

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5373805号
(P5373805)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日(2013.9.27)

(51) Int. Cl.	F I	
CO7D 301/06 (2006.01)	CO7D 301/06	
BO1J 29/89 (2006.01)	BO1J 29/89	X
BO1J 29/076 (2006.01)	BO1J 29/076	X
BO1J 23/644 (2006.01)	BO1J 23/64	1 O 1 X
BO1J 23/44 (2006.01)	BO1J 23/44	X
請求項の数 15 (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-530994 (P2010-530994)	(73) 特許権者	505341095
(86) (22) 出願日	平成20年8月26日 (2008.8.26)		ライオンデル ケミカル テクノロジー、 エル. ピー.
(65) 公表番号	特表2011-500802 (P2011-500802A)		LYONDELL CHEMICAL T ECHNOLOGY, L. P.
(43) 公表日	平成23年1月6日 (2011.1.6)		アメリカ合衆国デラウェア州19807, グリーンヴィル, ケネット・パイク 40 01, トゥー グリーンヴィル・クロッシ ング, スウィート 220
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/010106		
(87) 国際公開番号	W02009/054875	(74) 代理人	100123788
(87) 国際公開日	平成21年4月30日 (2009.4.30)		弁理士 宮崎 昭夫
審査請求日	平成23年5月30日 (2011.5.30)	(74) 代理人	100106138
(31) 優先権主張番号	11/977, 359		弁理士 石橋 政幸
(32) 優先日	平成19年10月24日 (2007.10.24)	(74) 代理人	100127454
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 緒方 雅昭
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 混合触媒系を用いる直接エポキシ化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン、水素および酸素を、チタンまたはバナジウムゼオライトと、貴金属、ビスマスおよび担体を含む担持触媒との存在下で反応させることを含む、エポキシドを製造する方法。

【請求項 2】

チタンまたはバナジウムゼオライトがチタンシリカライトである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

担持触媒が、0.01 から 10 重量パーセントの貴金属、および 0.001 から 5 重量パーセントのビスマスを含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

貴金属がパラジウムである、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

担体が、カーボン、チタニア、ジルコニア、ニオブア、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化タングステン、チタニア-シリカ、ジルコニア-シリカ、ニオブア-シリカ、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 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

反応が、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、ニトリル、水、液体 CO₂、およ

20

びこれらの混合物からなる群から選択される溶媒の存在下で実施される、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

反応が緩衝剤の存在下で実施される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

プロピレン、水素および酸素を、チタンゼオライトと、パラジウム、ビスマス、および担体を含む担持触媒との存在下で溶媒中で反応させることを含む、プロピレンオキシドを製造する方法。

【請求項 9】

チタンゼオライトがチタンシリカライトである、請求項 8 に記載の方法。

10

【請求項 10】

担持触媒が、0.01 から 10 重量パーセントのパラジウム、および 0.001 から 5 重量パーセントのビスマスを含む、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【請求項 11】

担体が、カーボン、チタニア、ジルコニア、ニオブ、シリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化タングステン、チタニア - シリカ、ジルコニア - シリカ、ニオブ - シリカ、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 8 から 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

チタンまたはバナジウムゼオライトと、貴金属、ビスマス、および担体を含む担持触媒とを含むエポキシド製造用触媒。

20

【請求項 13】

チタンまたはバナジウムゼオライトがチタンシリカライトである、請求項 12 に記載のエポキシド製造用触媒。

【請求項 14】

貴金属がパラジウム、白金および金からなる群から選択される、請求項 12 又は 13 に記載のエポキシド製造用触媒。

【請求項 15】

担体が、カーボン、チタニア、ジルコニア、ニオブ、シリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化タングステン、チタニア - シリカ、ジルコニア - シリカ、ニオブ - シリカ、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 12 から 14 のいずれか 1 項に記載のエポキシド製造用触媒。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、触媒系、ならびに水素、酸素およびオレフィンからのエポキシドの製造におけるその使用に関する。

【0002】

(発明の背景)

