

(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2004-515331****(P2004-515331A)**

(43) 公表日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 J 27/055</b>	B O 1 J 27/055	4 C O 4 8
<b>B O 1 J 27/10</b>	B O 1 J 27/10	4 G O 6 9
<b>B O 1 J 27/12</b>	B O 1 J 27/12	4 H O 3 9
<b>C O 7 D 301/10</b>	C O 7 D 301/10	
<b>C O 7 D 303/04</b>	C O 7 D 303/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-579967 (P2001-579967)	(71) 出願人	591105890
(86) (22) 出願日	平成13年4月25日 (2001.4.25)		サイエンティフィック・デザイン・カンパ
(85) 翻訳文提出日	平成14年10月29日 (2002.10.29)		ニー・インコーポレーテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/013284		SCIENTIFIC DESIGN C
(87) 国際公開番号	W02001/083105		OMPANY INCORPORATED
(87) 国際公開日	平成13年11月8日 (2001.11.8)		アメリカ合衆国 07643-1901
(31) 優先権主張番号	09/562, 320		ニュージャージー州 リトル フェリー
(32) 優先日	平成12年5月1日 (2000.5.1)		インダストリアル アヴェニュー 49
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088328
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AU, BR, CN, ID, IN, JP, K P, KR, MX, RU		弁理士 金田 暢之
		(74) 代理人	100106297
			弁理士 伊藤 克博
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンオキシド触媒

## (57) 【要約】

決定的に重要な量のアルカリ金属成分および硫黄成分からなる組合せの助触媒を含み、実質的にレニウムおよび遷移金属成分を含まない、エチレンをエチレンオキシドに酸化させる銀触媒を提供する。この触媒は、任意選択でフッ素成分を含んでもよい。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エチレンをエチレンオキシドに酸化する、レニウムおよび遷移金属を含まない触媒であって、固体担体上の銀からなり、かつ本質的に(1)触媒重量に対して少なくとも500 ppmの量のアルカリ金属成分、および(2)アルカリ金属硫酸塩を生成するのに必要な等価重量の10～150%の量の硫黄成分からなる組合せの助触媒を含む触媒。

## 【請求項 2】

アルカリ金属成分がセシウムである請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 3】

セシウム成分の量が700から3000 ppmである請求項 2 に記載の触媒。

10

## 【請求項 4】

担体がアルファアルミナである請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 5】

5～20重量%の銀からなる請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 6】

10～300 ppmのフッ素成分をさらに含む請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 7】

請求項 1 に記載の触媒の存在下でエチレンと分子状酸素を反応させることを含む、エチレンオキシドの製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (発明の背景)

## 発明の分野

本発明は、アルファアルミナなどの担体に被着させた、銀、セシウムなどのアルカリ金属および硫黄の決定的に重要な組合せからなる、エチレンをエチレンオキシドに酸化する触媒、ならびにその触媒を使用したエチレンオキシドの製造に関するもので、任意選択でフッ素成分または塩化物成分を含むこともできる。この触媒は、本質的にレニウム成分または遷移金属成分を含まない。

## 【0002】

## 従来技術の説明

30

エチレンオキシドの製造方法は、アルミナなどの担体上の銀からなる固体触媒を使用して、エチレンを分子状酸素で気相酸化させることを含む。エチレンオキシドの製造用銀触媒の有効性および効率を向上させるために、多くの研究者が多大の努力を払ってきた。米国特許第5,051,395号は、これまでの研究者のそうした努力を包括的に分析している。

## 【0003】

この領域でこれまでに教示された多くのものの中でも、米国特許第4,007,135号(英国特許第1,491,447号も参照のこと)は、あらかじめ形成された担体中に不純物またはセメントとして固定された形で存在するものより多い、助触媒量の銅、金、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、水銀、ストロンチウム、カルシウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン、クロム、バナジウム、および/または、好ましくはバリウムからなる、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド製造用銀触媒(2欄、1～15行)；あらかじめ形成された担体中に不純物またはセメントとして固定された形で存在するものよりも多いリチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、銅、金、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、ストロンチウム、カルシウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン、クロム、バナジウム、およびバリウムから選択された、少なくとも1種の助触媒量の助触媒を含む、プロピレンオキシド製造用銀触媒(2欄、16～34行)；ならびに、(a)助触媒量のナトリウム、セシウム、ルビジウム、および/またはカリウム、および(b)助触媒量のマグネシウム、ストロンチウム、カルシウム、および/または、好ましくはバリウムを含む、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド製造

40

50

用銀触媒（３欄、５～８行）などをいろいろ教示している。

【０００４】

米国特許第５，０５７，４８１号および関連の第４，９０８，３４３号は、セシウムおよび３ｂから７ｂ族元素のオキシアニオンからなるエチレンオキシド用銀触媒に関するものである。

【０００５】

米国特許第３，８８８，８８９号は、５ｂ族および６ｂ族の元素の化合物によって改変した、元素状の銀からなる、プロピレンのプロピレンオキシドへの酸化に適する触媒を記載している。担体の使用に言及しているものの、実施例を載せていない。セシウムの使用には言及していない。

