが、前記第1の末端と前記壁との交差部分で丸みがつき、前記谷が前記第1の末端と前記壁との交差部分で丸みがつかない、触媒担体用の多孔質セラミック体。

【請求項 2】

前記末端の間の前記壁の中に配置される少なくとも1つの通路をさらに含む、請求項1に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 3】

前記末端の間の前記壁の中に配置される少なくとも3つの通路をさらに含む、請求項1に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 4】

前記壁が8個以下のローブを含む、請求項3に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 5】

同数のローブおよび通路を含む、請求項4に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 6】

少なくとも4個のローブかつ6個以下のローブを含む、請求項5に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 7】

等しくない数のローブおよび通路を含む、請求項 4 に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 8】

偶数個のローブおよび奇数個の通路を含む、請求項 7 に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 9】

奇数個のローブおよび偶数個の通路を含む、請求項 7 に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 10】

前記ローブが、前記第 2 の末端と前記壁との交差部分で丸みがつき、前記谷が前記第 2 の末端と前記壁との交差部分で丸みがつかない、請求項 1 に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 つの通路が非円形断面形状を有する、請求項 2 に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 12】

前記非円形断面形状が、楕円形、長方形、および多角形からなる群から選択される、請求項 11 に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 13】

各ローブが半径 R を有し、前記セラミック体全体の直径が D であり、 D の R に対する比が 3 ～ 8 の間であり、前記セラミック体の高さが H であり、 H の D に対する比が 0.5 ～ 3 の間である、請求項 1 に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 14】

$0.03 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ の間の表面積を有する、請求項 1 に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 15】

$0.5 \mu\text{m}$ を超えるメジアン細孔直径を有し、細孔径分布であって、全細孔容積の少なくとも 80% が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内の直径を有する細孔中に含まれ、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内の直径を有する前記細孔中に含まれる前記細孔容積の少なくとも 80% が、 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内の直径を有する細孔中に含まれる細孔径分布を有する、請求項 1 に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 16】

$0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔直径範囲内に少なくとも 2 つの対数微分細孔容積分布ピークを有し、前記ピークの少なくとも 1 つのピークは、水銀圧入によって測定される細孔径分布の $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の細孔直径範囲内に存在し、各ピークは、 $0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上の対数微分細孔容積分布の最大値である、請求項 1 に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 17】

二峰細孔径分布を有し、細孔の第 1 のモードは $0.01 \text{ m} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲の平均直径を有し、細孔の第 2 のモードは、 $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲の平均直径を有する、請求項 1 に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 18】

1 ミクロン未満の直径を有する細孔による細孔容積が $0.20 \text{ ml} / \text{g}$ 未満であり、直径が 5 ミクロンを超える細孔による細孔容積が $0.20 \text{ ml} / \text{g}$ 未満であり、直径 1 ミクロン～直径 5 ミクロンの間の細孔による細孔容積が、全細孔容積の少なくとも 40 パーセントである、請求項 1 に記載の多孔質セラミック体。

【請求項 19】

請求項 1 に記載の多孔質セラミック体と、銀と、オレフィンのエポキシ化に有用な 1 種類以上の助触媒とを含む、触媒。

【請求項 20】

銀が、前記触媒の全重量の 10 ～ 30 重量パーセントの範囲内の量で存在する、請求項 19 に記載の触媒。

【請求項 21】

1 種類以上の助触媒成分が、希土類金属、マグネシウム、レニウム、およびアルカリ金

10

20

30

40

50

属からなる群から選択される、請求項 19 に記載の触媒。

【請求項 22】

前記レニウム助触媒の量が、前記触媒の全重量に対して少なくとも 1.25 mmol/kg である、請求項 21 に記載の触媒。

【請求項 23】

硫黄、モリブデン、タングステン、およびクロムからなる群から選択されるレニウム共助触媒をさらに含み、前記アルカリ金属の少なくとも 1 つが、リチウム、カリウム、ルビジウム、およびセシウムからなる群から選択される、請求項 22 に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2010 年 12 月 29 日に出願された米国仮特許出願第 61/428,009 号明細書の利益を主張する。

【0002】

本発明は、触媒活性材料の担体としての使用に特に適した輪郭形状を有する多孔質セラミック体に関する。担体と活性材料との組み合わせは、エチレンオキシドなどの化学物質の製造に有用である反応管中に不規則に配置した場合に、触媒として機能することができる。

【背景技術】

20

【0003】

エチレンオキシド（本明細書においては EO と略記される場合がある）は、エチレングリコール、エチレングリコールエーテル類、アルカノールアミン類、および洗剤などの化学物質を製造するための供給原料として使用される重要な工業用化学物質の 1 つである。エチレンオキシドの製造方法の 1 つは、酸素によるエチレンの部分酸化を触媒することによる方法である。このようなエチレンオキシド製造プロセスの作業効率を改善できる触媒を開発するための努力が続けられている。エチレンオキシド触媒の望ましい性質の一部としては、良好な選択性、良好な活性、および長い触媒寿命が挙げられる。反応管中に充填されたときの触媒によって、可能なかぎり EO 反応器の圧力低下が比較的小さくなることも重要である。より高い充填密度で顕著な圧力低下の改善が実現されると、既存の EO プラントにおける EO 触媒の安定性が向上し、より効率的な新規の EO プラントの設計が可能となる。

30

【0004】

EO の製造に使用される典型的な触媒は、担体上、典型的には α アルミナ担体上の銀および他の金属ならびに助触媒を含む。これらの銀触媒は、多くの米国および外国の特許に記載されており、そのようなものとして特に、米国特許第 4,242,235 号明細書、米国特許第 4,740,493 号明細書、米国特許第 4,766,105 号明細書、米国特許第 7,507,844 号明細書、米国特許第 7,507,845 号明細書、米国特許第 7,560,577 号明細書、米国特許第 7,560,411 号明細書、米国特許第 7,714,152 号明細書、米国特許出願公開第 2008/0081920 号明細書、米国特許出願公開第 2008/0306289 号明細書、米国特許出願公開第 2009/0131695 号明細書、および米国特許出願公開第 2009/0198076 号明細書が挙げられる。触媒の形状は、担体の形状である。担体の形状は、長さ、外径、内径；長さ対直径の比；外壁の半径；端面の半径；末端から見た場合の形状；および側面から見た形状の特徴の 1 つ以上を示すことによって特徴付けることができる。最も一般的な市販の担体形状は、ペレットの中央に孔を有する小さな円柱ペレット形状である。たとえば、米国特許第 7,259,129 号明細書が参照され、その開示が参照により本明細書に援用される。この '129 号特許においては、担持材料は特有の物理的性質を有し、好ましくは、比較的小さな内径を有する中空円柱の幾何学的形状または構造を有する担持材料の成形凝集体に成形される。対照的に、米国特許第 4,441,990 号明細書には、炭化水素