40

エポキシドの多くの異なる製造方法が開発されてきた。通常、エポキシドは触媒の存在下でオレフィンと酸化剤の反応によって生成される。エチレンオキシドは、銀触媒上でエチレンと酸素の反応によって工業的に製造される。プロピレンオキシドは、プロピレンと、エチルベンゼンヒドロペルオキシドまたは tert - ブチルヒドロペルオキシドのような有機ヒドロペルオキシド酸化剤との反応によって工業的に製造される。この方法は、可溶化されたモリブデン触媒 (米国特許第 3351635 号を参照)、または、チタニア - オン - シリカ不均一触媒 (米国特許第 4367342 号を参照) の存在下で実施される。

【0003】

酸素およびアルキルヒドロペルオキシド以外に、過酸化水素もまたエポキシドの生成に有用な酸化剤である。例えば、米国特許第 4833260 号、米国特許第 4859785

50

号、および米国特許第4937216号は、チタンシリケート触媒の存在下における、過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化を開示する。

【0004】

多くの現在の研究は、酸素および水素によるオレフィンの直接エポキシ化において行われている。この方法では、酸素および水素が *in situ* において反応して酸化剤を生成すると考えられている。直接エポキシ化法に使用される多くの異なる触媒が提案されてきた。通常、この触媒は貴金属およびチタンシリケートを含む。例えば、特開平4-352771は、結晶性チタンシリケート上にパラジウムのようなV I I I族金属を含む触媒を用いる、プロピレン、酸素および水素からのプロピレンオキシドの生成を開示する。V I I I族金属は、過酸化水素 *in situ* 酸化剤を生成するように、酸素と水素の反応を促進すると考えられる。米国特許第6498259号は、チタンゼオライトと担持されたパラジウム錯体との触媒混合物を記載し、この場合、パラジウムは、カーボン、シリカ、シリカ-アルミナ、チタニア、ジルコニアおよびニオブに担持される。他の直接エポキシ化触媒の例には、チタンシリケートに担持された金が含まれる（P C T国際出願W O 98/00413を参照）。

10

【0005】

前記直接エポキシ化触媒の1つの不都合な点は、それらがエポキシ生成物の開環によって生成するグリコールもしくはグリコールエーテルのような非選択的副生成物、またはオレフィンの水素化によって生成するアルカン副生成物を生成する傾向があるということである。米国特許第6008388号は、オレフィンの直接エポキシ化法での選択性が、反応混合物への水酸化アンモニウムのような窒素化合物の添加によって向上することを教示する。米国特許第6399794号は、開環による副生成物の生成を減らすための炭酸水素アンモニウム修飾剤の使用を教示する。米国特許第6005123号は、プロパンの生成を減少させるための、トリフェニルホスフィンもしくはベンゾチオフェンのようなリン、硫黄、セレンまたはヒ素修飾剤の使用を教示する。米国特許第7026492号は、一酸化炭素、メチルアセチレン、および/またはプロパジエン修飾剤の存在により、アルカン副生成物が有意に減少することを教示する。さらに、同時係属の米国特許出願第11/489086号は、鉛で修飾されたパラジウム含有チタンまたはバナジウムゼオライトの使用が、アルカン副生成物の生成を減少させることを開示する。

20

【0006】

どのような化学的プロセスでもそうであるように、エポキシ化の方法および触媒の一層のさらなる改善を達成することが望ましい。本発明者等は、新しい触媒、およびオレフィンのエポキシ化におけるその使用を見出した。

30

【0007】

(発明の概要)

本発明は、チタンまたはバナジウムゼオライトと、貴金属、ビスマスおよび担体を含む担持触媒とを含む触媒混合物である。この触媒混合物は、オレフィンのエポキシ化反応に有用である。こうして、本発明は、この触媒混合物の存在下で、オレフィン、水素および酸素を反応させることを含む、オレフィンのエポキシ化法を含む。驚くべきことに、この方法により、オレフィンの水素化によって生成するアルカン副生成物が有意に減少する。

40

【0008】

(発明の詳細な説明)