10

【０００６】

欧州特許公開０２６６０１５号は、レニウムを助触媒とする担持銀触媒、および考え得る併用助触媒の長いリストを論じている。

【０００７】

米国特許第５，１０２，８４８号は、セシウムなどの少なくとも１種のカチオン助触媒および（ｉ）硫酸塩アニオン、（ｉｉ）フッ化物アニオン、および（ｉｉｉ）周期率表に含まれる３ｂから６ｂ族までの元素のオキシアニオンを含む助触媒をもその上に有する銀含浸担体を含むエチレンオキシドの製造に適する触媒を論じている。特許請求の範囲の触媒から外れるのでおそらくは比較目的であろうが、この特許の２１欄および２２欄には、Ｃｓ量が１０９６ｐｐｍの担持担体上Ａｇ／Ｃｓ／Ｓ／Ｆからなる触媒Ｎｏ．６が示されている。

20

【０００８】

米国特許第５，４８６，６２８号は、アルカリ金属、レニウム、および希土類もしくはランタニドの成分を助触媒とした銀触媒を記載している。

【０００９】

米国特許第５，０１１，８０７号は、銀、アルカリ金属、遷移金属、および硫黄を担持したアルミナ担体からなるエチレンオキシド触媒に関するものである。銀、アルカリ金属、および硫黄を担持したアルミナ担体からなる触媒が比較目的で提示されているが、その触媒は遷移金属を含む触媒より劣る結果を示している。

【００１０】

多数の参考文献があり、戸惑うほどで、その多くが矛盾している状況の中で、出願人は、エチレンオキシドを製造するための新規で改良された触媒を見出した。

30

【００１１】

（発明の簡単な説明）

本発明は、共に決定的に重要な量のアルカリ金属成分、好ましくはセシウム、および硫黄成分からなる組合せの助触媒を含む、改良されたエチレンオキシド用担持銀触媒；ならびにこの触媒の調製および使用に関する。この触媒は、本質的にレニウム成分および遷移金属成分を含まず、任意選択でフッ素成分または塩化物成分を含むことができる。

【００１２】

（詳細な説明）

本発明に従って調製された好ましい触媒は、多孔性耐熱担体の表面上およびその細孔中に被着し、金属として表した場合約３０重量％までの銀を含有する。銀の含有量が触媒全体の２０重量％を超えると、効果があるが触媒が不必要に高価になる。銀の含有量は、金属として表した場合触媒全体の重量の約５～２０％であることが好ましく、８～１５％であることが特に好ましい。

40

【００１３】

本発明の触媒は、銀に加えて、決定的に重要な量のアルカリ金属および硫黄からなる組合せ助触媒も含む。アルカリ金属助触媒成分の決定的に重要な量は、触媒重量に対するアルカリ金属の形で表して少なくとも５００ｐｐｍであり、触媒が、触媒重量の７００～３０００ｐｐｍのアルカリ金属を含有していることが好ましい。アルカリ金属は、セシウムで

50

あることが好ましいが、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、および混合物を使用してもよい。米国特許第3,962,136号に記載されているような含浸手順を使用してセシウム成分を触媒に添加すると有利である。

#### 【0014】

本発明の実施にはまた、アルカリ金属に対して決定的に重要な量の助触媒成分として硫黄を供給することも必要である。硫酸塩、たとえば、硫酸セシウム、硫酸アンモニウム、p-トルエンスルホン酸などの形で、硫黄成分を触媒担体含浸溶液に加えることができる。米国特許第4,766,105号は、たとえば10欄の53~60行で、硫黄助触媒の使用を記載しており、この開示を参照により本明細書に組み込む。本発明によれば、触媒重量に対する(元素としての)硫黄の量は決定的に重要であり、アルカリ金属硫酸塩、たとえば、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ を生成するのに必要な当量の10~150%でなければならず、40~100%が好ましい。

10

#### 【0015】

上記で指摘したように、アルカリ金属を比較的多量に使用すると、普通は不活性な触媒ができるが、指示量の硫黄と組み合わせて使用した場合には、すぐれた活性および選択性を有する触媒ができることが判明している。

#### 【0016】

触媒は、任意選択で、フッ素または塩素の助触媒を、元素の形で表して触媒の10~300重量ppm、好ましくは30~100重量ppmの量で任意選択の成分として含むこともできる。フッ化アンモニウムもしくは塩化アンモニウム、およびアルカリ金属のフッ化物もしくは塩化物などが使用できる。

20

#### 【0017】

触媒は、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、またはこれらの組合せを含む担体を用いて作製する。好ましい担体は、主にアルファアルミナを含むもの、特に、最高で約15重量%のシリカを含むものである。特に好ましい担体は、約0.1~1.0cc/g、好ましくは約0.2~0.7cc/gの気孔率を有する。また好ましい担体は、BET法で決定した表面積が比較的小さく、すなわち、約0.2~2.0m<sup>2</sup>/g、好ましくは0.4~1.6m<sup>2</sup>/g、最も好ましくは0.5~1.3m<sup>2</sup>/gである。J. Am. Chem. Soc. 第60巻、3098~16ページ(1938年)を参照されたい。気孔率は、水銀ポロシメータ法によって決定した。DrakeおよびRitterの「Ind. Eng. Chem. anal. Ed.」、17、787(1945年)を参照されたい。細孔分布および細孔直径分布は、表面積および見かけの気孔率の測定値から決定する。

