

(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2014-512949

(P2014-512949A)

(43) 公表日 平成26年5月29日 (2014.5.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 J 27/047 (2006.01)</b>	B O 1 J 27/047 Z	4 C O 4 8
<b>B O 1 J 35/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 35/02 3 O 1 Z	4 G 1 6 9
<b>B O 1 J 37/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/02 3 O 1 A	4 H O 3 9
<b>C O 7 D 301/10 (2006.01)</b>	C O 7 D 301/10	
<b>C O 7 D 303/04 (2006.01)</b>	C O 7 D 303/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-504438 (P2014-504438)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成24年4月13日 (2012.4.13)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成25年12月9日 (2013.12.9)		A
(86) 国際出願番号	PCT/IB2012/051833		B A S F S E
(87) 国際公開番号	W02012/140613		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成24年10月18日 (2012.10.18)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	11162381.5	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成23年4月14日 (2011.4.14)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ローゼンダール, トビアス
			ドイツ、68259 マンハイム、エルンスト トローム シュトラーセ 49
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンをエチレンオキシドに酸化するための触媒の製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、少なくともアルミナ支持体上に担持された銀とレニウムを含むエチレンオキシドの製造用の触媒成形体であって、該アルミナ支持体が中空円筒の形状を持ち、該触媒成形体のレニウム含量  $C_R$  (質量 ppm) と中空円筒の壁厚  $d_W$  (mm) の比が、 $120 \leq C_R / d_W \leq 200$  の範囲である触媒成形体に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくともアルミナ支持体上に担持された銀とレニウムを含む、エチレンオキシドの製造用の触媒成形体であって、

該アルミナ支持体が中空円筒の形状を持ち、該触媒成形体のレニウム含量  $C_R$  (質量 ppm) と中空円筒の壁厚  $d_W$  (mm) の比が、 $120 < C_R / d_W < 200$  の範囲である触媒成形体。

## 【請求項 2】

上記中空円筒の長さ  $L$  が  $5 \sim 10$  mm の範囲であり、外径  $d_A$  が  $5 \sim 10$  mm の範囲で、壁厚  $d_W$  (mm) に対する外径  $d_A$  (mm) の比が  $2.5 \sim 4.5$  である請求項 1 に記載の触媒成形体。

10

## 【請求項 3】

上記中空円筒の長さ  $L$  が  $6 \sim 9.5$  mm の範囲である請求項 2 に記載の触媒成形体。

## 【請求項 4】

上記触媒成形体が、銀を成型触媒体の総質量に対して元素として計算して  $5 \sim 30$  質量 % の量で含む請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の触媒成形体。

## 【請求項 5】

上記アルミナ支持体、好ましくは - アルミナ支持体が二峰性気孔分布をとる請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の触媒成形体。

## 【請求項 6】

上記アルミナ支持体の BET 表面積が  $0.7 \sim 1.2$  m<sup>2</sup> / g の範囲である請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の触媒成形体。

20

## 【請求項 7】

上記触媒が、I A 族、V I B 族、V I I B 族、及び V I A 族の元素からなる群から選ばれる、好ましくはタングステン、セシウム、リチウム、及び硫黄からなる群から選ばれる少なくとも一種の促進剤を含む請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の触媒成形体。

## 【請求項 8】

上記触媒成形体が、タングステンを成型触媒体の総質量に対して元素として計算して  $5$  質量 ppm ～  $500$  質量 ppm の範囲の量で含み、セシウムを  $100$  質量 ppm ～  $800$  質量 ppm の範囲の量で、リチウムを  $10$  質量 ppm ～  $500$  質量 ppm の範囲の量で、硫黄を  $0 \sim 50$  質量 ppm の範囲の量で含む請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の触媒成形体。

30

## 【請求項 9】

アルミナ支持体上に担持された銀とレニウムを含む触媒成形体の製造方法であり、  
(a) 中空円筒の形状を持つ、アルミナ支持体を提供し、  
(b) 銀とレニウムを該アルミナ支持体に塗布することからなり、レニウムが、元素として計算した  $C_R$  (質量 ppm) と中空円筒の壁厚  $d_W$  (mm) の比が  $120 < C_R / d_W < 200$  の範囲の量でアルミナ支持体に塗布される方法。

## 【請求項 10】

さらに、(c) (b) で得られるアルミナ支持体を焼成することからなる請求項 9 に記載の方法。

40

## 【請求項 11】

(b) で銀が、成型触媒体の総質量に対して元素として計算して  $5 \sim 30$  質量 % の量で塗布される請求項 9 または 10 に記載の方法。

## 【請求項 12】

請求項 9 ～ 11 のいずれか一項により得られるまたは得られた触媒成形体。

## 【請求項 13】

請求項 1 ～ 8 または 12 のいずれか一項の触媒成形体の存在下で酸素により酸素存在下でのエチレンの気相酸化によりエチレンオキシドを製造する方法。

## 【請求項 14】

50

請求項 1 ~ 8 または 12 のいずれか一項の触媒成形体の、酸素でのエチレンの気相酸化によりエチレンオキシドを製造するための触媒としての利用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくともアルミナ支持体上に担持された銀とレニウムを含むエチレンオキシドの製造用の触媒成形体であって、該アルミナ支持体が中空円筒状の形状を持ち、該触媒成形体のレニウム含量  $C_R$  (質量 ppm) と中空円筒の壁厚  $d_W$  (mm) の比が、 $120 < C_R / d_W < 200$  の範囲である触媒成形体に関する。本発明はまた、この成形体の製造方法とこの成形体のエチレンをエチレンオキシドに変換するための触媒としての利用に関する。

10

【背景技術】

【0002】

エチレンオキシドは重要な基礎化学品であり、多くは工業的に、銀含有触媒の存在下での酸素によるエチレンの直接酸化により製造されている。担持アルミナ触媒、即ち適当な方法でアルミナ支持体上に触媒活性をもつ金属銀を担持させたものが通常使用される。アルミナ支持体材料として、基本的にはいろいろな多孔体を使用でき、例えば活性炭やチタニア、ジルコニア、シリカ、アルミナまたはセラミック調合物、またはこれらの材料の混合物を使用することができる。特に好ましいアルミナ支持体は、 $\gamma$ -アルミナ系のものである。エチレンの直接酸化の例として、DE - A - 2300512 と DE - A - 2521906、EP - A - 0014457、DE - A - 2454972、EP - A - 0172565、EP - A - 0357293、EP - A - 0266015、EP - A - 0011356、EP - A - 0085237、DE - C2 - 2560684 または DE - A - 2753359 があげられる。

20

【0003】

エチレンのエチレンオキシドへの酸化における触媒の活性及び / 又は選択性を上げるために、このアルミナ支持体に、活性物質の銀に加えて促進剤も塗布される。例えばアルカリ金属及び / 又はアルカリ土類金属化合物やタングステン、モリブデンまたはレニウムがあげられ、レニウムが特に好ましい促進剤である。本発明の目的では、「選択性」は、このプロセスで使用されるエチレンで、この酸化によりエチレンオキシドに変換されるもの比率 (%) である。触媒活性については、他の反応条件が一定の場合、触媒活性が高いほど、反応器出口である特定のエチレンオキシド濃度を達成するのに必要な温度が低くなる。