本発明の触媒混合物は、(1)チタンまたはバナジウムゼオライト、および(2)担持触媒を含む。チタンまたはバナジウムゼオライトは、モレキュラーシーブの格子骨格におけるケイ素原子の一部が、チタンまたはバナジウム原子に置換された種類のゼオライト物質を含む。このような物質およびそれらの製造は、当業者によく知られている。例えば、米国特許第4410501号および米国特許第4666692号を参照されたい。

【0009】

適切なチタンまたはバナジウムゼオライトは、骨格に置換されたチタンまたはバナジウム原子を有する多孔質モレキュラーシーブ構造を有する結晶性材料である。用いられるチ

50

タンまたはバナジウムゼオライトの選択は、エポキシ化されるオレフィンのサイズおよび形状を含めて、多くの数の要因に依存するであろう。例えば、オレフィンが、エチレン、プロピレンまたは1-ブテンのような低級脂肪族オレフィンである場合、チタンシリカライトのような比較的小さい細孔のチタンまたはバナジウムゼオライトを用いることが好ましい。オレフィンがプロピレンである場合、TS-1チタンシリカライトの使用が特に有利である。シクロヘキセンのような嵩高いオレフィンでは、ゼオライトベータと同形の構造を有するゼオライトのような大きな細孔のチタンまたはバナジウムゼオライトが好ましいゼオライトであり得る。

【0010】

特に好ましいチタンまたはバナジウムゼオライトには、チタンシリカライトと一般に呼ばれる種類のモレキュラーシーブ、特に、「TS-1」(ZSM-5アルミノシリケートゼオライトのそれに類似のMFIトポロジーを有する)、「TS-2」(ZSM-11アルミノシリケートゼオライトのそれに類似のMELトポロジーを有する)、「TS-3」(ベルギー特許第1001038号に記載されている)およびTi-MWW(MWWアルミノシリケートゼオライトのそれに類似のMELトポロジーを有する)が含まれる。ゼオライトベータ、モルデナイト、ZSM-48、ZSM-12、SBA-15、TUD、HMSおよびMCM-41に同形の骨格構造を有するチタン含有モレキュラーシーブもまた使用に適する。好ましくは、チタンゼオライトは格子骨格に、チタン、ケイ素および酸素以外の元素を含まないが、少量のホウ素、鉄、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、銅などが存在していてもよい。

【0011】

好ましいチタンゼオライトは、通常、次の経験式、 $xTiO_2(1-x)SiO_2$ に対応する組成を有し、ここで、 x は0.0001と0.5000の間である。より好ましくは、 x の値は0.01から0.125である。ゼオライトの格子骨格におけるSi:Tiのモル比は、有利には9.5:1から99:1である(最も好ましくは、9.5:1から60:1)。比較的チタンリッチのゼオライトの使用もまた望ましいことであり得る。

【0012】

本発明の触媒混合物はまた、貴金属、ピスマスおよび担体を含む担持触媒も含む。担体は、好ましくは多孔質材料である。担体は当技術分野においてよく知られている。例えば、担体は、無機酸化物、クレー、カーボンおよび有機ポリマー樹脂であり得る。好ましい無機酸化物には、2、3、4、5、6、13または14族の元素の酸化物が含まれる。特に好ましい無機酸化物担体には、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化タングステン、アモルファスチタニア-シリカ、アモルファスジルコニア-シリカ、アモルファスニオブ-シリカなどが含まれる。この担体はゼオライトであり得るが、チタンまたはバナジウムゼオライトではない。好ましい有機ポリマー樹脂には、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、架橋ポリエチレンイミンおよびポリベンゾイミダゾール(polybenzimidazole)が含まれる。適切な担体にはまた、無機酸化物担体にグラフトされた有機ポリマー樹脂、例えば、ポリエチレンイミン-シリカも含まれる。好ましい担体には、また、カーボンも含まれる。特に好ましい担体には、カーボン、シリカ、シリカ-アルミナ、ジルコニア、ニオブ-シリカおよびチタニア(特に、アナターゼ二酸化チタン)が含まれる。