30

#### 【0018】

エチレンオキシドの商業的製造の用途で使用する場合、望ましくは担体を一様な形のペレット状、球形、環状などに成形する。担体粒子は、3~10mmの範囲、好ましくは4~8mmの範囲の「等価直径」を有し、通常、触媒を入れる管の内径と適合することが望ましい。「等価直径」は、外表面積(すなわち、粒子の細孔内表面を無視したもの)と体積の比が、使用する担体粒子と同じ球の直径である。

#### 【0019】

銀は、担体を銀/アミン含浸溶液に浸漬する、あるいは初期湿式(incipient wetness)技術によって担体に加えることが好ましい。銀を含む液体を、吸収、毛管作用、および/または真空によって担体の細孔へ浸透させる。部分的には溶液中の銀の塩の濃度に応じて、一回、あるいは乾燥をはさむまたははさまない多回式の含浸法を利用することができる。銀含有量が好ましい範囲内の触媒を得るためには、適切な含浸溶液は、一般に金属の形で表して5~50重量%の銀を含有する。使用する正確な濃度は当然、他の要因の中でも、所望の銀含有量、担体の性質、液体の粘度、および銀化合物の溶解度に応じて決まる。

40

#### 【0020】

すでに指摘したように、含浸溶液は、銀/アミン溶液として特徴づけられ、米国特許第3,702,259号に十分に記載されているようなものが好ましいが、この開示を参照に

50

より本明細書に組み込む。米国特許第 3 , 9 6 2 , 1 3 6 号に記載の含浸手順をセシウム成分に使用すると有利である。

【 0 0 2 1 】

これまでの既知の、さまざまな助触媒の前被着、共被着、および後被着の手順を使用することができる。

【 0 0 2 2 】

含浸後、余分な含浸溶液を分離し、銀を含浸させた担体および助触媒をか焼または活性化する。本発明を最も好ましく実施する場合は、1996年4月2日付与の、本発明の譲受人に譲渡された米国特許第 5 , 5 0 4 , 0 5 2 号、および1996年1月16日出願の同時係属出願第 0 8 / 5 8 7 , 2 8 1 号に記載されているようにか焼を行うが、これらの開示を参照により本明細書に組み込む。か焼は、含浸した担体を十分な時間をかけて、好ましくは徐々に、120 ~ 500 の範囲の温度まで加熱して、含まれる銀を銀金属に変換し、有機材料を分解させ、それを揮発性物質として除去することによって実施する。

10

【 0 0 2 3 】

含浸した担体は、不活性雰囲気中に保たれるが、温度は全手順を通して300 を超える。特定の理論に拘泥するものではないが、温度が300 以上であると、銀のバルク中にかなりの量の酸素が吸収され、触媒特性に悪影響を及ぼすと考えられている。本発明で使用する不活性雰囲気は、ほとんど酸素を含まない。

【 0 0 2 4 】

か焼の代替法は、300 を超えない、好ましくは280 を超えない温度の空気流中で触媒を加熱することである。

20

【 0 0 2 5 】

本発明に従って調製した触媒は、エチレンと分子状酸素での気相酸化によるエチレンオキシド製造用に、性能、特に安定性が向上している。この触媒には普通、約150 ~ 400 の反応温度、通常は約200 ~ 300 、および0.5 ~ 35 バールの範囲の反応圧力が必要である。反応物供給混合物は、0.5 ~ 30 %のエチレン、3 ~ 15 %の酸素を含有しており、残りは、窒素、二酸化炭素、メタン、エタン、アルゴンなどの物質を含む比較的不活性な材料である。通常、触媒上を通過させることによってエチレンの一部分だけを反応させ、所望のエチレンオキシド生成物を分離し、不活性物質および/または副生成物が無制御に蓄積することを防止するために、適当なパージ流および二酸化炭素を除去してから、未反応材料を酸化反応器に戻す。

30

【 0 0 2 6 】

従来技術のレニウムを助触媒とした触媒の欠点は、このような触媒に付きものの不安定性であった。本発明によると、レニウムを含まない触媒は、有利なことに、高い選択性および高い安定性を有する。

【 0 0 2 7 】

以下の実施例で本発明を例示する。

【 0 0 2 8 】

実施例 1

次の成分（部は重量）を用いて銀溶液を調製した。

40

【 0 0 2 9 】

酸化銀 - 834 部

シュウ酸 - 442 部

脱イオン水 - 2808 部

エチレンジアミン - 415 部

室温で酸化銀を水と混合した後、シュウ酸を徐々に加えた。その混合物を15分間攪拌したが、その時点で黒色の酸化銀懸濁液の色がシュウ酸銀の灰色/褐色に変化した。混合物を濾過し、固体を脱イオン水3リットルで洗浄した。

【 0 0 3 0 】

洗浄した固体を含む容器を氷浴に入れ、攪拌し、（72 % / 28 % 混合物としての）エチ

50

レンジアミンおよび水をゆっくりと加えて、反応温度を33 未満に維持した。エチレンジアミンと水の混合物をすべて加えた後、室温で溶液を濾過した。その透明な濾液を、触媒調製用の銀/アミン保存溶液として利用した。

#### 【0031】

この実施例に使用した担体は、Norton Companyから入手したものであり、5/16インチの筒形で、主にアルファアルミナで作製されていた。この担体の表面積は $0.95 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.3 \text{ cc/g}$ 、細孔直径中央値は1.5であった。この実施例では、約185部の銀溶液を、さまざまな量の、