30

【0004】

このような触媒の活性及び / 又は選択性に影響を与えるために、文献中にいろいろな手段が先行技術の開示されている。

【0005】

US 2004 / 0260103 A1 には、触媒の形状を変化させて触媒活性に影響を与えることが記述されている。この点で、中空円筒状の触媒でその外径と壁厚の比が  $0.3 \sim 2$  mm の範囲にあるもの好ましいとされ、壁厚が、従来使用されている中空円筒の場合より大きくとられている。壁厚を増加させる際にレニウム濃度を増加させることは、記載されていない。

40

【0006】

EP 1613428 B1 には、レニウムを触媒の総質量に対して  $1.5 \text{ mmol} / \text{kg}$  以下の量で含み、支持体の BET 表面積に対して  $0.0015 \text{ mmol} / \text{m}^2$  以下の量で含む触媒の存在下でエチレンをエチレンオキシドに変換する方法が記載されている。レニウム含量が少ない結果としてのエポキシ化反応初期の低選択性は、エポキシ化反応の間に段階的に温度を上げることで補うことができる。EP 1613428 B1 によると、ここに記載の触媒が、レニウム含量の高いものと比べて長寿命であると考えられている。

【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】DE - A - 2 3 0 0 5 1 2

【特許文献2】DE - A - 2 5 2 1 9 0 6

【特許文献3】EP - A - 0 0 1 4 4 5 7

【特許文献4】DE - A - 2 4 5 4 9 7 2

【特許文献5】EP - A - 0 1 7 2 5 6 5

【特許文献6】EP - A - 0 3 5 7 2 9 3

【特許文献7】EP - A - 0 2 6 6 0 1 5

【特許文献8】EP - A - 0 0 1 1 3 5 6

10

【特許文献9】EP - A - 0 0 8 5 2 3 7

【特許文献10】DE - C 2 - 2 5 6 0 6 8 4

【特許文献11】DE - A - 2 7 5 3 3 5 9

【特許文献12】US 2 0 0 4 / 0 2 6 0 1 0 3 A 1

【特許文献13】EP 1 6 1 3 4 2 8 B 1

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明の目的は、エチレンをエチレンオキシドに酸化するためのより優れた触媒を提供することである。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

驚くべきことに、少なくとも銀とレニウムが中空円筒の形状を持つアルミナ支持体に担持されとあり、レニウム含量  $C_R$  (質量 ppm) と中空円筒の壁厚  $d_w$  (mm) の比が  $120 < C_R / d_w < 200$  の範囲にある触媒成形体が、エチレンのエチレンオキシドへの変換において優れた選択性及び / 又は活性を示すことが明らかとなった。驚くべきことに、このように、触媒形状の変更により、他の組成は一定でもレニウム濃度が変化し (壁厚が大きいほど濃度が高い)、エチレンのエチレンオキシドへの酸化において特に優れた触媒性能を持つ触媒を得ることができた。

30

## 【0010】

したがって、本発明はまた、少なくともアルミナ支持体上に担持された銀とレニウムを含むエチレンオキシドの製造用の触媒成形体であって、該アルミナ支持体が中空円筒状の形状を持ち、該触媒成形体のレニウム含量  $C_R$  (質量 ppm) と中空円筒の壁厚  $d_w$  (mm) の比が、 $120 < C_R / d_w < 200$  の範囲である触媒成形体を提供する。

## 【0011】

本発明はまた、触媒成形体お製造方法とこの方法により製造可能なあるいは製造された触媒成形体であって、

その方法が、

(a) 中空円筒の形状を持つ、アルミナ支持体を提供し、

(b) 該アルミナ支持体に銀とレニウムを塗布する (なお、レニウムは、元素として計算して  $C_R$  (質量 ppm) と中空円筒の壁厚  $d_w$  (mm) の比で、 $120 < C_R / d_w < 200$  の範囲の量でアルミナ支持体に塗布される) ことからなるものを提供する。

40

## 【0012】

支持体の形状

本発明によれば、このアルミナ支持体は中空円筒状の形状をもつ。この中空円筒の正確な寸法は、一般的にはあまり重要ではない。しかしながら、これらの中空円筒は、銀粒子と必要なら他の促進剤で覆われて触媒活性をもつアルミナ支持体の外表面と内表面の大部分で反応ガスが妨げられることなく拡散できるような大きさを持つことが好ましい。

## 【0013】

特にこれらの中空円筒の長さは 5 ~ 10 mm の範囲であり、外径は 5 ~ 10 mm の範囲

50

、外径 (mm) と壁厚 (mm) の比は 2.5 ~ 4.5 の範囲である。例えば、本発明の目的に特に好ましいのは、以下の中空円筒の形状 (外径 × 長さ × 内径、いずれも単位は mm) のものである: 5 × 5 × 2、6 × 6 × 3、7 × 7 × 3、8 × 8 × 3、8 × 8.5 × 3、8 × 8.5 × 3.5、8.5 × 8 × 3.5、8.5 × 8 × 3、9 × 9 × 3、9.5 × 9 × 3、9.5 × 9 × 3.5。なお、上記の長さはそれぞれ ± 0.5 mm の範囲の許容差を含んでいる。

#### 【0014】

したがって、本発明は、上記の触媒成形体と上記の触媒成形体の製造方法と上記方法で製造されたまた製造可能な触媒成形体であって、該触媒成形体が、中空円筒状の形状を持ち、この中空円筒の長さ L が 5 ~ 10 mm の範囲であり、外径  $d_A$  が 5 ~ 10 mm の範囲、外径  $d_A$  (mm) と壁厚  $d_W$  (mm) の比が 2.5 ~ 4.5 の範囲であるものを提供する。

10

#### 【0015】

この中空円筒の長さは、好ましくは 6 mm ~ 9.5 mm の範囲であり、より好ましくは 6 mm ~ 9 mm の範囲、特に好ましくは 6 mm ~ 8.5 mm の範囲である。

#### 【0016】

この中空円筒の外径は、好ましくは 6 mm ~ 9.5 mm の範囲であり、より好ましくは 6 mm ~ 9 mm の範囲、特に好ましくは 6 mm ~ 8.5 mm の範囲である。

#### 【0017】

好ましくはこの中空円筒の長さが 6 mm ~ 9.5 mm の範囲で外径が 6 mm ~ 9.5 mm の範囲であり、より好ましくは長さが 6 mm ~ 9 mm の範囲で外径が 6 mm ~ 9 mm の範囲、特に好ましくは長さが 6 mm ~ 8.5 mm の範囲で外径が 6 mm ~ 9 mm の範囲である。

20

#### 【0018】

外径  $d_A$  (mm) と壁厚  $d_W$  (mm) の比は、好ましくは 3.0 ~ 4.0 の範囲である。

#### 【0019】

##### レニウムの量

レニウムの量  $C_R$  に関して、この触媒はレニウムを、触媒の総質量に対して元素として計算して、好ましくは 210 質量 ppm ~ 540 質量 ppm の量で含み、より好ましくは 250 質量 ppm ~ 510 質量 ppm の量、より好ましくは 280 質量 ppm ~ 480 質量 ppm の量、特に好ましくは 300 質量 ppm ~ 450 質量 ppm の量で含み、その際、 $C_R$  (質量 ppm) と中空円筒の壁厚  $d_W$  (mm) の比は、 $120 \leq C_R / d_W \leq 200$  である。