【0013】

好ましくは、担体は、約1から約700 m^2/g 、最も好ましくは約10から約500 m^2/g の範囲の表面積を有する。好ましくは、担体の細孔容積は、約0.1から約4.0 mL/g 、より好ましくは約0.5から約3.5 mL/g 、最も好ましくは約0.8から約3.0 mL/g の範囲にある。好ましくは、担体の平均粒径は、約0.1 μm から約0.5 μm 、より好ましくは約1 μm から約0.25 μm 、最も好ましくは約10 μm から約1/16 μm の範囲にある。好ましい粒径は使用される反応器のタイプに応じて決まり、例えば、固定床の反応では比較的大きな粒径が好ましい。平均細孔直径は、通

10

20

30

40

50

常、約10から約1000、好ましくは約20から約500、最も好ましくは約50から約350の範囲にある。

【0014】

担持触媒はまた、貴金属およびビスマスを含む。単独または組合せのいずれかで、任意の貴金属（すなわち、金、銀、白金、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム）が用いられ得るが、パラジウム、白金、金、パラジウム/白金、またはパラジウム/金の組合せが特に望ましい。パラジウムが最も好ましい。

【0015】

担持触媒中に存在する貴金属の量は、通常0.01から10重量パーセント、好ましくは0.01から4重量パーセントの範囲であろう。担持触媒における貴金属の供給源として用いられる貴金属化合物または錯体の選択に関して、如何なる特別な制約もない。例えば、適切な化合物には、貴金属の硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物（例えば、塩化物、臭化物）、カルボン酸塩（例えば、酢酸塩）、酸化物およびアミン錯体が含まれる。

10

【0016】

同様に、貴金属の酸化状態は決定的に重要であるとは見なされない。貴金属は0から+4のどこかの酸化状態に、またはこのような酸化状態の任意の組合せにあり得る。所望の酸化状態または酸化状態の組合せを実現するために、貴金属化合物は担持触媒に導入された後、完全にまたは部分的に予備還元され得る。しかし、満足のゆく触媒性能は如何なる予備還元もなしに達成され得る。

【0017】

20

本発明の担持触媒はまた、ビスマスも含む。担持触媒中に存在するビスマスの通常量は、約0.001から5重量パーセント、好ましくは0.01から2重量パーセントの範囲にあるであろう。好ましくは、触媒中の貴金属とビスマスの重量比は、0.1から10の範囲にある。担持触媒におけるビスマスの供給源として用いられるビスマス化合物の選択は決定的に重要ではなく、適切な化合物には、ビスマスカルボン酸塩（例えば、酢酸塩、クエン酸塩）、ハロゲン化物（例えば、塩化物、臭化物、ヨウ化物）、オキシハロゲン化物（例えば、オキシ塩化物）、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、酸化物および硫化物が含まれる。ビスマスは貴金属の添加の前、その間、またはその後で担体に添加され得る。

【0018】

貴金属およびビスマスを担持触媒に組み入れるためにはどのような適切な方法が用いられてもよい。例えば、貴金属およびビスマスは、含浸、イオン交換または初期湿潤（incipient wetness）の方法によって担体に担持され得る。例えば、貴金属は、例えばパラジウムテトラアンミンクロリドを用いて、含浸によって、またはイオン交換によってゼオライトまたは担体に担持され得る。貴金属およびビスマスを担体に添加する順序は決定的に重要とは見なされない。しかし、ビスマス化合物を貴金属の導入と同時に添加することが好ましい。

30

【0019】

貴金属およびビスマスを組み入れた後、担持触媒は回収される。適切な担持触媒の回収方法には、濾過および洗浄、回転蒸発などが含まれる。担持触媒は通常、エポキシ化に使用される前に乾燥される。乾燥温度は、好ましくは、約50から約200である。担持触媒はバインダーなどをさらに含んでもよく、エポキシ化に使用される前に所望の任意の形態に成型、噴霧乾燥、成形または押出され得る。