40

50

処理作業などの触媒的に促進されるプロセスに使用できる中空形状の触媒押出物が開示されている。これらの形状としては、断面が実質的に長方形の管、および三角形の管が挙げられる。一実施形態は、外周に球状の突出部を有することを特徴とする。約1/8インチ、1/10インチ、またはさらには1/25インチ以下の肉厚が開示されている。米国特許出願公開第2009/0227820号明細書には、担体の少なくとも1つの肉厚が2.5mm未満である幾何学的形状の耐火性固体担体が開示されている。米国特許第6,518,220号明細書には、端面が外縁および中央の孔の端部まで丸くなっており、そのため直角の端部を有さない中空円柱または環状錠剤の形態の不均一触媒反応用の成形された触媒が開示されている。このような触媒形状の変更の1つは、ペレットを含み、このペレットは、ペレットの外縁でのみ丸められた端部が存在し、中央の孔の内縁は丸められた端部を含まない。米国特許第6,325,919号明細書には、ドーナツ型などの中空部分を有する回転対称形状を有する耐火性無機酸化物から構成される触媒担体が開示されている。中空部分で分離される外周面と内周面とが曲面によって連結し、回転対称軸に沿った担体の高さは担体の外径未満である。欧州特許第1,184,077号明細書には、丸い端部を有する角のある押出物の形態の多孔質耐火性担体が開示されている。国際公開第03/013725号パンフレットには、細長い形状の3ローブ型粒子が開示されている。米国特許第2,408,164号明細書には、平面状、中央の開口部と外周に配置された複数の平行な溝とを有する円柱、および数個の平行の通路が内部に形成された円柱などの多数の形状の触媒が開示されている。米国特許第4,645,754号明細書には、IntaloxサドルまたはBerlサドルの形状の担体から製造された触媒が開示されている。本特許の分野において言及されている他の形状としては、球形、錠剤、環状、らせん、角錐、円筒形、角柱、直方体、立方体などが挙げられる。たとえば、米国特許出願公開第2008/0015393号明細書、米国特許出願公開第2008/0255374号明細書、米国特許出願公開第2009/0041751号明細書、米国特許出願公開第2009/0227820号明細書；米国特許第5,155,242号明細書および米国特許第7,547,795号明細書；ならびに国際公開第2004/014549号パンフレットを参照されたい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、反応器中での性能が現在利用可能なものよりも優れている改善された触媒が引き続き必要とされている。本発明は、そのような改善を可能にする担体および触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の担体は、マルチローブ断面形状と、担体の末端と壁との交差部分における不均一な丸みとの組み合わせによって、反応器中で改善された性能が得られる。本発明の触媒は、触媒成分とおよび本発明の担体との新規な組み合わせである。

【0007】

一実施形態においては、本発明は、第1の末端と、第2の末端と、末端の間に配置された壁とを含む多孔質セラミック体に関する。壁は、壁の長さの中に形成された少なくとも3つのローブを含む。第1の末端および壁は、不均一な遷移半径を有する第1の周囲線で互いに交わる。

【0008】

別の一実施形態においては、本発明は、第1の末端と、第2の末端と、末端の間に配置される壁とを有する特に成形された多孔質セラミック体上に堆積された、エチレンのエポキシ化に有用な銀および助触媒を含む触媒に関する。壁は、壁の長さの中に形成された少なくとも3つのローブを含む。第1の末端および壁は、不均一な遷移半径を有する第1の周囲線で互いに交わる。

【0009】

本発明の別の態様によると、本発明の触媒の製造方法が提供される。好適には、その方法は、本発明の担体を提供するステップと、担体上の銀金属の量が触媒重量の8重量パーセントを超えるように銀含有溶液を担体に含浸させるステップとを含む。銀の好ましい量は、触媒重量の10～30重量パーセントの間である。銀を含浸させた成形担体は、次に、たとえば100～500℃、好ましくは150～320℃の温度範囲内で熱処理することで、触媒が得られる。

【0010】

本発明のさらに別の態様によると、本発明の担体上に噴じされた銀を含む触媒粒子から形成される充填触媒床が提供され、その触媒床は少なくとも50kg銀/触媒床m³の銀充填量を有する。

10

【0011】

本発明のさらに別の態様によると、上記方法によって製造された触媒、または上記触媒床は、好適なエポキシ化プロセス条件下で、エチレンおよび酸素を含む供給流に触媒を接触させることによってエチレンオキシドを製造する方法に使用される。

【0012】

さらに、本発明は、エチレンオキシドをエチレングリコール、エチレングリコールエーテル、または1, 2-アルカノールアミンに変換するステップを含む、エチレングリコール、エチレングリコールエーテル、または1, 2-アルカノールアミンを製造するためのエチレンオキシドの使用を提供し、このエチレンオキシドは、本発明によるエチレンオキシドの調製方法によって得られたものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の担体の第1の実施形態の斜視図である。

【図2】本発明の担体の第2の実施形態の端面図である。

【図3】図2に示される担体の側面図である。

【図4A-4B】本発明の担体の第3の実施形態の端面図および斜視図を示している。

【図5A-5B】本発明の担体の第4の実施形態の端面図および斜視図を示している。

【図6A-6B】本発明の担体の第5の実施形態端面図および斜視図を示している。

【図7】従来の環状担体を示しており、従来技術と表示されている。

【図8A-8J】本発明の10種類の担体の断面図を示している。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

本明細書において使用される場合、「多孔質セラミック体」、「担体」、および「担持体」という語句は、同義で使用される。「触媒」という単語は、担体上に堆積された触媒活性材料を含む担体を意味する。触媒活性材料の厚さは担体の幅に対して非常に小さいので、担体の見掛けの形状と、触媒の形状とは本質的に同じである。

【0015】

「多孔質セラミック体」は、マルチローブ断面形状を有する細長い棒状の物体を意味することができ、すなわち、いずれかの末端から見た場合、多孔質体の端面はマルチローブ形状を有し、本体は、その長さとして表すこともできる特定の高さを有することができる。マルチローブ形状の担体の例は、たとえば図8A～8Jに示されている。マルチローブ多孔質セラミック体の一実施形態は、中空4ローブ形状の担体である。「4ローブ形状」という語句は、三角形ではない、たとえば半円形の4つの拡張部分を、その周囲上に有する担体の断面図を意味する。中空4ローブ形状の担体の斜視図を、たとえば図1および5Bに示している。「中空4ローブ形状の物体」という語句は、少なくとも1つの通路が中に通っており、三角形ではない、たとえば半円形の4つの拡張部分を、その周囲上に有する断面を意味する。