1. CsOH溶液(水中8重量%Cs)

2. フッ化アンモニウム(水中3重量%F)

3. 硫酸水素アンモニウム(水中1重量%S)

と混合し、助触媒溶液の量を調節して、表に示した助触媒濃度を得た。

#### 【0032】

銀保存溶液と助触媒溶液の混合物を、確実に均質になるよう攪拌し、次いで担体400部に加えた。湿らせた触媒を10分間混合し、次いでか焼した。

#### 【0033】

銀の塩の分解温度まで触媒を加熱することによって、か焼、すなわち銀化合物の被着を引き起こした。このか焼は、制御された雰囲気中、いくつかの加熱ゾーンを有する炉の中で加熱することによって行った。周囲温度の炉内に進入する可動ベルトに触媒を載せた。触媒をゾーンからゾーンへと進ませながら、温度を徐々に上昇させた。触媒は7つの加熱ゾーンを通過し、温度は最高で400 に上昇した。加熱ゾーンを通過後、ベルトを冷却ゾーンに通し、そこで触媒を100 未満の温度に徐々に冷却した。炉での合計滞留時間は22分であった。炉の雰囲気は、窒素流を利用することによって加熱ゾーン別に制御した。場合によっては、以下の表で示すように空気と共にか焼を行った。

#### 【0034】

触媒を、塩浴で加熱した管の中で試験した。15%のエチレン、7%の酸素、および78%の不活性物質、主に窒素および二酸化炭素を含む気体混合物を、300 p.s.i.gで触媒中を通過させ、エチレンオキシドの生産性が触媒 $1 \text{ m}^3$ あたり毎時160 Kgとなるように反応物の温度を調節した。この温度を表に示す。

#### 【0035】

触媒試験の結果を以下の諸表にまとめて示す。

#### 【0036】

#### 【表1】

表1

実施例	Cs ppm	S ppm	S/2Cs比	温度 ℃	選択性 %	EO	所見
1 (比較例)	1050	0	0	258	77.3	1.5	
2	1050	85	0.672	235	84.5	1.56	

#### 【0037】

Sの濃度が当量のCsの20~150%レベルであるとき、触媒の活性および選択性が著しく向上することが見出された。このような利益は、Sの濃度が当量のCsの50~100%レベルであるときに特に明らかである。上記の2つの実施例は、Sを加えた影響を示すが、それに加えていない同様の触媒に比べて、Sを決定的に重要な範囲で加えた場合に反応温度が23度低下しており、選択性が7ポイント高くなっていた。

#### 【0038】

触媒のアルカリ金属成分を高濃度で加えた場合、触媒はほとんど不活性である。しかしS

を加えると、以下の表の実施例で示すように良好な性能がもたらされる。

【 0 0 3 9 】

【 表 2 】

表 2

実施例	Cs ppm	S ppm	S/2Cs比	温度 ℃	選択性 %	Eo	所見
3 (比較例)	2450	0	0	260	30.0	0.03	触媒は不活性
4	2551	307	1	243	85.0	1.5	
	1166	0	0	260	65.2	0.25	触媒は不活性
6	1092	305	2.32	253	83.3	1.5	
7 (比較例)		0	0	260	25	.001	触媒は不活性
8	3953	408	0.86	254	83.6	1.5	
9	5418	565	0.87	243	83.8	1.37	

10

【 0 0 4 0 】

実施例のこの群では、Sを加えると触媒の選択性および活性が急激に上昇した。実施例の3と4、5と6、ならびに7と8を比較されたい。

20

【 0 0 4 1 】

Sを含まない状態で、高濃度、すなわち1000ppmを超えるCsを加えた場合、触媒はほとんど不活性である。しかし、硫黄を指定の範囲で加えると、以下の表に示すように、84%を超える非常に高い選択性、および中程度の活性がもたらされる。

【 0 0 4 2 】

【 表 3 】

表 3

実施例	Cs ppm	S ppm	S/2Cs 比	% Ag	助触媒	温度 ℃	選択性 %	EO
10	1459	180	1.0	12.27	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> Cl	234	85.9	1.5
11	2282	274	1.0	11.09	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	242	85.9	1.5
12	1566	98	0.52	11.96	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CsOH/NH <sub>4</sub> Cl	239	86.6	1.5
13	1480	98	0.55	11.98	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CsOH/NH <sub>4</sub> Cl	245	86.7	1.5
14	1460	98	0.56	11.93	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CsOH/NH <sub>4</sub> Cl	243	86.8	1.5
15	1580	115	0.6	11.68	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CsOH/NH <sub>4</sub> Cl	243	87.0	1.5

30

40

【 0 0 4 3 】

上記の諸表では、硫酸セシウムを生成する硫黄の当量の100%をS/2Cs比1で表す。たとえば、S/2Cs比が0.86なら、硫酸セシウムを生成する硫黄の当量の86%を表している。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
8 November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 01/83105 A1**(51) International Patent Classification: **B01J 23/50**,  
23/54, 27/02, 27/053, 27/055, 27/12, 23/04, C07D 301/10(74) Agent: **LONG, William, C.**, 90 Maple Avenue, Morris-  
town, NJ 07960 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/13284

(81) Designated States (national): AU, BR, CN, ID, IN, JP, KP,  
KR, MX, RU.