40

【0020】

担持触媒の生成の後、担持触媒は、窒素、ヘリウム、真空、水素、酸素、空気などのガス中で、任意選択で熱処理されてもよい。熱処理温度は、通常、約20から約800である。約200から700の温度で酸素含有ガスの存在下で担持触媒を熱処理すること、および、20から600の温度で水素含有ガスの存在下において担持触媒を任意選択で還元することが好ましい。

【0021】

本発明のエポキシ化法では、チタンまたはバナジウムゼオライト、および担持触媒が、

50

粉末の混合物として、またはペレットの混合物として使用され得る。さらに、チタンまたはバナジウムゼオライトと担持触媒とは、また、エポキシ化に使用される前に一緒にペレット化または押出されてもよい。一緒にペレット化または押出される場合、触媒混合物はバインダーまたはその類似物をさらに含んでもよく、エポキシ化に使用される前に任意の所望の形態に成型、噴霧乾燥、成形または押出され得る。チタンまたはバナジウムゼオライト：担持触媒の重量比は、特に決定的に重要というわけではない。しかし、0.01～100のチタンまたはバナジウムゼオライト：担持触媒の比（チタンまたはバナジウムゼオライトのグラム数/担持触媒のグラム数）が好ましく、1から20の比がより好ましく、5から15の比が最も好ましい。

【0022】

本発明のエポキシ化法は、前記触媒混合物の存在下において、オレフィン、酸素および水素を接触させることを含む。適切なオレフィンには、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合、および通常2から60個の炭素原子を有する任意のオレフィンが含まれる。好ましくは、オレフィンには2から30個の炭素原子の非環状アルケンであり、本発明の方法は、 $C_2 \sim C_6$ オレフィンのエポキシ化に特に適している。例えば、ジエンまたはトリエンにおけるように、1つをこえる二重結合が存在してもよい。オレフィンには、炭化水素（すなわち、炭素および水素原子のみを含む）であっても、あるいは、ハロゲン、カルボキシル、ヒドロキシル、エーテル、カルボニル、シアノ、またはニトロ基などのような官能基を含んでもよい。本発明の方法は、プロピレンをプロピレンオキシドに変換するのに特に有用である。

【0023】

酸素および水素もまた、エポキシ化法に必要である。酸素および水素のどのような供給源も適切であるが、分子状酸素および分子状水素が好ましい。

【0024】

本発明によるエポキシ化は、所望のオレフィンのエポキシ化を達成するのに有効な温度で、好ましくは0～250、より好ましくは20～100の範囲の温度で実施される。水素と酸素のモル比は、通常、 $H_2 : O_2 = 1 : 10$ から5：1の範囲で変えることができ、1：5から2：1で特に有利である。酸素とオレフィンのモル比は、通常、2：1から1：20であり、好ましくは1：1から1：10である。キャリアガスもまた、エポキシ化法において使用され得る。キャリアガスとして、所望の任意の不活性ガスが使用できる。この場合、オレフィンとキャリアガスのモル比は、通常、100：1から1：10、特に20：1から1：10の範囲にある。

【0025】

不活性ガスキャリアとして、窒素および二酸化炭素に加えて、ヘリウム、ネオンおよびアルゴンのような希ガスが適切である。1～8個、特に1～6個、好ましくは1～4個の炭素原子を有する飽和炭化水素、例えば、メタン、エタン、プロパンおよびn-ブタンもまた適切である。窒素および飽和 $C_1 \sim C_4$ 炭化水素は、好ましい不活性キャリアガスである。列挙された不活性キャリアガスの混合物もまた使用できる。

【0026】

具体的には、プロピレンのエポキシ化において、プロパンが適度に過剰のキャリアガスの存在下で、プロピレン、プロパン、水素、および酸素の混合物の爆発限界が安全に回避され、こうして、爆発性混合物が反応器内に、またはフィードおよび排出ライン内に全く生成し得ないような仕方で、供給され得る。