30

#### 【0020】

$C_R$  (質量 ppm) と中空円筒の壁厚  $d_W$  (mm) の比は、好ましくは  $115 \leq C_R / d_W \leq 200$  の範囲であり、より好ましくは  $130 \leq C_R / d_W \leq 195$  の範囲、特に好ましくは  $140 \leq C_R / d_W \leq 195$  の範囲である。

#### 【0021】

##### 支持体

本明細書中の「アルミナ」は、可能なすべての構造を含み、例えば - アルミナ、- アルミナまたは - アルミナを含む。ある好ましい実施形態においては、このアルミナ支持体が - アルミナ支持体である。

40

#### 【0022】

他の好ましい実施形態においては、この - アルミナの純度が、少なくとも 75 % であり、好ましくは純度が少なくとも 80 %、より好ましくは純度が少なくとも 85 %、より好ましくは純度が少なくとも 90 % である。例えば、この - アルミナの純度は少なくとも 98 % であり、少なくとも 98.5 % または少なくとも 99 % である。

#### 【0023】

「- アルミナ」は、したがって、ジルコニウムとアルカリ金属、アルカリ土類金属、

50

ケイ素、亜鉛、ガリウム、ハフニウム、ホウ素、フッ素、銅、ニッケル、マンガン、鉄、セリウム、チタン、クロム、またこれらの二つ以上の混合物からなる群から選ばれる成分を含む - アルミナを含む。

【0024】

この - アルミナは、これらの成分を適当ないずれの形で、例えば元素としてあるいは一種以上の化合物の形で含んでいてもよい。もしこの - アルミナが一種以上の成分を化合物の形で含む場合、その化合物を、例えば酸化物としてあるいは複合酸化物として含む。

【0025】

他の成分の量について、他成分の総量は、アルミナ支持体の総質量に対して、アルミニウムと酸素以外の元素の合計として計算して好ましくは25質量%未満の範囲であり、より好ましくは20質量%未満、より好ましくは15質量%未満、より好ましくは10質量%未満である。

10

【0026】

このアルミナ支持体が、例えばケイ素を含む場合、その含量は、アルミナ支持体の総質量に対して元素として計算して多くて1000質量ppmであり、好ましくは10質量ppm~8000質量ppmの範囲、より好ましくは50質量ppm~5000質量ppmの量、より好ましくは200質量ppm~2800質量ppmの量である。本発明の特に好ましい実施形態では、このアルミナ支持体が、 - アルミナ支持体であって、その - アルミナの純度が少なくとも85%であり、ケイ素含量が、アルミナ支持体の総質量に

20

【0027】

このアルミナ支持体が、例えばアルカリ金属を含む場合、その含量は、アルミナ支持体の総質量に対して元素として計算して、総量で2500質量ppm以下の範囲であり、より好ましくは総量で10質量ppm~1500質量ppm、より好ましくは総量で50質量ppm~1000質量ppmである。

【0028】

ある好ましい実施形態においては、このアルミナ支持体は、少なくとも一種のアルカリ金属を含み、特にナトリウム及び/又はカリウムを含む。

30

【0029】

したがって、本発明はまた、上記の触媒成形体と上記触媒成形体の製造方法と本方法で得られるあるいは得られた触媒成形体であって、そのアルミナ支持体が少なくとも一種のアルカリ金属を含む、特にナトリウム及び/又はカリウムを含むものを提供する。

【0030】

このアルミナ支持体がナトリウムを含む場合、その含量は、アルミナ支持体の総質量に対して元素として計算して10質量ppm~1500質量ppmの範囲であり、より好ましくは10質量ppm~800質量ppmの量、より好ましくは10質量ppm~7000質量ppmの量、より好ましくは10質量ppm~500質量ppmの量であり、上記アルカリ金属の総量は、好ましくは10質量ppm~2500質量ppmである。

40

【0031】

このアルミナ支持体がカリウムを含む場合、その含量は、アルミナ支持体の総質量に対して元素として計算して1000質量ppm以下の量であり、より好ましくは500質量ppm以下の量、より好ましくは200質量ppm以下の量、例えば10質量ppm~100質量ppmの範囲であり、上記アルカリ金属の総量は、好ましくは10質量ppm~2500質量ppmの範囲である。

【0032】

本発明のある好ましい実施形態では、このアルミナ支持体が、ナトリウムを10質量ppm~1500質量ppmの量で含み、カリウムを1000質量ppm以下の量で含む。

50

## 【0033】

他の実施様態においては、このアルミナ支持体が、少なくとも一種のアルカリ土類金属を含む。このアルミナ支持体が少なくとも一種のアルカリ土類金属を含む場合、これがさらに少なくとも一種の上記アルカリ金属を含むことが好ましい。

## 【0034】

このアルミナ支持体が少なくとも一種のアルカリ土類金属を含む場合、その含量は、アルカリ土類金属の総量として、アルミナ支持体の総質量に対して元素として計算して2500質量ppm以下の範囲であり、例えば1~2500質量ppmの範囲、より好ましくは10~1200質量ppmの量、より好ましくは100~800質量ppmの量である。本明細書中の「アルカリ土類金属の総量」は、アルミナ支持体の総質量に対して元素として計算しての、アルミナ支持体中に含まれるすべてのアルカリ土類金属の合計を意味する。

10

## 【0035】

本発明のある実施様態では、このアルミナ支持体が、カルシウムとマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を含む。このアルミナ支持体が、例えばカルシウムを含む場合、その含量は、アルミナ支持体の総質量に対して元素として計算して10質量ppm~1500質量ppmの範囲であり、より好ましくは20質量ppm~1000質量ppmの量、より好ましくは30質量ppm~700質量ppmの量である。

## 【0036】

20

このアルミナ支持体が、例えばマグネシウムを含む場合、その含量は、アルミナ支持体の総質量に対して元素として計算して、好ましくは800質量ppm以下の範囲であり、好ましくは1質量ppm~500質量ppmの量、より好ましくは1質量ppm~250質量ppmの量、より好ましくは1質量ppm~100質量ppmの量である。

## 【0037】

したがって、本発明は、上記触媒成形体と上記触媒成形体の製造方法と本方法で得られるあるいは得られた触媒成形体であって、そのアルミナ支持体がマグネシウムを、アルミナ支持体の総質量に対して元素として計算して800質量ppm以下の量で含み、カルシウムを10質量ppm~1500質量ppmの量で含むものを提供する。

## 【0038】

30

このアルミナ支持体は、特に好ましくは、アルミナ支持体の総質量に対して元素として計算して、ナトリウムを10質量ppm~1500質量ppmの量で含み、カリウムを1000質量ppm以下の量で、マグネシウムを800質量ppm以下の量で、カルシウムを10質量ppm~1500質量ppmの量で含む。