40

【0016】

触媒活性材料の担体として使用される多孔質セラミック体は、化学反応器中に配置されたときに触媒の選択性、寿命、収率、および耐久性に対して集合的および個別に影響を与

50

える多数の物理的および化学的特性を有する。多孔質体の物理的および化学的特性は、担体および触媒の製造性にも影響を与える。多数の特許および技術論文は、本明細書において担体の微視的な物理的特性と呼ぶことができる担体の表面積、細孔径分布、および形態などの特性を変化させることによる触媒の改善に集中している。別の刊行物には、その長さ、外径、および内径などの担体の巨視的な物理的特性が記載されている。さらに別の刊行物には、担体の巨視的な物理的特性と反応管の内径との間の関係が記載されている。本発明者は、複数のローブと不均一な遷移半径を有する丸い角とを含むように担体を成形することによって、担体の調製および触媒の調製；触媒の選択性および寿命；反応器中の圧力低下；ならびに摩耗および破壊に対する担体の抵抗性を含む触媒の全体的な性能のすべてに好都合な影響を与えることができることを発見した。丸い角と複数のローブとの組み合わせを使用することによって、丸い角を有さない従来の環状担体よりも反応器中の触媒の充填密度を増加させることができる。担体の充填密度が増加すると、反応器の単位容積当たりの銀の量が増加するので、充填密度の増加は重要となりうる。反応器の単位容積当たりの銀の量が増加すると、本明細書において収率と記載される反応器処理量が改善されうる。さらに、丸い角と複数のローブとの組み合わせが協働することで、反応器中の触媒床を通して流体が流れるための通路の蛇行が、丸い角を有さない環状担体の床の場合よりも少なくなるので、触媒の充填密度が増加するにもかかわらず圧力低下の大幅な増加も回避されうる。丸い角と複数のローブとの組み合わせによって、触媒の製造に使用される手順中に最も容易に摩耗しやすい触媒部分もなくなる。反応器中の圧力低下と、摩耗粒子量との両方が最小限となりながら、触媒の充填密度が増加することで、担体の巨視的な物理的特性の潜在的な影響をより十分に利用して、改善された選択性および寿命を得ることができ、それらがまとめて、反応器の経済的な性能が改善される。触媒の選択性および寿命を向上させる特性に加えて、担体は、触媒製造プロセス、および反応器中に触媒を充填するプロセスの間の破壊を防止するのに十分な機械的強度も有するべきである。ある実施形態においては、担体は、担体の長さを通して配置される少なくとも1つの通路を有する。ある実施形態においては、担体は2～4個の通路を有することができる。ある実施形態においては、担体は各ローブに1つの通路を有することができる。担体が偶数個のローブを有する場合、担体は偶数個の通路を有することができる。同様に、担体が奇数個のローブを有する場合、担体は奇数個の通路を有することができる。さらに、ローブの数と通路の数とが同じである必要はない。定義により担体の第1の末端からその第2の末端まで延在し担体の中央に位置する担体の中心軸に対して、通路が対称または非対称に配置されてよい。中空「マルチローブ」形状の担体の利点の1つは、触媒を通過する通路が存在するにもかかわらず、担体が良好な機械的強度を有することができることであり、この強度は、担体の側方圧壊強度 (side crushing strength) (SCS) およびバルク圧壊強度 (bulk crushing strength) (BCS) を測定することによって定量化することができる。複数の通路の使用は、複数の通路を合わせたものと同じ断面積を有する1つの通路の使用よりも好ましい場合があるが、その理由は、複数の通路でより薄い肉厚が得られ、したがって担体への拡散の限度に対する影響が最小限となるからである。さらに、複数の通路を有する触媒は、1つの開口部を有する触媒よりも容易に製造することもできる。一実施形態において、図4Aに示されるように、担体は3ローブ形状であり、ローブは、ローブの外側部分で先端が切り取られており、通路数がローブ数と等しい。

【0017】

本発明の担体および触媒、ならびにその製造方法の特徴および特性をこれより説明する。

【0018】

図1には4ローブの担体20が示されており、これは4重ローブ担体と本明細書において記載されることもあり、第1の末端22、第2の末端24、および壁26を含む。担体20は、第1のローブ28A、第2のローブ28B、第3のローブ28Cおよび第4のローブ28Dを含む。第1の末端22と壁26との交差部分は、図1に破線で示される第1

10

20

30

40

50

の周囲線 30 を形成する。第 1 の周囲線は、第 1 の末端 22 の表面が壁 26 の表面に遷移する担体のまわりの連続した一連の点として定義される。第 1 の末端から壁までの遷移半径は、周囲線に沿って不均一なであり、その理由は、第 1 の末端から壁への遷移は、ある位置ではより湾曲しており、別の位置では湾曲していない、または非常にわずかな湾曲であり、そのため周囲線に沿って不均一な遷移半径が形成されるからである。最大遷移半径は各ローブの頂点 32 で存在し、最小遷移半径は 2 つのローブの間に形成された谷 35 の最下点 34 で存在する。最大遷移半径の 1 つと、隣接する最小遷移半径との間で、遷移半径は周囲線に沿って変化する。担体 20 は、第 1 の通路 36、第 2 の通路 38、および第 3 の通路 40 を含む。各通路は、担体を完全に通過して延在しており、そのため、触媒調製プロセスに使用される液体および反応管中に使用される気体などの流体が流入して、担体の一方の末端から担体の他方の末端まで流れることができる。第 1 の通路 36 は円形である。第 2 の通路 38 は楕円形であり、楕円の最長軸 42 は、ローブ 28 B および 28 D の頂点と一直線に並んでいる。第 3 の通路 28 C は六角形である。ローブ 28 B の半径は矢印 44 示されており、ローブ 28 A および 28 D の間の谷の半径は矢印 46 で示されている。図 1 に示されていないが、第 2 の末端 24 の表面から壁 26 の表面に遷移する担体周囲の連続する一連の点によって定義される第 2 の周囲線において、第 2 の末端 24 が壁 26 と交わる。

10

【0019】

担体のローブの先端の遷移半径を求めるために、光学的コンパレーターを使用して担体に光を当て、それによって測定可能な像を形成することができる。しかし、担体の谷における最小遷移半径を求めるためには、谷を露出させるために担体の断面を切断することができ、光学的コンパレーターを使用して半径を測定することができる。

20

【0020】

本明細書において使用される場合、壁と末端との交差部分における担体の最大遷移半径が、同じ壁と末端との交差部分における担体の最小遷移半径の少なくとも 3 倍となる場合に、担体は不均一な遷移半径を有すると見なされる。たとえば、担体のローブの先端における最大遷移半径が 6.0 mm である場合、隣接する谷における最小遷移半径は 2.0 mm 以下となるべきである。