【0027】

用いられる触媒の量は、チタンゼオライトに含まれるチタンと、単位時間に供給されるオレフィンとのモル比に基づいて決めることができる。通常、チタン/(1時間当たりのオレフィンのモルフィード量)の比を、0.0001から0.1とするのに十分な触媒が存在する。

【0028】

反応するオレフィンに応じて、本発明によるエポキシ化は、液相、気相において、また

10

20

30

40

50

は超臨界相において実施され得る。液体の反応媒体が用いられる場合、触媒混合物は、好ましくは懸濁または固定床の状態にある。プロセスは、連続流、セミバッチ、またはバッチ式の操作を用いて実施され得る。

【0029】

エポキシ化が、液体（または超臨界もしくは亜臨界）相において実施される場合、1種または複数の溶媒の存在下において、1～100バールの圧力で行われると有利である。適切な溶媒には、これらに限らないが、アルコール、エーテル、エステル、およびケトンのような含酸素炭化水素、トルエンおよびヘキサンのような芳香族および脂肪族炭化水素、アセトニトリルのようなニトリル、液体CO₂（超臨界または亜臨界状態において）、ならびに水を含めて、反応条件下で液体である任意の化学品が含まれる。好ましい溶媒には、水、液体CO₂、およびアルコール、エーテル、エステル、ケトンなどのような含酸素炭化水素が含まれる。好ましい含酸素溶媒には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、およびtert-ブタノール、またはこれらの混合物のような低級脂肪族C₁～C₄アルコール、ならびに水が含まれる。フッ素化アルコールは使用できる。挙げられたアルコールと水との混合物を用いることが特に好ましい。

10

【0030】

エポキシ化が液体（または超臨界）相において実施される場合、緩衝剤を用いると有利である。緩衝剤は通常、緩衝液を生成するために溶媒に添加されるであろう。緩衝液は、エポキシ化の間のグリコールまたはグリコールエーテルの生成を抑制するために、反応において用いられる。緩衝剤は当技術分野においてよく知られている。

20

【0031】

本発明において有用な緩衝剤にはオキシ酸の任意の適切な塩が含まれ、混合物中におけるそれらの特質および比率は、それらの溶液のpHが、3から10、好ましくは4から9、より好ましくは5から7の範囲にあり得るようなものである。オキシ酸の適切な塩は、陰イオンおよび陽イオンを含む。塩の陰イオン部分には、リン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、カルボン酸イオン（例えば、酢酸イオン、フタル酸イオンなど）、クエン酸イオン、ホウ酸イオン、水酸化物イオン、ケイ酸イオン、アルミノケイ酸イオンなどのような陰イオンが含まれ得る。塩の陽イオン部分には、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えば、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンなど）、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンなどのような陽イオンが含まれ得る。陽イオンの例には、NH₄、NBu₄、NMe₄、Li、Na、K、Cs、MgおよびCaの陽イオンが含まれる。より好ましい緩衝剤には、アルカリ金属リン酸塩およびリン酸アンモニウム緩衝剤が含まれる。好ましくは、緩衝剤は1種を超える適切な塩の組合せを含み得る。通常、溶媒中の緩衝剤の濃度は、約0.0001Mから約1M、好ましくは、約0.001Mから約0.3Mである。本発明において有用な緩衝剤には、また、反応系へのアンモニアガスの添加も含まれ得る。

30

【0032】

以下の例は、本発明を単に例示するにすぎない。当業者は、本発明の精神および特許請求の範囲内にある多くの変形形態を認めるであろう。

【0033】

例1：Pd-Bi/TiO₂、Pd-Bi-Au/TiO₂、およびPd-Au/TiO₂
触媒の調製

触媒1A（Pd-Bi/TiO₂）：

テトラクロロパラジウム酸二ナトリウム（disodium palladium tetrachloride）水溶液（1.11g、19.7wt%のPd）を、硝酸ピスマスの溶液（0.35gのBi(NO₃)₃を、15mL、2.56Mの硝酸溶液（16.6体積%の70% HNO₃）に溶解）に添加する。次いで、このPd-Bi-Pb溶液を、噴霧乾燥したチタニア（20g、30ミクロンのサイズ、40m²/g、空气中700°Cで焼）に初期湿潤によって添加する。固体をマッフル炉中、110°Cまで10/minで4時間、次いで、300°Cまで2/minで4時間、加熱することによって、空