## 【0039】

本発明の目的では、このアルミナ支持体がジルコニウムを含むことが特に好ましい。このアルミナ支持体がジルコニウムを含む場合、その含量は、アルミナ支持体の総質量に対して元素として計算して1質量ppm~10000質量ppmの範囲であり、より好ましくは10質量ppm~8000質量ppmの範囲、より好ましくは50質量ppm~6000質量ppmの範囲、特に好ましくは50質量ppm~5000質量ppmの範囲である。

40

## 【0040】

本発明のアルミナ支持体が、亜鉛を成分として含むことができる。このアルミナ支持体が亜鉛を成分として含む場合、その含量は、アルミナ支持体の総質量に対して元素として計算して800質量ppm以下の量であり、好ましくは600質量ppm以下の量、より好ましくは1質量ppm~400質量ppmの範囲である。

## 【0041】

このアルミナ支持体が他の成分、例えばガリウムとハフニウム、ホウ素、フッ素、銅、ニッケル、マンガン、鉄、セリウム、チタン、クロムからなる群から選ばれる成分を含む場合、その含量は、アルミナ支持体の総質量に対して金属として計算して500質量pp

50

m以下の量である。

【0042】

本発明で用いられるアルミナ支持体のD I N - I S O 9 2 7 7で求めたB E T表面積は、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、より好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.63 \sim 1.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.65 \sim 1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、特に好ましくは $0.7 \sim 1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、例えば $0.7 \sim 1.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である。

【0043】

したがって、本発明は、上記触媒成形体と上記触媒成形体の製造方法と本方法で得られるあるいは得られた触媒成形体であって、そのアルミナ支持体の、D I N - I S O 9 2 7 7で求めたB E T表面積が $0.1 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である、より好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.63 \sim 1.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは $0.65 \sim 1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、特に好ましくは $0.7 \sim 1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあるものを提供する。

10

【0044】

また、本発明のアルミナ支持体は、直径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である気孔を持つことが好ましく、その気孔分布は単峰性であっても、多峰性、例えば二峰性であってもよい。このアルミナ支持体は、二峰性の気孔分布を持つことが好ましい。

【0045】

したがって、本発明はまた、上記触媒成と上記触媒成形体の製造方法と本方法で得られるあるいは得られた触媒成形体であって、そのアルミナ支持体が、好ましくは - アルミナ支持体が、二峰性の気孔分布を持つものを提供する。

20

【0046】

これらのアルミナ支持体の二峰性気孔分布は、より好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ と $15 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にピークを持ち、好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ と $17 \mu\text{m} \sim 90 \mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ と $20 \mu\text{m} \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ と $20 \mu\text{m} \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲にピークを持つ。気孔径は、H g ポロシメトリー (D I N 6 6 1 3 3) で決定される。

【0047】

したがって、本発明はまた、上記触媒成形体と上記触媒成形体の製造方法と本方法で得られるあるいは得られた触媒成形体であって、そのアルミナ支持体が二峰性気孔分布をもつ、好ましくは少なくとも、D I N 6 6 1 3 3によるH g ポロシメトリーで求めた気孔径が $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の気孔と気孔径が $15 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である気孔とを有する二峰性気孔分布をもつものである。これらのアルミナ支持体の、真空冷水吸収により求めた吸水率は、好ましくは $0.35 \text{ ml} / \text{g} \sim 0.65 \text{ ml} / \text{g}$ の範囲であり、好ましくは $0.42 \text{ ml} / \text{g} \sim 0.52 \text{ ml} / \text{g}$ の範囲である。

30

【0048】

一般に、このようなアルミナ支持体は、アルミナ支持体材料 (特に、アルミナ) を、少なくとも一種のバインダーまたは少なくとも一種の押出成型助剤または少なくとも一種の気孔形成剤または少なくとも一種の含水組成物またはこれらの二つ以上の混合物を加えながら混合し、次いでこの混合物を成形体に成形して製造される。

40

【0049】

適当な気孔形成剤は、例えば、セルロースやセルロース誘導体 (例えば、カルボキシメチルセルロース)、ポリオレフィン (例えば、ポリエチレンやポリプロピレン) である。これらの気孔形成剤は通常、続くアルミナ支持体の焼成によりほぼ完全に、好ましくは完全に除かれる。

【0050】

適当なバインダーは、例えば、アルミナゲルと硝酸または酢酸、セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルステアレートまたはエチルステアレート、ワックス、ポリオレフィンオキシドである。適当な押出成型助剤は

50



、例えば、EP 0 4 9 6 3 8 6 B 2、3 頁 [ 0 0 1 9 - 0 0 2 1 ] に記載されている。

【 0 0 5 1 】

上述のようにして得られる成形体を通常、必要なら成形後に乾燥させ、焼成して ( a ) のアルミナ支持体とする。焼成は、通常は 1 2 0 0 ~ 1 6 0 0 の範囲の温度で行われる。可溶性成分を除くために、焼成後にこのアルミナ支持体を洗浄することも多い。

【 0 0 5 2 】

アルミナ支持体は、例えばノルプロ社から販売されている。

【 0 0 5 3 】

銀

上記触媒成形体は、レニウムに加えて、銀をアルミナ支持体上に担持活性金属として含む。銀の量に関して、この触媒成形体は銀を、好ましくは成型触媒体の総質量に対して元素として計算して 5 ~ 3 0 質量 % の量で含む、より好ましくは 5 ~ 2 5 質量 % の量で、特に好ましくは 1 0 ~ 2 0 質量 % の量で含む。

10

【 0 0 5 4 】

したがって、本発明は、銀を成型触媒体の総質量に対して元素として計算して 5 ~ 3 0 質量 % の量で含む上記触媒成形体を提供する。

【 0 0 5 5 】

同様に、本発明は、上記触媒成形体と本方法で得られるあるいは得られた触媒成形体の製造方法であって、

( a ) 中空円筒の形状を持つ、アルミナ支持体を提供し、

20

( b ) 該アルミナ支持体に銀とレニウムを塗布する ( その際、レニウムは、 $C_R$  の質量 ppm ) と中空円筒の壁厚  $d_w$  ( mm ) の比で元素として計算して、 $120 \leq C_R / d_w \leq 200$  の範囲で支持体に塗布され、銀が、成型触媒体の総質量に対して元素として計算して 5 ~ 3 0 質量 % の量で塗布される ) ことからなる方法を提供する。

【 0 0 5 6 】

触媒成形体への銀の塗布は、少なくとも一種の銀化合物を含む少なくとも一種の混合物 G 1 に接触させることで行われることが好ましい。

【 0 0 5 7 】

G 1 と触媒支持体の接触には、この混合物を適当な方法で塗布可能ないずれの方法も一般的には適当である。この少なくとも一種の銀化合物を含む少なくとも一種の混合物 G 1 は、含浸、吹付け、または混合する方法で支持体に塗布されることが好ましい。公知の銀触媒の製造方法には、例えば DE - A 2 3 0 0 5 1 2 と DE - A 2 5 2 1 9 0 6、EP - A 1 4 4 5 7、EP - A 8 5 2 3 7、EP - A 3 8 4 3 1 2、DE - A 2 4 5 4 9 7 2、DE - A 3 3 2 1 8 9 5、EP - A 2 2 9 4 6 5、DE - A 3 1 5 0 2 0 5、EP - A 1 7 2 5 6 5、EP - A 3 5 7 2 9 3 に開示されている。