(22) International Filing Date: 25 April 2001 (25.04.2001)

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE,  
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

Published:

— with international search report

(30) Priority Data: 09/562,320 1 May 2000 (01.05.2000) US

(71) Applicant: **SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.**  
[US/US], 49 Industrial Avenue, Little Ferry, NJ 07643-  
1901 (US).For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.(72) Inventors: **RIZKALLA, Nabil**, 415 Faletti Circle, River-  
vale, NJ 07675 (US). **PAK, Serquai**, 478 Elm Street, May-  
wood, NJ 07067 (US). **SCHMITZ, Andrew, D.**, 174 High-  
land Cross, Rutherford, NJ 07070 (US).

WO 01/83105 A1

(54) Title: ETHYLENE OXIDE CATALYST

(57) Abstract: A silver catalyst for ethylene oxidation to ethylene oxide is provided containing a promoter combination consisting of critical amounts of an alkali metal component and a sulfur component, the catalyst being essentially free of rhenium and transition metal components; optionally the catalyst contains a fluorine component.



WO 01/83105

PCT/US01/13284

ETHYLENE OXIDE CATALYST  
Background of the Invention

Field of the Invention

5       The present invention relates to a catalyst for the oxidation  
of ethylene to ethylene oxide consisting of a critical combination  
of silver, alkali metal such as cesium, and sulfur deposited on a  
support such as alpha alumina and to the production of ethylene  
oxide using the catalyst; a fluorine or chloride component  
10       optionally can be included. The catalyst is essentially free of  
rhenium or transition metal components.

Description of the Prior Art

Processes for the production of ethylene oxide involve the  
vapor phase oxidation of ethylene with molecular oxygen using a  
solid catalyst comprised of silver on a support such as alumina.  
15       There have been great efforts by many workers to improve the  
effectiveness and efficiency of the silver catalyst for producing  
ethylene oxide. U.S. Patent 5,051,395 provides a comprehensive  
analysis of these efforts of prior workers.

20       Among the many prior teachings in this area is that of U.S.  
Patent 4,007,135 (see also UK 1,491,447) which teaches variously  
silver catalysts for the production of ethylene and propylene  
oxides comprised of a promoting amount of copper, gold, magnesium,  
zinc, cadmium, mercury, strontium, calcium, niobium, tantalum,  
25       molybdenum, tungsten, chromium, vanadium, and/or preferably  
barium, in excess of any present in immobile form in the preformed  
support as impurities or cements (column 2, lines 1-15), silver  
catalysts for the production of propylene oxide comprising a  
promoting amount of at least one promoter selected from lithium,  
30       potassium, sodium, rubidium, cesium, copper, gold, magnesium,  
zinc, cadmium, strontium, calcium, niobium, tantalum, molybdenum,  
tungsten, chromium, vanadium and barium, in excess of any present  
in immobile form in the preformed support as impurities or cements  
(column 2, lines 16-34), as well as silver catalysts for producing

WO 01/83105

PCT/US01/13284

ethylene oxide or propylene oxide comprising (a) a promoting amount of sodium, cesium, rubidium, and/or potassium, and (b) magnesium, strontium, calcium and/or preferably barium in a promoting amount (column 3, lines 5-8).

5 U.S. Patent 5,057,481, and related 4,908,343 are concerned with silver ethylene oxide catalysts comprised of cesium and an oxyanion of a group 3b to 7b element.

U.S. Patent 3,888,889 describes catalysts suitable for the oxidation of propylene to propylene oxide comprised of elemental silver modified by a compound of an element from Group 5b and 6b.

10 Although the use of supports is mentioned, there are no examples. The use of cesium is not mentioned.

European Publication 0 266 015 deals with supported silver catalysts promoted with rhenium and a long list of possible copromoters.

15 U.S. Patent 5,102,848 deals with catalysts suitable for the production of ethylene oxide comprising a silver impregnated support also having thereon at least one cation promoter such as cesium, and a promoter comprising (i) sulfate anion, (ii) fluoride anion, and (iii) oxyanion of an element of Group 3b to 6b inclusive of the Periodic Table. Possibly for purposes of comparison since it is outside the scope of catalyst claimed, the patent shows at columns 21 and 22 a catalyst No. 6 comprised of Ag/Cs/S/F on a support, the Cs amount being 1096 ppm.

20 U.S. Patent 5,486,628 describes a silver catalyst promoted with alkali metal, rhenium and a rare earth or lanthanide component.

25 U.S. Patent 5,011,807 is concerned with an ethylene oxide catalyst comprised of silver, alkali metal, a transition metal, and sulfur on alumina support. Presented for comparative purposes are catalysts comprised of silver, alkali metal and sulfur on alumina support which provide results inferior to the transition metal containing catalysts.

30 In the context of the bewildering and vast number of

WO 01/83105

PCT/US01/13284

references, many of them contradictory, applicant has discovered a novel and improved catalyst for the production of ethylene oxide.

Brief Description of the Invention

5 The present invention relates to an improved supported silver ethylene oxide catalyst containing a promoter combination consisting of a critical amount of both an alkali metal component, preferably cesium, together with a sulfur component, and to the catalyst preparation and use; the catalyst is essentially free of rhenium and transition metal components and optionally can contain  
10 a fluorine or chloride component.