40

50

気中にか焼する。次に、これらのか焼した固体を、炭酸水素ナトリウム水溶液（40 mL、0.9 gのNaHCO₃を含む）により2回、その後、脱イオン水（40 mL、5回）によって洗う。洗った固体を50℃で16時間真空乾燥（20 torr）し、次いで、マッフル炉中、110℃まで10 /minで4時間、次いで、600℃まで2 /minで4時間、加熱することによってか焼する。次に、固体を石英管に移し、100℃で1時間、窒素中4 vol %の水素気流により処理し（100 cc/hr）、その後、100℃から30℃まで冷却する間に30分間窒素により処理して、触媒1Aを製造する。触媒1Aは、0.94 wt %のPd、0.64 wt %のBi、58 wt %のTiおよび100 ppm未満のNaを含む。

【0034】

触媒1B（Pd-Bi-Au/TiO₂）：

テトラクロロパラジウム酸二ナトリウム水溶液（1.33 g、19.7 wt %のPd）およびテトラクロロ金酸ナトリウム水溶液（0.83 g、19.8 wt %のAu）を、硝酸ピスマスの溶液（0.81 gのBi(NO₃)₃を、18 mL、2.56 Mの硝酸溶液（16.6 体積 %の70 % HNO₃）に溶解）に添加する。次いで、このPd-Bi-Au溶液を、噴霧乾燥したチタニア（25 g、30ミクロンのサイズ、40 m²/g、空気中700℃でか焼）に初期湿潤によって添加する。固体をマッフル炉中、110℃まで10 /minで4時間、次いで、300℃まで2 /minで4時間、加熱することによって、空気中にか焼する。次に、これらのか焼した固体を、炭酸水素ナトリウム水溶液（50 mL、1.13 gのNaHCO₃を含む）により2回、その後、脱イオン水（40 mL、5回）によって洗う。洗った固体を50℃で16時間真空乾燥（20 torr）し、次いで、マッフル炉中、110℃まで10 /minで4時間、次いで、600℃まで2 /minで4時間、加熱することによってか焼する。次に、固体を石英管に移し、100℃で1時間、窒素中4 vol %の水素気流により処理し（100 cc/hr）、その後、100℃から30℃まで冷却する間に30分間窒素により処理して、触媒1Bを製造する。触媒1Bは、0.8 wt %のPd、0.6 wt %のAu、0.64 wt %のBi、および58 wt %のTiを含む。

【0035】

比較触媒1C（Pd-Au/TiO₂）：

テトラクロロ金酸ナトリウム水溶液（16.54 g、19.95 wt %のAu）およびテトラクロロパラジウム酸二ナトリウム（disodium tetrachloropalladate）水溶液（27.86 g、19.74 wt %のPd）を、丸底フラスコ中渦流攪拌しながら1.2 Lの脱イオン水に添加する。この溶液に、炭酸水素ナトリウム（12.5 g）を粉末として加え、その後、噴霧乾燥したTiO₂（500 g、35ミクロンの平均サイズ、43 m²/g、空気中700℃でか焼）を加える。スラリーのpHを炭酸水素ナトリウム（約100 gが必要である）の固体を分けて加えることによって7.3に調節し、45度の角度でフラスコを23℃で18時間、25 rpmで回転させることによって、反応スラリーを攪拌する。次いで、固体を濾過し、脱イオン水（1.2 L）により1回洗い、マッフル炉中110℃まで10 /minで4時間、次に、300℃まで2 /minで4時間、加熱することによって空気中にか焼する。次いで、これらのか焼した固体を脱イオン水（1.2 L）により8回洗う。洗った固体をマッフル炉中、110℃まで10 /minで4時間、次に、600℃まで2 /minで4時間、加熱することによってか焼する。次に、固体を石英管に移し、100℃で1時間、窒素中4 vol %の水素気流により処理し（100 cc/hr）、その後、100℃から30℃まで冷却する間に30分間窒素により処理して、比較触媒1Bを製造する。比較触媒1Bは、1 wt %のPd、0.6 wt %のAu、58 wt %のTiおよび20 ppm未満のClを含む。