30

【 0 0 5 8 】

銀の塗布は、室温での真空含浸が特に好ましい。この真空含浸では、上記の触媒支持体を先ず、好ましくは先ず 5 0 0 m b a r 以下の範囲の圧力で、より好ましくは 2 5 0 m b a r 以下の圧力、特に好ましくは 3 0 m b a r 以下の圧力で処理する。この処理は、特に好ましくは 1 ~ 8 0 の範囲の温度で行われ、より好ましくは 3 ~ 5 0 の範囲の温度、より好ましくは 5 ~ 3 0 の範囲の温度、特に好ましくは室温で行われる。この真空処理は、好ましくは少なくとも 1 分間行われ、好ましくは少なくとも 5 分間、より好ましくは 5 分 ~ 1 2 0 分間、特に 1 0 ~ 4 5 分間、特に好ましくは 1 0 ~ 3 0 分間行われる。

40

【 0 0 5 9 】

この真空処理の後、少なくとも混合物 G 1 を触媒支持体に接触させる。混合物 G 1 は、好ましくは浸漬または噴霧で塗布し、好ましくは噴霧塗布する。塗布はノズルで行うことが好ましい。

【 0 0 6 0 】

混合物 G 1 は、銀を少なくとも一種の銀化合物の形で含むことが好ましい。この銀化合

50

物は溶液として塗布することが好ましく、特に水溶液として塗布することが好ましい。したがって、G 1 はさらに少なくとも一種の溶媒、好ましくは水を含むことが好ましい。可溶性で銀化合物を得るために、同時に還元剤として働く錯化剤（例えば、少なくとも一種のアミン、特にエタノールアミン、EDTA、1, 3 - または 1, 2 - プロパンジアミン、エチレンジアミン、及び / 又はアルカリ金属シュウ酸塩）を、適当な方法でこの銀化合物に、例えば酸化銀（I）物またはシュウ酸銀（I）に添加できる。したがって、ある好ましい実施形態においては、G 1 は、少なくとも一種の錯化剤を含む、特にエタノールアミン、EDTA、1, 3 - または 1, 2 - プロパンジアミン、エチレンジアミン及び / 又はアルカリ金属シュウ酸塩を含む。

【0061】

10

G 1 が少なくとも一種の錯化剤を含む場合、G 1 は、少なくとも銀の一部を銀錯体の形で含む。G 1 が、銀の一部をカチオン性の銀 - オキサト - エチレンジアミン化合物として含むことが特に好ましい。G 1 が、水と銀 - オキサト - エチレンジアミン錯体と必要なら過剰のエチレンジアミンを含むことが特に好ましい。

【0062】

G 1 中の銀含有化合物の濃度は、好ましくは 25 ~ 35 % の範囲であり、より好ましくは 26 ~ 32 % の範囲、より好ましくは 27 ~ 30 % の範囲である。

【0063】

上述のように工程（b）で銀は、アルミナ支持体に元素状 Ag として 5 ~ 30 質量 % の量で塗布され、より好ましくは成型触媒体の総質量に対して元素として計算して 5 ~ 25 質量 % の量で、特に好ましくは 10 ~ 20 質量 % の量で塗布される。

20

【0064】

（b）での塗布は複数工程で実施でき、例えば 2 工程、3 工程または 4 工程で実施できる。このアルミナ支持体は、必要ならこれらの工程のそれぞれの間で乾燥及び / 又は焼成を行ってもよい。（b）の塗布が複数工程で行われる場合、上述のように、全工程の終了後にアルミナ支持体に塗布される銀の総量は同様に、成型触媒体の総質量に対して元素として計算して 5 ~ 30 質量 % の範囲であり、より好ましくは 5 ~ 25 質量 % の範囲、特に好ましくは 10 ~ 20 質量 % の量である。

【0065】

銀の塗布後に、少なくとも一つ後処理工程、例えば乾燥工程が続いてもよく、例えば一つ、二つ以上の乾燥工程が続いてもよい。乾燥は、通常 2 ~ 200 の範囲の温度で行われる。この後処理工程は、上述のように真空処理による乾燥であることが好ましい。この減圧は、好ましくは 500 mbar 以下の範囲の圧力であり、より好ましくは 250 mbar 以下の圧力、特に好ましくは 30 mbar 以下の圧力である。この真空処理は、好ましくは 2 ~ 50 の範囲の温度で行われ、より好ましくは 5 ~ 30 の範囲の温度、特に好ましくは室温で行われる。この真空処理は、少なくとも 1 分間行われ、好ましくは少なくとも 5 分間、より好ましくは 5 分間 ~ 120 分間、特に 10 分間 ~ 45 分間、特に好ましくは 10 分間 ~ 20 分間行われる。

30

【0066】

銀の塗布と必要ならこの少なくとも一つの乾燥工程の後に、少なくとも一つの焼成工程が続くことが好ましい。

40

【0067】

レニウム

本発明の触媒成形体は、銀に加えて、少なくともレニウムを促進剤として含む。

【0068】

銀に対して上に述べた含浸または吹付または混合する方法によりレニウムを支持体に塗布することが好ましい。

【0069】

レニウムを塗布する時期については、この銀塗布の前であっても、及び / 又は上記の少なくとも一つの後処理工程のいずれかが実施された後であってもよい。あるいは、銀化合

50

物と同時にレニウムを支持体に塗布することもできるし、銀塗布の前に塗布することもできる。銀の前にレニウムをアルミナ支持体に塗布する場合、少なくとも一つの後処理工程、例えば一つの乾燥工程、例えば一つあるいは二つ以上の乾燥工程、及び／又は例えば少なくとも一つの焼成工程を、銀塗布の前に行うことができる。工程（b）でアルミナ支持体に、レニウムと銀とを同時に塗布することが特に好ましい。なお、レニウムは、銀塗布と並行して支持体に塗布でき、好ましくは混合物G2中で少なくとも一種のレニウム化合物の形で塗布できる。G1はまた、上記の少なくとも一種の銀化合物に加えて、レニウム及び／又は少なくとも一種のレニウム化合物を含むことが好ましい。

【0070】

レニウムは、化合物として塗布することが、例えばハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物または酸として塗布することが特に好ましい。また、レニウムは、本発明の製造方法中でレニウムのヘテロポリ酸の塩の形で使用でき、例えばレニウム酸塩または過レニウム酸塩として使用できる。

10

【0071】

したがって、本発明はまた、上記のプロセスと本方法で得られるあるいは得られた触媒であって、

（a）中空円筒の形状を持つ、アルミナ支持体を提供し、

（b）このアルミナ支持体を、少なくとも一種の銀化合物と少なくとも一種のレニウム化合物を含む少なくとも一種の混合物G1に接触させてアルミナ支持体に銀とレニウムを塗布する（ただし、接触が真空含浸により実施されレニウムが支持体に、元素として計算した $C_R$ （質量ppm）と中空円筒の壁厚 $d_w$ （mm）の比が $120 < C_R / d_w < 200$ の範囲である量で塗布され、銀が、成型触媒体の総質量に対して元素として計算して5～30質量%の量で塗布される）ことからなるものを提供する。