【0021】

多孔質セラミック体を通過する通路の位置は、ある用途では重要とならない場合があるが、通路から壁の最も近い表面までの距離が最小となり標準化されるように、本体末端の周囲で対称となる間隔で複数の通路が提供されると、触媒調製プロセスに使用される液体が担体に入って拡散するのに要する時間が最小限となることで、触媒の調製が促進される。すべての通路の形状は、図 1 に示されるように同一の場合もあるし、通路は異なる形状を有する場合もある。

30

【0022】

図 2 および 3 は、間を通過する通路を有する 4 ローブ触媒の端面図および側面図をそれぞれ示している。通路は内径 B を有する。触媒は、4 つの丸いローブを有する。D は、触媒全体の直径を意味する。R は、個別の丸いローブの半径を意味する。H は、触媒の高さを意味する。一実施形態においては、本発明は、R で割った D の比が 3 ～ 8 の間であり、H の D に対する比が 0.5 ～ 3 の間である幾何学形状を有する 3 ～ 8 個の間のローブを有するマルチローブ形状の担体上に堆積されたオレフィンのエポキシ化に有用な銀および助触媒を含む触媒であってよい。H の D に対する比が 0.8 ～ 1.5 の範囲内である成形触媒を使用すると特に好都合であることが分かった。図 2 中、触媒全体の直径は、個別のローブの半径 (R) の約 4 倍である。R の範囲は、下限が約 0.1 ミリメートルであり、上限はほぼ無限大、すなわち「平坦」である。好ましくは R は約 1 ～ 20 ミリメートルであり、より好ましくは約 1 ～ 10 ミリメートルである。触媒全体の直径 D は、好ましくは 2 ～ 50 ミリメートルの間であり、最も好ましくは約 4 ～ 20 ミリメートルの間である。H の範囲は約 2 ～ 50 ミリメートルであり、好ましくは約 4 ～ 20 ミリメートルであり、好ましくは H 対 D の比は約 1 対 1 である。孔の直径 (口径) B は、0.5 ～ 約 5 ミリメートル

40

50

ルを変動し、好ましくは約1～約4ミリメートルの間である。口径は、触媒の直径(D)の約0.1～0.9倍の間であってよく、好ましくは触媒の直径の約0.2～0.6倍の間である。1つの孔のみが図3に示されているが、1つ以上の通路を使用できることが考慮される。好ましい一実施形態においては、各ローブに1つの通路が存在する。

【0023】

図4Aおよび4Bは、3つの通路を有する3ローブ担体の端面図および斜視図をそれぞれ示している。

【0024】

図5Aおよび5Bは、1つの通路を有する4ローブ担体の端面図および斜視図をそれぞれ示している。

【0025】

図6Aおよび6Bは、1つの通路を有する別の4ローブ担体の端面図および斜視図をそれぞれ示している。

【0026】

図7は、ローブを有さない従来技術の担体の斜視図であり、担体の角が丸くない。

【0027】

図8A～8Jは、少なくとも3つのローブと1～5個の間の通路とを有するいくつかのマルチローブ担体の断面図を開示している。Aで示される形状は、先端が切り取られた4つのローブと、楕円形の2つの通路とを有する。Bで示される形状は、4つのローブと、ゆるやかに湾曲したローブの交差部分とを有する。Cで示される形状は、半円形の4つのローブを有する。Dで示される形状は、半円形の5つのローブを有する。Eで示される形状は、4つのローブと、ゆるやかに湾曲したローブの交差部分とを有する。Fで示される形状は、先端が切り取られた4つのローブと、3つの通路とを有する。Gで示される形状は、4つの伸びたローブを有する。Hで示される形状は、伸びた半円形の4つのローブを有する。Iで示される形状は、5つのローブと、湾曲したローブの交差部分とを有する。Jで示される形状は、湾曲したローブの交差部分を含む半円形の4つのローブを有する。

【0028】

αアルミナ担体の典型的な従来医術の調製は、αアルミナ粉末を、結合剤、押出助剤、水、融剤、他のアルミナ材料、および場合により焼却材料の組み合わせと混合して、手で延ばすことができる混合物を得ることを含む。好適な混合物の製造に使用できる方法の詳細な説明は、米国特許第6,831,037号明細書および米国特許第7,825,062号明細書に見ることができる。次に、好適な混合物を適切な形状のダイから押出成形することで、押出物の壁に形成され押出物の中心軸と平行な3つ以上のローブを有する押出物を得ることができる。この押出物は、一般に生素地と呼ばれる複数の個別の未焼成の担体前駆体に切断することができる。押出物は、高速移動するブレードで切断することができ、このブレードは押出方向に対して実質的に垂直に押出物を切断する。得られた担体前駆体は、第1の末端、第2の末端、および第1の末端と第2の末端との間に延在する壁を有する。末端は、互いに対して実質的に平行であり、壁に対して垂直である。第1の末端と壁とは直角で交わり、それによって本来小さく均一な遷移半径が画定される。遷移半径によって、均一な遷移半径を有する周囲線が画定される。同様に、第2の末端と壁とは直角で交わり、それによって、第1の末端と壁との交差部分の遷移半径に等しい本来小さく均一な遷移半径が画定される。次に、複数の担体前駆体は、回転する管などの容器中で混転することができ、前駆体を互いに接触させたり、および／または前駆体を容器の側面と接触させたりすることができる。混転プロセス中、担体前駆体は互いに接触し、ローブの先端が圧縮され、それによってローブの端部が丸くなる。前駆体のマルチローブ設計のため、前駆体先端は最大量で圧縮され、ローブの間の谷は圧縮されないか、非常にわずかに圧縮される。その結果、ローブの先端は最大遷移半径を有し、ローブの間の谷は最小遷移半径を有する。ローブ先端と谷との間で、前駆体の遷移半径は、最小遷移半径より大きく、最大遷移半径より小さくてよい。先端が圧縮される量、したがって先端の遷移半径は、前駆体が混転される時間の長さ、および容器の回転速度などの要因を調節することによ

10

20

30

40

50

て制御可能である。次に、不均一な遷移半径を有する前駆体を乾燥させて水を除去し、高温で焼成して担体本体が形成される。 α アルミナ粒子を互いに適切に結合させ、所望の表面積を有する担体を得るためには、高温（ 1200°C を超える）が必要である。本発明の担体を形成するために押出プロセスを使用する代わりに、好適な混合物を空隙中に入れることができ、混合物をプレスして所望の形状の担体を形成することができる。プレスに燃えて形成された担体は、担体の端部から壁への界面で所望の丸みを有するように製造でき、したがって、担体の末端と壁との交差部分に所望の不均一な遷移半径を形成するために混転する必要はない。