Detailed Description

Preferred catalysts prepared in accordance with this invention contain up to about 30% by weight of silver, expressed as metal, deposited upon the surface and throughout the pores of a  
15 porous refractory support. Silver contents higher than 20% by weight of total catalyst are effective, but result in catalysts which are unnecessarily expensive. Silver contents, expressed as metal, of about 5-20% based on weight of total catalyst are preferred, while silver contents of 8-15% are especially  
20 preferred.

In addition to silver, the catalyst of the invention also contains a promoter combination consisting of critical amounts of alkali metal and sulfur. The critical amount of alkali metal promoter component is at least 500 ppm expressed as alkali metal  
25 based on the catalyst weight; preferably the catalyst contains 700-3000 ppm, alkali metal based on the catalyst weight. Preferably the alkali metal is cesium although lithium, sodium, potassium, rubidium and mixtures can also be used. Impregnation procedures such as are described in U.S. Patent 3,962,136 are  
30 advantageously employed for addition of the cesium component to the catalyst.

Necessary also for practice of the invention is the provision of sulfur as a promoting catalyst component in a critical amount relative to the alkali metal. The sulfur component can be added

WO 01/83105

PCT/US01/13284

to the catalyst support impregnating solution as sulfate, eg. cesium sulfate, ammonium sulfate, p-toluene sulfonic acid, and the like. U.S. Patent 4,766,105 describes the use of sulfur promoting agents, for example at column 10, lines 53-60, and this disclosure is incorporated herein by reference. The amount of sulfur (expressed as the element) based on the weight of catalyst in accordance with the invention is critical and must be 10-150% of the equivalent amount necessary to form the alkali metal sulfate, eg. Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, preferably 40-100% of this amount.

It has been found that the use of relatively high amounts of alkali metal, as above indicated, which normally would produce an inactive catalyst, when used in combination with the designated amounts of sulfur produces a catalyst having outstanding activity and selectivity.

The catalyst also optionally may contain a fluorine or chlorine promoter in amount expressed as the element of 10-300 ppm, preferably 30-100 ppm by weight based on the catalyst as an optional component. Ammonium fluoride or chloride, alkali metal fluoride or chloride, and the like can be used.

The catalysts are made with supports comprising alumina, silica, silica-alumina or combinations thereof. Preferred supports are those containing principally alpha-alumina, particularly those containing up to about 15 wt% silica. Especially preferred supports have a porosity of about 0.1-1.0 cc/g and preferably about 0.2-0.7 cc/g. Preferred supports also have a relatively low surface area, i.e. about 0.2-2.0 m<sup>2</sup>/g, preferably 0.4-1.6 m<sup>2</sup>/g and most preferably 0.5-1.3 m<sup>2</sup>/g as determined by the BET method. See J. Am. Chem. Soc. 60, 3098-16 (1938). Porosities are determined by the mercury porosimeter method; see Drake and Ritter, "Ind. Eng. Chem. anal. Ed.," 17, 787 (1945). Pore and pore diameter distributions are determined from the surface area and apparent porosity measurements.

For use in commercial ethylene oxide production applications, the supports are desirably formed into regularly shaped pellets,

WO 01/83105

PCT/US01/13284

spheres, rings, etc. Desirably, the support particles may have "equivalent diameters" in the range from 3-10 mm and preferably in the range of 4-8 mm, which are usually compatible with the internal diameter of the tubes in which the catalyst is placed.

5 "Equivalent diameter" is the diameter of a sphere having the same external surface (i.e. neglecting surface within the pores of the particle) to volume ratio as the support particles being employed.

Preferably, the silver is added to the support by immersion of the support into a silver/amine impregnating solution or by the incipient wetness technique. The silver containing liquid  
10 penetrates by absorption, capillary action and/or vacuum into the pores of the support. A single impregnation or a series of impregnations, with or without intermediate drying, may be used, depending in part upon the concentration of the silver salt in the solution. To obtain catalyst having silver contents within the preferred range, suitable impregnating solutions will generally contain from 5-50 wt% silver, expressed as metal. The exact concentrations employed, of course, will depend upon, among other factors, the desired silver content, the nature of the support,  
15 the viscosity of the liquid, and solubility of the silver compound.

The impregnating solution, as already indicated, is characterized as a silver/amine solution, preferably such as is fully described in U.S. Patent 3,702,259 the disclosure of which  
25 is incorporated herein by reference. The impregnation procedures described in U.S. Patent 3,962,136 are advantageously employed for the cesium component.

Known prior procedures of predeposition, co-deposition and postdeposition of the various promoters can be employed.

30 After impregnation, any excess impregnating solution is separated and the support impregnated with silver and the promoter or promoters is calcined or activated. In the most preferred practice of the invention, calcination is carried out as described in commonly assigned U.S. Patent 5,504,052 granted April 2, 1996

WO 01/83105

PCT/US01/13284

and copending application Serial No. 08/587,281 filed January 16, 1996, the disclosures of which are incorporated herein by reference. The calcination is accomplished by heating the impregnated support, preferably at a gradual rate, to a temperature in the range 120-500°C for a time sufficient to convert the contained silver to silver metal and to decompose the organic materials and remove the same as volatiles.