20

【0072】

工程b）では、アルミナ支持体にレニウムを化合物として塗布することが好ましく、この化合物が、過レニウム酸アンモニウムと塩化レニウム（iii）、塩化レニウム（V）、フッ化レニウム（V）、酸化レニウム（VI）、酸化レニウム（VII）からなる群から選ばれることが好ましい。本発明の目的では、レニウムをアルミナ支持体に過レニウム酸アンモニウムとして塗布することが特に好ましい。

【0073】

30

他の促進剤

この触媒成形体は、レニウムに加えて少なくとも一種の他の促進剤を含むことができる。この触媒成形体は、少なくとも一種の他の促進剤を含むことが特に好ましい。

【0074】

したがって本発明は、例えば、触媒成形体が、アルミナ支持体にレニウムとともに塗布されている五種の異なる促進剤、四種の異なる促進剤、三種の異なる促進剤、二種の異なる促進剤または一種の他の促進剤を含んでいる実施様態を含む。特に、この少なくとも一種の他の促進剤は、元素周期律表のIA族とVIB族、VIIIB族、VIA族の元素から選ばれ、特に好ましくはタングステンとリチウム、硫黄、セシウム、クロム、マンガン、モリブデン、カリウムからなる群から選ばれる。

40

【0075】

したがって、本発明は、上記触媒成形体と上記触媒成形体の製造方法と本方法で得られるあるいは得られた触媒成形体であって、その触媒成形体が、IA族とVIB族、VIIIB族、VIA族の元素からなる群から選ばれる、好ましくはタングステンとセシウム、リチウム、硫黄からなる群から選ばれる少なくとも一種の他の促進剤を含むものを提供する。

【0076】

ある特に好ましい実施様態では、この触媒が、レニウムに加えて、少なくともセシウムとリチウム、タングステン、硫黄を促進剤として含んでいる。

【0077】

50

この触媒成形体が少なくとも一種の他の促進剤を含む場合、これらの他の促進剤の総量は、好ましくは触媒成形体の総質量に対して元素の合計で計算して10質量ppm～2000質量ppmであり、好ましくは10～1700ppmの量であり、好ましくは50質量ppm～1500質量ppmの量、特に好ましくは80質量ppm～1200質量ppmの量である。

【0078】

この触媒成形体がタングステンを促進剤として含む場合、上述のように、このタングステンをタングステン化合物として支持体に塗布することが好ましい。なお、原則として適当ないずれのタングステン化合物を用いることもできる。タングステンをタングステン酸塩またはタングステン酸の形で塗布することが好ましい。この触媒成形体は、促進剤としてのタングステンを、成型触媒体の総質量に対して元素として計算して好ましくは最大800質量ppmの量で含み、好ましくは5～500質量ppmの範囲、より好ましくは100～300質量ppmの範囲の量で含む。

10

【0079】

上述のように、この触媒成形体が促進剤としてリチウムを含む場合、リチウムを支持体にリチウム化合物として塗布することが好ましい。なお、原則として適当ないずれのリチウム化合物を使用することもできる。リチウムは硝酸リチウムの形で塗布することが好ましい。この触媒成形体が促進剤としてリチウムを含む場合、リチウム含有量は、成型触媒体の総質量に対して元素として計算して、好ましくは最大700質量ppmであり、好ましくは最大10質量ppm～500質量ppmの範囲の量、より好ましくは80質量ppm～250質量ppmの範囲の量である。

20

【0080】

上述のように、この触媒成形体が促進剤としてセシウムを含む場合、セシウムを支持体にセシウム化合物として塗布することが好ましい。なお、原則として適当ないずれのセシウム化合物を使用することもできる。セシウムは水酸化セシウムの形で塗布することが好ましい。この触媒成形体が促進剤としてセシウムを含む場合、セシウム含量は、成型触媒体の総質量に対して元素として計算して、好ましくは最大1500質量ppmであり、好ましくは最大100質量ppm～800質量ppmの範囲の量、より好ましくは200質量ppm～600質量ppmの範囲の量である。

【0081】

上述のように、この触媒成形体が促進剤として硫黄を含む場合、硫黄を支持体に硫黄化合物として塗布することが好ましい。なお、原則として適当ないずれの硫黄化合物を使用することもできる。硫黄は硫酸アンモニウムで塗布することが好ましい。この触媒成形体が促進剤として硫黄を含む場合、硫黄含量は、成型触媒体の総質量に対して元素として計算して、好ましくは0～50質量ppmの量であり、より好ましくは1質量ppm～25質量ppmの範囲の量である。

30

【0082】

したがって、本発明は、上記触媒成形体と上記触媒成形体の製造方法と本方法で得られるあるいは得られた触媒成形体であって、その触媒成形体が、成型触媒体の総質量に対して元素として計算して、タングステンを5質量ppm～500質量ppm範囲の量で含み、セシウムを100質量ppm～800質量ppmの範囲の量、リチウムを10質量ppm～500質量ppm範囲の量、硫黄を0～50質量ppmの範囲の量で含むものを提供する。

40

【0083】

この触媒成形体が少なくとも一種の他の促進剤を含む場合、本発明の触媒の製造のための方法の支持体に、この少なくとも一種の他の促進剤を化合物の形で塗布することが好ましく、例えば錯体の形、または塩の形、例えばハロゲン化物の形（例えば、フッ化物、臭化物または塩化物の形）、またはカルボン酸塩、硝酸塩、硫酸塩または硫化物、リン酸塩、シアン化物、水酸化物、炭酸塩またはヘテロポリ酸の塩で塗布することが好ましい。

【0084】

50

この少なくとも一種の他の促進剤、より好ましくはこの少なくとも一種の他の促進剤化合物を、塗布前に適当な溶液（好ましくは水）に溶解させることが好ましい。このアルミナ支持体を次いで、この一種以上の他の促進剤を含む溶液に接触（含浸）させることが好ましい。

【0085】

複数の他の促進剤を添加する場合、これらは、一工程であるいは複数工程で支持体に同時に塗布しても、別個に塗布してもよい。この一種以上の他の促進剤を含む溶液は、適当な方法のいずれで製造してもよい。例えば、これらの促進剤をそれぞれ別個にある溶液に溶解し、得られるそれぞれ一種の促進剤を含む溶液を次いで含浸に用いることができる。同様に、2種以上の他の促進剤をとにもある溶液に溶解し、得られる溶液を次いで含浸に用いてもよい。また、得られた少なくとも一種の促進剤を含む溶液を含浸の前に混合し、得られたすべての促進剤を含む溶液を支持体の塗布に用いてもよい。

10

【0086】

この少なくとも一種の他の促進剤が塗布される時間について、塗布を、銀及び／又はレニウムの塗布の後で行っても及び／又は少なくとも一種の任意の後処理工程を実施した後で行ってもよい。あるいは、この少なくとも一種の他の促進剤を、銀化合物及び／又はレニウム化合物とともに支持体に塗布してもよいし、あるいは銀化合物及び／又はレニウム化合物の前に塗布してもよい。

【0087】

工程（b）でアルミナ支持体に、銀とレニウムと同時にこの少なくとも一種の他の促進剤を塗布することが特に好ましい。なお、この少なくとも一種の他の促進剤は、銀とレニウムの塗布に平行して、別の混合物G3中で支持体に塗布できる。