【0029】

本発明の担体は、材料が所望の物理的および化学的性質を有するのであれば、エチレン酸化供給材料、生成物、および反応条件に対して比較的不活性であるあらゆる多孔質耐火性材料から製造することができる。一般に、材料は、無機材料、特に酸化物を含み、そのようなものとしては、たとえば、アルミナ、炭化ケイ素、炭素、シリカ、ジルコニア、マグネシア、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカーチタニア、アルミナーチタニア、アルミナーマグネシア、アルミナージルコニア、トリア、シリカーチタニアージルコニア、および種々の粘土を挙げることができる。

【0030】

好ましい多孔質耐火性材料は、好ましくは少なくとも90重量パーセントのアルミナ、より好ましくは少なくとも98重量パーセントのアルミナの高純度のアルミナを含む。多くの場合、耐火性材料は、最大99.9重量パーセント、より多くの場合で最大99.5重量パーセントのアルミナを含む。種々の利用可能な形態のアルミナの中で、 α -アルミナが最も好ましい。

【0031】

焼成後、担体の巨視的な物理的特性は、Micrometrics Autopore 9200モデルを使用して $3.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ の圧力での水銀圧入によって測定して、 $0.3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の平均細孔直径；ならびに単峰、二峰、または多峰細孔径分布を有することができる（接触角 130° 、 0.473 N/m の表面張力を有する水銀、水銀の圧縮の補正を使用した）。以下は、担体細孔分布の多数の選択肢の一部である。第1では、担体は、少なくとも $1 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有することができ、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内の直径を有する細孔が全細孔容積の少なくとも70%となり、このような細孔をまとめたものが、担体の重量に対して少なくとも 0.27 ml/g の細孔容積となるような細孔径分布を有することができる。第2では、担体は、 $0.5 \mu\text{m}$ を超えるメジアン細孔直径を有することができ、全細孔容積の少なくとも80%が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内の直径を有する細孔中に含まれ、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内の直径を有する細孔中に含まれる細孔容積の少なくとも80%が $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内の直径を有する細孔中に含まれる細孔径分布を有することができる。第3では、担体は、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の細孔直径範囲内に少なくとも2つの対数微分細孔容積分布ピークを有し、上記ピークの少なくとも1つは、水銀圧入によって測定される細孔径分布の $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の細孔直径範囲内に存在し、各ピークは、 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の対数微分細孔容積分布の最大値である。第4では、担体は、二峰細孔径分布を有し、細孔の第1のモードは約 $0.01 \mu\text{m} \sim 約5 \mu\text{m}$ の範囲の平均直径を有し、細孔の第2のモードは、約 $5 \mu\text{m} \sim 約30 \mu\text{m}$ の範囲の平均直径を有する。第5では、担体は、1ミクロン未満の直径を有する細孔による細孔容積が 0.20 ml/g 未満であり、直径が5ミクロンを超える細孔による細孔容積が 0.20 ml/g 未満であり、直径1ミクロン～直径5ミクロンの間の細孔による細孔容積が、全細孔容積の少なくとも40パーセントである。さらに、B. E. T. 法によって測定される担体の表面積は、 $0.03 \text{ m}^2/\text{g} \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内、好ましくは $0.05 \text{ m}^2/\text{g} \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内、最も好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内となることができる。好適には、表面積は少なくとも $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である。表面積測定は、B. E. T. 法は、Brunauer, Emmet and Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-316（参照により

本明細書に援用される)に詳細に記載されている。

【0032】

特定の幾何学的形状を有する担体に加えて、担体上には、少なくとも触媒有効量の銀と、場合により1種類以上の助触媒と、場合により1種類以上の共助触媒とが含まれる。したがって、本発明の触媒は、担体と、触媒有効量の銀と、場合により1種類以上の助触媒と、場合により1種類以上の共助触媒とを含む。

【0033】

一般に、本発明の触媒は、本発明の担体に、銀と、場合により、たとえば希土類金属、マグネシウム、レニウム、およびアルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、およびセシウム）、またはそれらの化合物などの1種類以上の助触媒と、場合により、たとえば硫黄、モリブデン、タングステン、およびクロム、またはそれらの化合物などの1種類以上の共助触媒とを含浸させることによって調製することができる。担体に混入できる助触媒成分の中では、レニウムおよびアルカリ金属、特に、原子番号のより大きいアルカリ金属、たとえばカリウム、ルビジウム、およびセシウムが好ましい。原子番号のより大きいアルカリ金属の中で最も好ましいものはセシウムであり、これは単独で使用したり、たとえばカリウムおよび／またはリチウムとの混合物で使用したりすることができる。アルカリ金属助触媒が存在せずにレニウム助触媒を使用できるか、レニウム助触媒が存在せずにアルカリ金属助触媒を使用できるか、またはレニウム助触媒およびアルカリ金属助触媒の両方が触媒形に存在できるかのいずれかである。レニウムと併用される共助触媒としては、硫黄、モリブデン、タングステン、およびクロムを挙げることができる。

【0034】

銀塩、または銀化合物、または銀錯体を好適な溶媒中に溶解させることによって形成される銀溶液と担体を接触させることによって、銀が担体に混入される。接触または含浸は、好ましくは1回の含浸ステップで行われ、それによって、たとえば、触媒の全重量を基準として少なくとも約8重量パーセントから約30重量パーセントの銀が得られるように、銀が担体上に堆積される。別の好ましい一実施形態においては、実質的により多量の銀、たとえば触媒の全重量を基準として少なくとも12重量パーセントの銀が担体上に堆積され、この場合、銀は2回以上の含浸ステップ、たとえば2、3、または4回の含浸ステップで堆積することができる。

【0035】

1種類以上の助触媒も、銀の堆積の前、同時、または後のいずれかで淡々上に堆積することができるが、好ましくは、1種類以上の助触媒は、銀と同時にまたは並行して担体上に堆積される。触媒が銀と、レニウムと、レニウムの共助触媒とを含む場合は、銀の堆積の前または同時に共助触媒を堆積し、銀の少なくとも一部が堆積された後にレニウムを堆積すると好都合となる場合がある。その利点は、この堆積ステップの順序で、特に活性に関して触媒の安定性の向上が実現することである。

【0036】

好適な溶液を使用して、促進量のアルカリ金属またはアルカリ金属混合物を担体上に堆積することができる。アルカリ金属は純粋金属状態で存在するが、それらの形態での使用は適していない。これらは、含浸の目的に適した溶媒中に溶解させたアルカリ金属の化合物として一般に使用される。好適な形態での銀の堆積の前、最中、または後に、担体にアルカリ金属化合物の溶液を含浸させることができる。アルカリ金属助触媒は、銀成分を還元して金属銀にした後でも担体上に堆積することもできる。

【0037】

使用されるアルカリ金属の促進量は、たとえば、使用される担体の表面積および細孔構造および表面化学特性、触媒の銀含有量、ならびにアルカリ金属陽イオンとともに使用される特定のイオンおよびそれらの量などのいくつかの変量によって変化する。