The impregnated support is maintained under an inert atmosphere while it is above 300°C during the entire procedure. While not wishing to be bound by theory, it is believed that at temperatures of 300°C and higher oxygen is absorbed in substantial quantities into the bulk of the silver where it has an adverse effect on the catalyst characteristics. Inert atmospheres as employed in the invention are those which are essentially free of oxygen.

An alternative method of calcination is to heat the catalyst in a stream of air at a temperature not exceeding 300°C, preferably not exceeding 280°C.

Catalysts prepared in accordance with the invention have improved performance, especially stability, for the production of ethylene oxide by the vapor phase oxidation of ethylene with molecular oxygen. These usually involve reaction temperatures of about 150°C to 400°C, usually about 200°C to 300°C, and reaction pressures in the range of from 0.5 to 35 bar. Reactant feed mixtures contain 0.5 to 30% ethylene and 3 to 15% oxygen, with the balance comprising comparatively inert materials including such substances as nitrogen, carbon dioxide, methane, ethane, argon and the like. Only a portion of the ethylene usually is reacted per pass over the catalyst and after separation of the desired ethylene oxide product and the removal of appropriate purge streams and carbon dioxide to prevent uncontrolled build up of inerts and/or by-products, unreacted materials are returned to the

WO 01/83105

PCT/US01/13284

oxidation reactor.

A disadvantage of the prior art rhenium promoted catalysts has been the instability associated with such catalysts. In accordance with the present invention, the rhenium free catalysts have advantageously high selectivity and high stability.

The following examples illustrate the invention.

Example 1

A silver solution was prepared using the following components (parts are by weight):

Silver oxide - 834 parts

Oxalic acid - 442 parts

Deionized water - 2808 parts

Ethylene Diamine - 415 parts

Silver oxide was mixed with water, at room temperature, followed by the gradual addition of the oxalic acid. The mixture was stirred for 15 minutes and at that point the color of the black suspension of silver oxide had changed to the gray/brown color of silver oxalate. The mixture was filtered and the solids were washed with 3 liters of deionized water.

A container which contained the washed solids was placed in an ice bath and stirred while ethylene diamine and water (as a 72%/28% mixture) were added slowly in order to maintain the reaction temperature lower than 33°C. After the addition of all the ethylene diamine water mixture the solution was filtered at room temperature. The clear filtrate was utilized as a silver/amine stock solution for the catalyst preparation.

The support used for the examples was obtained from Norton Company and was made primarily of alpha-alumina in the form of 5/16 inch cylinders. The support had a surface area of 0.95 m<sup>2</sup>/g, pore volume of .3 cc/g, and median pore diameter of 1.5 . For the examples, about 185 parts of the silver solution were mixed with varying amounts of:

1. CsOH solution, (8%Cs by weight in water),

WO 01/83105

PCT/US01/13284

2. ammonium fluoride, (3%F by weight in water)

3. ammonium hydrogen sulphate, (1%S by weight in water) the amounts of the promoter solutions being adjusted to give the promoter concentrations indicated in the tables.

5 The mixture of silver stock solution and promoter solutions was stirred to assure homogeneity, then added to 400 parts of the support. The wet catalyst was mixed for ten minutes and then calcined.

10 Calcination, the deposition of silver compound, was induced by heating the catalyst up to the decomposition temperature of the silver salt. This was achieved via heating in a furnace that has several heating zones in a controlled atmosphere. The catalyst was loaded on a moving belt that entered the furnace at ambient temperature. The temperature was gradually increased as the  
15 catalyst passed from one zone to the next. It was increased, up to 400°C, as the catalyst passed through seven heating zones. After the heating zones the belt passed through a cooling zone that gradually cooled the catalyst to a temperature lower than 100°C. The total residence time in the furnace was 22 minutes.  
20 Atmosphere of the furnace was controlled through use of nitrogen flow in the different heating zones. In some instances, as indicated in the following table the calcination was carried out with air.

25 The catalysts were tested in a tube which was heated by a salt bath. A gas mixture containing 15% ethylene, 7% oxygen, and 78% inert, mainly nitrogen and carbon dioxide, was passed through the catalyst at 300 p.s.i.g., the temperature of the reaction was adjusted in order to obtain ethylene oxide productivity of 160 Kg per hour per m<sup>2</sup> of catalyst and this temperature is given in the  
30 Table.

The results of the catalyst tests are summarized in the following tables.



WO 01/83105

PCT/US01/13284

Table 1

Example	Cs ppm	S ppm	S/2Cs Ratio	Temp °C	Sel %	EO	Remarks
1 (comparative)	1050	0	0	258	77.3	1.5	
2	1050	85	0.672	235	84.5	1.56	

5 It has been discovered that when the concentration of S is 20-150% of the equivalent Cs level, the activity and selectivity of the catalyst are greatly enhanced. This benefit is especially evident when the concentration of S is 50-100% of the equivalent Cs level. The above two examples illustrate the effect of  
10 addition of S, wherein the reaction temperature dropped 23 degrees and the selectivity was higher by 7 points where S was added in the critical range as compared to a similar catalyst with no added S.