20

【0088】

好ましくは上記少なくとも一種の銀化合物に加えてレニウム及び／又は少なくとも一種のレニウム化合物を含む混合物G1の成分として、この少なくとも一種の他の促進剤をアルミナ支持体に塗布することが好ましい。したがって、この少なくとも一種の他の促進剤を、レニウムと銀とともにアルミナ支持体に塗布することが好ましい。

【0089】

触媒成形体に含まれる他のすべての促進剤を、レニウムと銀とともにアルミナ支持体に塗布することが特に好ましい。

30

【0090】

したがって、本発明はまた、上記方法と本方法で得られるあるいは得られた触媒であって、

（a）中空円筒の形状を持つ、アルミナ支持体を提供し、

（b）アルミナ支持体を、少なくとも一種の銀化合物と少なくとも一種のレニウム化合物と少なくとも一種の化合物の形の少なくとも一種の他の促進剤とを含む少なくとも一種の混合物G1に接触させて、銀とレニウムと少なくとも一種の他の促進剤をアルミナ支持体に塗布する（ただし、接触が真空含浸により実施され、レニウムが支持体に、元素として計算して $C_R$ （質量ppm）と中空円筒の壁厚 $d_w$ （mm）の比が $120 \leq C_R / d_w \leq 200$ の範囲である量で塗布され、銀が、成型触媒体の総質量に対して元素として計算して5～30質量%の量で塗布される）ことからなるものを提供する。

40

【0091】

例えば少なくともセシウムとタングステンとリチウムと硫黄が他の促進剤として使用される場合、ある特に好ましい実施様態は、セシウム（少なくとも一種の化合物の形）とタングステン（少なくとも一種の化合物の形）を含む少なくとも一種の溶液とリチウム（少なくとも一種の化合物の形）と硫黄（少なくとも一種の化合物の形）を含むもう一つの溶液と、レニウム（少なくとも一種の化合物の形）を含むもう一つの溶液を製造することを含む。

【0092】

ある実施様態においては、これらの溶液が別の含浸工程で支持体に塗布される。これら

50

の溶液を少なくとも一種の銀化合物を含む溶液と混合して混合物 G 1 とすることが特に好ましい。したがって、G 1 は、特に好ましくは、少なくとも一種の銀化合物に加えて、少なくとも一種のレニウム化合物と少なくとも一種のセシウム化合物、少なくとも一種のリチウム化合物、少なくとも一種のタングステン化合物、必要なら他の促進剤（それぞれ少なくとも一種の化合物の形）を含む。

【0093】

したがって、本発明は、上記触媒成形体と上記触媒成形体の製造方法と本方法で得られるあるいは得られた触媒成形体であって、その触媒がさらに、元素周期律表のⅠA族とⅤIB族、ⅥIB族、ⅦA族の元素から選ばれる、好ましくはタングステンとリチウム、硫黄、セシウム、クロム、マンガン、モリブデン、カリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の他の促進剤を含み、その少なくとも一種の他の促進剤が、好ましくは工程（b）で、アルミナ支持体を、好ましくは真空含浸により、この少なくとも一種の促進剤をさらに含む混合物 G 1 に接触させてアルミナ支持体に塗布するものを提供する。

10

【0094】

ある特に好ましい実施形態では、この触媒は、タングステンを 100 質量 ppm ~ 500 質量 ppm の量で含み、セシウムを 100 質量 ppm ~ 800 質量 ppm の量で、リチウムを 10 質量 ppm ~ 500 質量 ppm の量で、硫黄を 0 ~ 50 質量 ppm の量で含む。

【0095】

したがって、本発明は、上記触媒成形体と上記触媒成形体の製造方法と本方法で得られるあるいは得られた触媒成形体であって、その触媒成形体が、タングステンを 100 質量 ppm ~ 500 質量 ppm の量で含み、セシウムを 100 質量 ppm ~ 800 ppm の量で、リチウムを 10 質量 ppm ~ 500 質量 ppm の量で硫黄を 0 ~ 50 質量 ppm の量で含むものを提供する。

20

【0096】

工程（c）

工程（b）の後に、少なくとも一つの後処理工程、例えば一つの乾燥工程、例えば一つあるいは二つ以上の乾燥工程が続いてもよい。乾燥は通常 2 ~ 200 の範囲の温度で行われる。例えばこの後処理工程は、上述の真空処理による乾燥である。この減圧は、好ましくは 500 mbar 以下の範囲の圧力で行われ、より好ましくは 250 mbar 以下の圧力、特に好ましくは 30 mbar 以下の圧力で行われる。この真空処理は、好ましくは 2 ~ 50 の範囲の温度で行われ、より好ましくは 5 ~ 30 の範囲の温度、特に好ましくは室温で行われる。この真空処理は、少なくとも 1 分間行われ、好ましくは少なくとも 5 分間、より好ましくは 5 分間 ~ 120 分間、特に 10 分間 ~ 45 分間、特に好ましくは 10 分間 ~ 20 分間行われる。

30

【0097】

（b）で必要なら乾燥されたアルミナ支持体を焼成することが好ましい。したがって本発明はまた、上記方法と本方法で得られるあるいは得られた触媒であって、

（c）（b）のアルミナ支持体を乾燥及び / 又は焼成して触媒成形体を与えるものを提供する。

40

【0098】

焼成が工程（c）で行われる場合、この焼成は、好ましくは 150 ~ 750 の範囲の温度で行われ、好ましくは 200 ~ 500 の範囲、特に好ましくは 220 ~ 350 の範囲で行われ、その焼成時間は一般的には少なくとも 5 分間以上であり、例えば 5 分間 ~ 24 時間の範囲、または 10 分間 ~ 12 時間の範囲である。

【0099】

この焼成時間は、特に好ましくは 5 分間 ~ 3 時間の範囲である。焼成は一定の温度で実施できるが、焼成時間中温度が連続的または不連続的に変化する実施形態も含まれる。

【0100】

焼成は、本目的に適さないずれのガス雰囲気中でも実施でき、例えばある不活性ガス

50

中であるいは不活性ガスと10体積ppm～21体積%の酸素の混合物中で実施できる。不活性ガスの例としては、窒素やアルゴン、二酸化炭素、ヘリウム、また上述の不活性ガスの少なくとも二種の組合せがあげられる。焼成を不活性ガス中で行う場合、窒素が特に好ましい。他の好ましい実施様態では、空気及び/又は希薄空気が用いられる。

#### 【0101】

またこの焼成は、マッフル炉、対流炉、回転炉及び/又はベルト焼成炉中に行うことが好ましい。

#### 【0102】

##### エチレンオキシドの製造方法

本発明の触媒成形体または本発明の方法で得られるあるいは得られた触媒成形体は、エチレンの酸化を含むプロセスでエチレンからエチレンオキシドを製造する触媒として特に適当である。高い選択性（特に優れた初期の選択性）と良好な活性が得られる。

#### 【0103】

したがって、他の側面では、本発明はまた、エチレンからエチレンオキシドを製造する方法であって、上記のエチレンオキシド製造用の触媒成形体の存在下でのエチレンの酸化を行うものを提供する。