【0038】

担体上に堆積される、または触媒上に存在するアルカリ金属助触媒の量は、全触媒の重量に対する金属の重量を基準として、一般に約10ppm～約3000ppmの範囲内で

あり、好ましくは約15 ppm～約2000 ppmの間であり、より好ましくは約20 ppm～約1500 ppmの間である。

【0039】

担体は、レニウムのイオン、塩、化合物、および／または錯体を含浸させることもできる。これは、アルカリ金属助触媒を加えるときと同時、あるいはその前または後に行うことができ；あるいは銀を加えるときと同時、あるいはその前または後に行うことができる。レニウム、アルカリ金属、および銀は同じ含浸溶液中に存在してもよい。これらが異なる溶液中に存在すると好適な触媒が得られ、場合によってはさらに改善された触媒が得られる。

【0040】

成形凝集体または触媒の上に堆積される、または存在する金属として計算されるレニウムの好ましい量は、全触媒1グラム当たり約0.1マイクロモル(μmol)～約10マイクロモルの範囲であり、より好ましくは全触媒1グラム当たり約0.2マイクロモル～約5マイクロモルの範囲であり、あるいは別の表現では全触媒重量の約19 ppm～約1860 ppm、好ましくは約37 ppm～約930 ppmである。触媒上に存在するレニウム量の言及は、金属として表しており、レニウムが実際に存在する形態とは無関係である。

【0041】

本発明の触媒の調製に使用されるレニウム化合物としては、適切な溶媒中で可溶化可能なレニウム化合物が挙げられる。好ましくは、溶媒は水含有溶媒である。より好ましくは、溶媒は、銀およびアルカリ金属助触媒の体積に使用される溶媒と同じ溶媒である。

【0042】

本発明の触媒の製造に使用される好適なレニウム化合物の例としては、レニウム塩、たとえばレニウムハロゲン化物、レニウムオキシハロゲン化物、レニウム酸塩、過レニウム酸塩、レニウムの酸化物および酸が挙げられる。含浸溶液中使用すると好ましい化合物は過レニウム酸塩、好ましくは過レニウム酸アンモニウムである。しかし、アルカリ金属過レニウム酸塩、アルカリ土類金属過レニウム酸塩、過レニウム酸銀、他の過レニウム酸塩、およびレニウム七酸化物も適宜使用することができる。

【0043】

1種類以上の共助触媒は、当業者に周知のあらゆる好適な方法で担体上に堆積することができる。共助触媒は、銀の堆積の前、同時、または後のいずれかで担体上に堆積されるが、好ましくは、1種類以上の共助触媒は、銀と同時にまたは並行して担体上に堆積される。共促進量の共助触媒が担体上に堆積され、その量は、一般に全触媒1グラム当たり約0.01～約25 μmol 以上の範囲内であってよい。

【0044】

本発明による触媒は、分子酸素を用いたエチレンのエチレンオキシドへの直接酸化におけるエチレンオキシド製造に対して特に高い活性および高い選択性を有する。たとえば、本発明の触媒は、初期選択性が少なくとも約86.5モルパーセント、好ましくは、少なくとも87モルパーセント、最も好ましくは少なくとも88.5モルパーセントとなることができる。本発明の利点の1つは、本発明の触媒を触媒床に充填する場合に、比較的高い銀充填率の触媒床が得られながら、エチレンオキシドの製造プロセスに使用した場合に触媒床の圧力低下の増加が生じないか、および／またはそのような圧力低下に対する充填密度の改善されたバランスが得られることである。理論モデル、たとえば *Ergun Correlation* に基づいた予測と比較すると、口径が減少すると、圧力低下／充填密度のバランスが、エチレンオキシドの製造に使用される典型的な反応管中で望まし挙動となり、W. J. Beek and K. M. K. Muttzall, "Transport Phenomena", J. Wiley and Sons Ltd, 1975, p. 114を参照されたい。本発明を実施することによって、触媒の銀充填量として、少なくとも150 kg銀/ m^3 触媒床、好ましくは少なくとも170 kg銀/ m^3 触媒床、より好ましくは少なくとも200 kg銀/ m^3 触媒床、特に少なくとも250 kg銀/ m^3

10

20

30

40

50

³ 触媒床を達成可能である。多くの場合、銀充填量は最大 800 kg 銀/m³ 触媒床であり、より多くの場合は最大 600 kg 銀/m³ 触媒床であり、さらに多くの場合は最大 550 kg 銀/m³ 触媒床である。多い銀充填量によって、特定の作用率 (work rate) を実現するために、エチレンオキシドの製造プロセスに比較的穏やかな条件、特に温度を使用でき、これとともに、特に活性安定性および選択性安定性に関して、改善された選択性および触媒寿命を実現することができる。

【0045】

触媒の選択率に関して本明細書において使用される場合、用語「選択率」Swは、変換される全エチレンに対して形成される所望のエチレンオキシドのモルパーセント (%) を意味する。選択性は、触媒の特定の作用率wで規定することができ、作用率は、1時間当

10

【0046】

本発明による触媒の存在下でエポキシ化反応を行う条件は、従来技術で既に記載されている条件を広く含んでいる。このことは、たとえば、好適な温度、圧力、滞留時間、窒素、二酸化炭素、蒸気、アルゴン、メタン、またはその他の飽和炭化水素などの希釈材料に対して、触媒作用を制御する調節剤、たとえば、1, 2-ジクロロエタン、塩化ビニル、塩化エチル、または塩素化ポリフェニル化合物の存在に対して、再循環作業の使用、またはエチレンオキシドの収量を増加させるために複数の異なる反応器での連続変換の使用の望ましさに対して、ならびに、エチレンオキシドの調製プロセスにおいて選択できるあらゆる他の固有の条件に対して適用される。大気圧から約 3450 kPa ゲージ (500 psig) の範囲内の圧力が一般に使用される。しかし、より高い圧力が除外されるものではない。反応物質として使用される分子酸素は、従来の供給源などのあらゆる好適な供給源から得ることができる。好適な酸素充填としては、比較的純粋な酸素、または多量の酸素と窒素およびアルゴンなどのより少量の1種類以上の希釈剤とを含む濃縮酸素流、または空気などのあらゆる他の酸素含有流を挙げることができる。エチレンオキシド反応における本発明の触媒の使用は、有効である事が知られている条件の中の特定の条件の使用に限定されるものでは決していない。