15 When the alkali metal component of the catalyst is added in high concentration the catalyst is virtually inactive. Addition of S, however, results in good performance as illustrated by the examples in the following Table:

WO 01/83105

PCT/US01/13284

Table 2

Example	Cs ppm	S ppm	S/2Cs Ratio	Temp °C	Sel %	Bo	Remarks
3 (comparative)	2450	0	0	260	30.0	0.03	Catalyst is Inactive
4	2551	307	1	243	85.0	1.5	
	1166	0	0	260	65.2	0.25	Catalyst is Inactive
6	1092	305	2.32	253	83.3	1.5	
7 (comparative)		0	0	260	25	.001	Catalyst is Inactive
8	3953	408	0.86	254	83.6	1.5	
9	5418	565	0.87	243	83.8	1.37	

In this group of examples, it can be seen that the addition of S gave a sharp increase in the catalyst's selectivity and activity; compare examples 3 and 4, also 5 and 6 as well as examples 7 and 8.

WO 01/83105

PCT/US01/13284

In the absence of S and the addition of high levels of Cs, higher than 1000 ppm, the catalyst is virtually inactive. Addition of sulfur in the specified range results, however, in exceptionally high selectivity, higher than 84%, and moderate activity, as shown in the following table:

WO 01/83105

PCT/US01/13284

Table 3

Example #	Cs ppm	S ppm	S/2Cs Ratio	% Ag	Promoters	Temp °C	Sel %	EO
10	1459	180	1.0	12.27	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> Cl	234	85.9	1.5
11	2282	274	1.0	11.09	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	242	85.9	1.5
12	1566	98	0.52	11.96	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CsOH/NH <sub>4</sub> Cl	239	86.6	1.5
13	1480	98	0.55	11.98	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CsOH/NH <sub>4</sub> Cl	245	86.7	1.5
14	1460	98	0.56	11.93	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CsOH/NH <sub>4</sub> Cl	243	86.8	1.5
15	1580	115	0.6	11.68	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CsOH/NH <sub>4</sub> Cl	243	87.0	1.5

WO 01/83105

PCT/US01/13284

In the above tables, a S/2Cs ratio of 1 represents 100% of the equivalent amount of sulfur to form cesium sulfate. A S/2Cs of 0.86 represents 86% of the equivalent amount of sulfur to form cesium sulfate, for example.

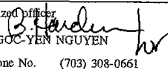
WO 01/83105

PCT/US01/13284

## Claim:

1. A rhenium and transition metal free catalyst for the oxidation of ethylene to ethylene oxide comprised of silver on a solid support and containing a promoter combination consisting essentially of (1) an alkali metal component in amount of at least 500 ppm, based on the weight of the catalyst; and (2) a sulfur component in amount of 10-150% of the equivalent weight necessary to form the alkali metal sulfate.
2. The catalyst of claim 1 wherein the alkali metal component is cesium.
3. The catalyst of claim 2 wherein the cesium component is in amount of 700 to 3000 ppm.
4. The catalyst of claim 1 wherein the support is alpha alumina.
5. The catalyst of claim 1 comprised by weight of 5-20% silver.
6. The catalyst of claim 1 additionally containing 10-300 ppm of a fluorine component.
7. The method for producing ethylene oxide which comprises reacting ethylene and molecular oxygen in the presence of the catalyst of claim 1.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/13284
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : Please See Extra Sheet. US CL : 502/216, 217, 218, 224, 344, 347; 549/534, 536 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 502/216, 217, 218, 224, 344, 347; 549/534, 536 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST Search terms: ethylene oxide, silver, sulfur, fluorine		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,102,848 A (SOO et al) 07 April 1992, col. 1, lines 5-7, Table III, catalyst 6 and column 18, last line.	1-7
X	US 5,854,167 A (RIZKALLA et al) 29 December 1998, claims 1-5, Table 1, run 3.	1-7
X	US 5,905,053 A (RIZKALLA et al) 18 May 1999, claims 1-5, Table 1, run 3.	1-7
X	US 5,958,824 A (RIZKALLA et al) 28 September 1999, claims 1-4, Table 1, run 3.	1-7
A	US 4,829,044 A (BOXHOORN et al) 09 May 1989, abstract.	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 *B* earlier document 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 *A* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 JULY 2001		Date of mailing of the international search report <b>03 AUG 2001</b>
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized Officer  NGOC-YEN NGUYEN Telephone No. (703) 308-0661

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US01/13284 .

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:  
IPC (7):

B01J 23/50, 23/54, 27/02, 27/053, 27/055, 27/12, 23/04; C07D 301/10



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード(参考)  
 // C 0 7 B 61/00 C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 リズケイラ、 ナビル  
 アメリカ合衆国 0 7 6 7 5 ニュージャージー州 リヴァーヴェイル ファレットティー サーク  
 ル 4 1 5

(72)発明者 パック、 サークエイ  
 アメリカ合衆国 0 7 6 0 7 ニュージャージー州 メイウッド エルム ストリート 4 7 8

(72)発明者 シュミッツ、 アンドルー、 ディー .  
 アメリカ合衆国 0 7 0 7 0 ニュージャージー州 ラザーフォード ハイランド クロス 1 7  
 4

F ターム(参考) 4C048 AA01 BB01 CC01 UU03 XX02 XX05  
 4G069 AA03 AA08 BA01B BB08B BB10B BC06B BC32A BC32B BD08B BD12B  
 BD15B CB08 DA06 FA02 FB14  
 4H039 CA63 CC40