【0036】

例2：エポキシ化反応

300 ccのステンレス鋼反応器に、担持貴金属触媒（0.07 gの1A、1Bまたは

10

20

30

40

50

1C)、TS-1粉末(0.63g)、メタノール(~100g)および緩衝液(13gの0.1Mリン酸アンモニウム水溶液、pH=6)を投入する。次いで、2:1のO₂:H₂の比を用いる運転では、2%の水素、4%の酸素、5%のプロピレン、0.5%のメタン、および残りの窒素(体積%)からなるフィードにより、あるいは、1:1のO₂:H₂の比を用いる運転では、4%の水素、4%の酸素、5%のプロピレン、0.5%のメタン、および残りの窒素(体積%)からなるフィードにより、反応器を300psigまで充填する。反応器内の圧力は、反応器を1600cc/min(23、1気圧で測定)で連続的に流れるフィードガスにより、背圧調節器を通じて300psigに保つ。運転中、反応器における一定の溶媒レベルを維持するために、酸素、窒素およびプロピレンのフィードは、反応器に先立って1.5リットルのメタノールを含む2リットルのステンレス鋼容器(飽和器)を通過させる。反応器は1500rpmで攪拌する。反応混合物を60に加熱し、気体流出物をオンラインGCによって1時間毎に分析し、液体は18時間の運転終了時にオフラインGCによって分析する。プロピレンの水素化によって生成するプロパンに加えて、プロピレンオキシドおよび等価物(「POE」)(これらは、プロピレンオキシド(「PO」)、プロピレングリコール(「PG」)およびプロピレングリコールメチルエーテル類(PMs)を含む)が反応の間に生成する。

10

【0037】

エポキシ化の結果(表1参照)により、TS-1と、Pd-Bi/TiO₂またはPd-Au-Bi/TiO₂のいずれかを含む混合触媒が、TS-1とPd-Au/TiO₂との混合物に比べて、プロパン生成の減少の結果であるプロピレン選択性において有意な増加を示すことが示される。

20

【0038】

【表1】

表1:エポキシ化の結果

触媒	O ₂ :H ₂ の比	触媒の生産性 ¹	プロピレン選択性(%) ²
1A	2	0.45	89
1C*	2	0.39	81
1A	1	0.41	86
1B	1	0.62	79
1C*	1	0.7	68

30

¹ 生産性=生成したPOE(グラム)/触媒(グラム)、1時間当たり

² プロピレン選択性=100-(プロパンのモル数/(POEのモル数+プロパンのモル数))×100

* 比較例

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	
		B 0 1 J 29/89	Z
		B 0 1 J 29/076	Z
		B 0 1 J 23/64	1 0 1 Z
		B 0 1 J 23/44	Z

(72)発明者 グレイ、 ロジャー エイ.
 アメリカ合衆国 1 9 3 8 2 ペンシルバニア州 ウェスト チェスター ピードモンド ロード
 1 1 1

審査官 早川 裕之

(56)参考文献 特開平06 - 343864 (JP, A)
 特開2005 - 000781 (JP, A)
 特開2004 - 000939 (JP, A)
 特開2003 - 073369 (JP, A)
 特開2002 - 371074 (JP, A)
 国際公開第2007 / 106205 (WO, A1)
 国際公開第2006 / 130295 (WO, A1)
 国際公開第2005 / 077531 (WO, A1)
 国際公開第2007 / 018684 (WO, A1)
 J. Mol. Catal. A, 2005年, 242, 195 - 217

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 D 3 0 1 / 0 6
 B 0 1 J 2 3 / 4 4 ~ 6 4 4
 B 0 1 J 2 9 / 0 7 6 ~ 8 9
 C 0 7 D 3 0 3 / 0 4
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
 J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)