20

【0047】

説明のみを目的として、以下の表は、現在市販されているエチレンオキシド反応器ユニットでよく使用される一連の条件を示している。

30

【0048】

【表 1】

表 I

*GHSV	1500-10,000
入口圧力	150-400 psig
エチレンオキシド(EO)生成(作用率)	2-20 ポンド EO/立方フィート 触媒/時
冷却剤温度	180-315°C
触媒温度	180-325°C
O ₂ 変換量	10-60%
入口供給材料	
エチレン	1-40%
酸素	3-12%
二酸化炭素	0-15%
エタン	0-3%
アルゴンおよび/またはメタンおよび/または窒素	残分
希釈クロロハイドロカーボン調節剤	合計 0.3-20 ppmv

*1 時間あたりに 1 立方フィートの充填触媒上を通過する、標準温度および圧力におけるガスの立方フィート

【0049】

好ましい用途の 1 つでは、約 180°C～約 330°C の範囲内の温度、好ましくは 200°C～325°C の範囲内の温度、および大気圧から約 3450 kPa ゲージ (500 psig) の範囲内の圧力、好ましくは 1034 kPa～2758 kPa ゲージ (150 psig～400 psig) の範囲内の圧力などの好適なエポキシ化反応条件下で、本発明の触媒の存在下で、酸素含有ガスをエチレンと接触させると、エチレンオキシドが生成される。エチレンオキシドの製造方法の通常の実施において、触媒と接触する、エチレンおよび酸素を含む供給流は、低濃度の二酸化炭素をさらに含み、その理由は、二酸化炭素はプロセスの副生成物であり、一部が再循環の結果として供給流中に見られるからである。活性、選択性、および触媒寿命に関して触媒性能が更に向上するので、供給流中の二酸化炭素濃度を低下させると好都合である。供給材料中の二酸化炭素量は、好ましくは、全供給材料に対して最大 4 モル%、より好ましくは最大 2 モル%、特に最大 1 モル%である。多くの場合、二酸化炭素量は、全供給材料に対して少なくとも 0.1 モル%、より多くの場合で少なくとも 0.5 モル%である。

【0050】

生成したエチレンオキシドは、当技術分野において周知の方法によって反応混合物から回収することができ、たとえば反応器出口流からのエチレンオキシドを水に吸収させ、場合により蒸留によって水溶液からエチレンオキシドを回収することによって、反応混合物から回収することができる。

【0051】

エポキシ化プロセスで生成したエチレンオキシドは、エチレングリコール、エチレングリコールエーテル、またはアルカノールアミンに変換することができる。

【0052】

エチレングリコールまたはエチレングリコールエーテルへの変換は、たとえば、適宜酸性または塩基性触媒を使用して、エチレンオキシドを水と反応させるステップを含むことができる。たとえば、主としてエチレングリコールと少量のエチレングリコールエーテルとを製造する場合、酸触媒、たとえば全反応混合物を基準として0.5～1.0重量%の硫酸の存在下、50～70℃において100kPaの絶対圧の液相反応において、または130～240℃および2000～4000kPaの絶対圧において、好ましくは触媒の非存在下での気相反応において、エチレンオキシドを10倍のモル過剰の水と反応させることができる。水の比率が低いと、反応混合物中のエチレングリコールエーテルの比率が高くなる。こうして生成するエチレングリコールエーテルは、ジエーテル、トリエーテル、テトラエーテル、またはそれ以降のエーテルとなりうる。水の少なくとも一部をアルコールに置き換えることによって、アルコール、特に第1級アルコール、たとえばメタノールまたはエタノールを用いてエチレンオキシドを変換することで、別のエチレングリコールエーテルを調製することができる。

10

【0053】

アルカノールアミンへの変換は、アンモニア、アルキルアミン、またはジアルキルアミンなどのアミンをエチレンオキシドと反応させるステップを含む。無水アンモニアまたはアンモニア水を使用できる。モノアルカノールアミンの生成に好都合となるので、典型的には無水アンモニアが使用される。エチレンオキシドをアルカノールアミンに変換するのに適用可能な方法として、たとえば米国特許第4,845,296号明細書（参照により本明細書に援用される）を参照することができる。

20

【0054】

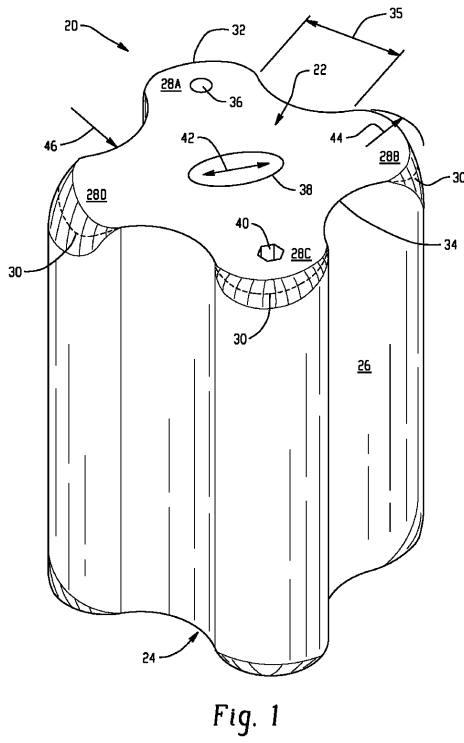
エチレングリコールおよびエチレングリコールエーテルは、多種多様の工業用途、たとえば食品、飲料、たばこ、化粧品、熱可塑性ポリマー、硬化性樹脂系、洗剤、熱伝達系などの分野に使用することができる。アルカノールアミンは、たとえば、天然ガスの処理（「スウィートニング」）に使用することができる。

【0055】

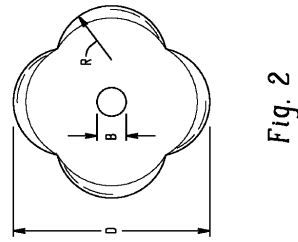
以上の説明は、特定の実施形態のみの説明であると見なされる。本発明の修正は、当業者、および本発明の製造または使用を行う者によって行われる。したがって、図面に示され以上に説明した実施形態は、単に例証を目的としており、均等論を含めた特許法の原則により解釈されるように以下の特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲の限定を意図したものではないことを理解されたい。

30

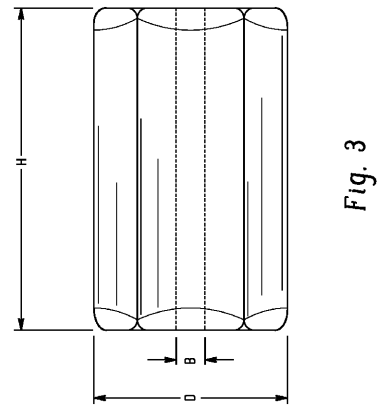
【図 1】



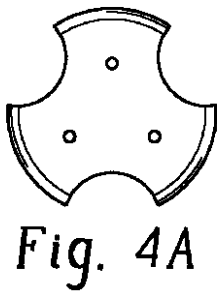
【図 2】



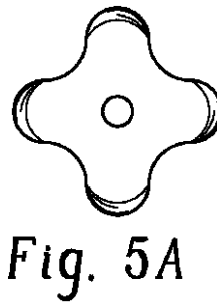
【図 3】



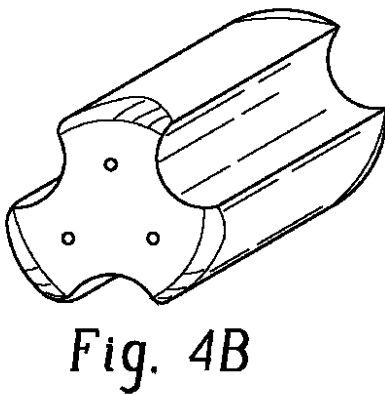
【図 4 A】



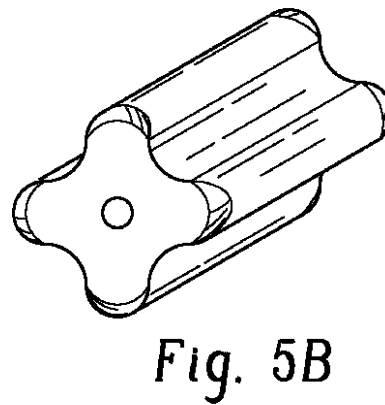
【図 5 A】



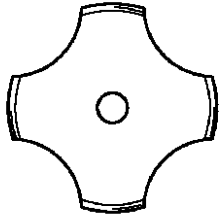
【図 4 B】



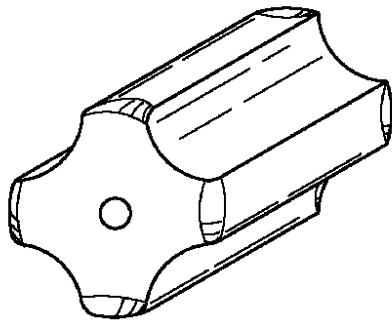
【図 5 B】



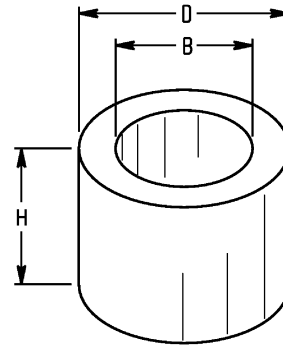
【図 6 A】

*Fig. 6A*

【図 6 B】

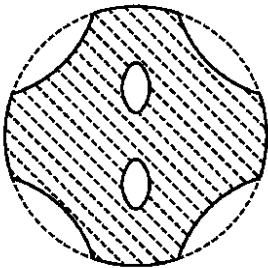
*Fig. 6B*

【図 7】

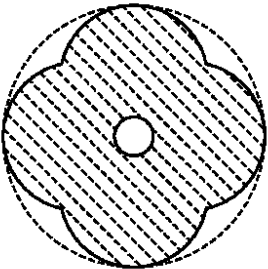
**図 7**

従来技術

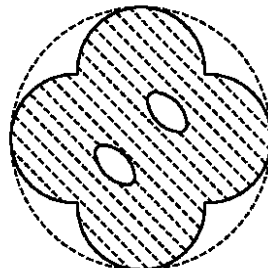
【図 8 A】

*Fig. 8A*

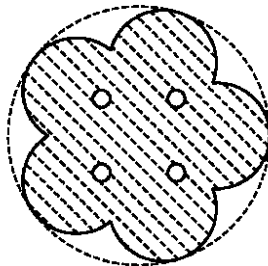
【図 8 B】

*Fig. 8B*

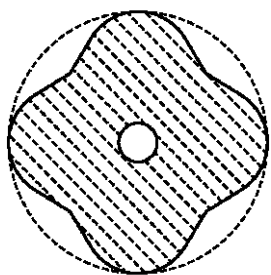
【図 8 C】

*Fig. 8C*

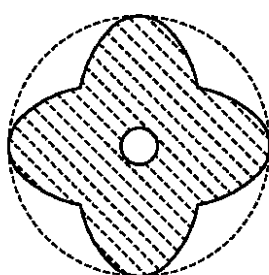
【図 8 D】

*Fig. 8D*

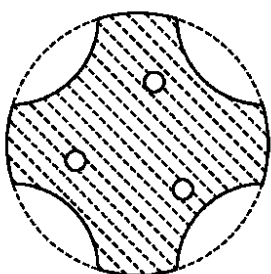
【図 8 E】

*Fig. 8E*

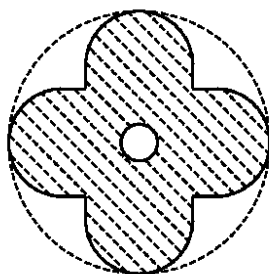
【図 8 G】

*Fig. 8G*

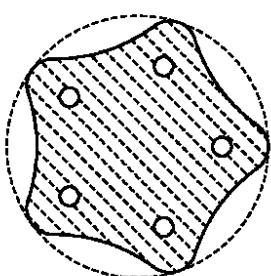
【図 8 F】

*Fig. 8F*

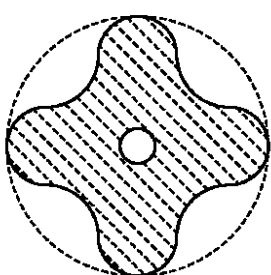
【図 8 H】

*Fig. 8H*

【図 8 I】

*Fig. 8I*

【図 8 J】

*Fig. 8J*

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 303/04 (2006.01) C 0 7 D 303/04
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100130409

弁理士 下山 治

(74)代理人 100134175

弁理士 永川 行光

(74)代理人 100188857

弁理士 木下 智文

(74)代理人 100089347

弁理士 木川 幸治

(72)発明者 マイケル・エイ・リチャード

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 4 4 1 フルシアー ウィンスター・ドライブ 4 8 0 2

(72)発明者 ジョン・デイビット・コーベイ

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 8 4 5 カレッジ・ステーション ウィスパリング・リッジ
 9 5 6 6

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 米国特許第0 4 6 5 2 6 8 7 (US, A)

中国特許出願公開第1 0 1 1 3 4 1 7 3 (CN, A)

米国特許出願公開第2 0 0 8 / 0 2 6 2 1 1 5 (US, A 1)

国際公開第2 0 1 0 / 0 2 9 3 2 4 (WO, A 1)

特開昭5 8 - 2 1 4 3 4 6 (JP, A)

国際公開第2 0 0 9 / 1 4 7 9 6 5 (WO, A 1)

特開2 0 0 8 - 0 8 6 8 7 7 (JP, A)

特表2 0 0 8 - 5 4 5 5 3 3 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

C 0 7 D 3 0 1 / 1 0

C 0 7 D 3 0 3 / 0 4

C 0 7 B 6 1 / 0 0