#### 【0104】

また、本発明はまた、この触媒成形体のエチレンの気相酸化によるエチレンオキシドの製造への利用を提供する。

#### 【0105】

本発明では、このエポキシ化を当業界の熟練者には既知のいずれの方法で行ってもよい。エチレンオキシド製造工程で使用可能な既存の反応器はすべてが使用可能であり、例えば、外部冷却型の胴管式反応器（cf. ウルマン工業化学辞典、5版、A-10巻、117～135頁、123～125、VCH出版社、ヴァインハイム、1987）または触媒流動床と冷却チューブをもつ反応器（例えば、DE-A3414717とEP0082609、EP-A0339748に記載の反応器）を使用可能である。エポキシ化は、少なくとも一基のチューブ反応器中で行なわれることが好ましく、胴管式反応器中で行なわれることが好ましい。エチレンと酸素からエチレンオキシドを製造するのに、本発明では、従来の反応条件下で反応を行うことができ、例えばDE-A-2521906やEP-A0014457、DE-A2300512、EP-A0172565、DE-A-2454972、EP-A0357293、EP-A0266015、EP-A0085237、EP-A-0082609、EP-A0339748に記載の反応条件下で反応を行なうことができる。窒素または反応条件下で不活性なガス（例えば、水蒸気やメタン）などの不活性ガスを、また必要ならハロゲン化炭化水素（例えば、塩化エチル、塩化ビニルまたは1,2-ジクロロエタン）などの反応減速剤を、さらにエチレンと分子状酸素を含む反応ガスに混合することができる。この反応ガスの酸素含量は、爆発性混合ガスが存在しない範囲であることが好ましい。エチレンオキシド製造用の反応ガスの適当な組成物は、例えば、エチレンを、反応ガスの総量に対して10～80体積%の範囲で含み、好ましくは20～60体積%、より好ましくは25～50体積%、特に好ましくは30～40体積%の範囲で含む。反応ガスの酸素含量は、好ましくは反応ガスの総量に対して10体積%以下の範囲であり、好ましくは9体積%以下、より好ましくは8体積%以下、極めて好ましくは7体積%以下である。

#### 【0106】

この反応ガスは、好ましくは、塩化エチル、塩化ビニルまたはジクロロエタンなどの塩素含有反応減速剤を、0～15質量ppmの量で、好ましくは0.1～8質量ppmの量で含む。反応ガスの残りは、一般的には、メタンなどの炭化水素と窒素などの不活性ガスを含んでいる。また、水蒸気、二酸化炭素または希ガスなどの他の物質が、反応ガスに含まれていてもよい。

#### 【0107】

反応混合物中の上記成分は、それぞれ少量の不純物を含んでいてもよい。例えば、エチ

10

20

30

40

50

レンは、本発明の気相酸化に適当ならいかなる純度でも使用可能である。適当な純度のものには、特に以下の限定されずに、例えば、「ポリマー・グレード」エチレン（通常、純度が少なくとも99%）や「化学グレード」エチレン（通常、純度が95%未満）があげられる。その不純物には通常、特にエタン、プロパン及び/又はプロペンが含まれる。

【0108】

この反応またはエチレンのエチレンオキシドへの酸化は、通常高温で行われる。150～350の範囲の温度が好ましく、より好ましくは180～300の範囲であり、より好ましくは190～280の範囲の温度、特に好ましくは200～280の範囲の温度である。したがって、本発明はまた、酸化が180～300の範囲の温度、好ましくは200～280の範囲の温度で行われる上記方法を提供する。

10

【0109】

本発明の反応（酸化）は、5 bar～30 barの範囲の圧力で行うことが好ましい。酸化は、より好ましくは5 bar～25 barの範囲の圧力で行われ、好ましくは10 bar～20 barの範囲の圧力で、特に14 bar～20 barの範囲の圧力で行われる。したがって、本発明はまた、酸化が14 bar～20 barの範囲で行われる上記方法を提供する。

【0110】

この酸化は、連続プロセスで行うことが好ましい。反応を連続的に行う場合、そのGHSV（ガス空間速度）は、反応器の型により（例えば反応器の大きさ/断面積により）、また触媒の形状と大きさにより、好ましくは800～10000/hの範囲で、好ましくは2000～6000/hの範囲、より好ましくは2500～5000/hの範囲で選ばれる。なお、上記数値は、触媒の体積に対する値である。

20

【0111】

エチレンと酸素からのエチレンオキシドの製造は、循環プロセスで行うことが好ましい。ここでは、反応で新たに形成されたエチレンオキシドと形成された副生成物が各パスの終了後に生成物ガス流から除かれ、この生成物ガス流に所要量のエチレンと酸素と反応減速剤が補充されて反応器に再投入されて、反応混合物が反応器を循環する。生成物ガス流からのエチレンオキシドの分離とその後処理は、先行技術からの従来法で実施できる（ウルマン工業化学辞典、5版、A-10巻、117～135頁、123～125、VCH出版社、ヴァインハイム、1987参照）。

30

【0112】

本発明の特に好ましい実施様態を次に示す。

【0113】

1. 少なくともアルミナ支持体上に担持された銀とレニウムを含むエチレンオキシドの製造用の触媒成形体であって、該アルミナ支持体が中空円筒の形状を持ち、該触媒成形体のレニウム含量 $C_R$ （質量ppm）と中空円筒の壁厚 $d_W$ （mm）の比が、 $120 < C_R / d_W < 200$ の範囲である触媒成形体。

2. 上記中空円筒の長さ $L$ が5～10mmの範囲であり、外径 $d_A$ が5～10mmの範囲、外径 $d_A$ （mm）と壁厚 $d_W$ （mm）の比が2.5～4.5である実施様態1に記載の触媒成形体。

40

3. 上記中空円筒の長さ $L$ が6～9.5mmの範囲である実施様態2に記載の触媒成形体。

4. 上記触媒成形体が、銀を成型触媒体の総質量に対して元素として計算して5～30質量%の量で含む実施様態1～3のいずれか一項に記載の触媒成形体。

5. 上記アルミナ支持体、好ましくは - アルミナ支持体が二峰性気孔分布をとる実施様態1～4のいずれか一項に記載の触媒成形体。

6. 上記アルミナ支持体のBET表面積が0.7～1.2m<sup>2</sup>/gの範囲である実施様態1～5のいずれか一項に記載の触媒成形体。

7. 上記アルミナ支持体が、カルシウムを、支持体の総質量に対して元素として計算して10質量ppm～1500質量ppmの範囲の量で含む実施様態1～6のいずれか一

50



項に記載の触媒成形体。

８． 上記アルミナ支持体が、マグネシウムを、支持体の総質量に対して元素として計算して 800 質量 ppm 以下の量で、好ましくは 1 質量 ppm ~ 500 質量 ppm の量で含む実施形態 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の触媒成形体。

９． 上記アルミナ支持体が、カリウムを、支持体の総質量に対して元素として計算して 1000 質量 ppm 以下の量で含む実施形態 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の触媒成形体。

１０． 上記アルミナ支持体が、ナトリウムを、支持体の総質量に対して元素として計算して 10 質量 ppm ~ 1500 質量 ppm の量で含む実施形態 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の触媒成形体。

１１． 上記アルミナ支持体が、ケイ素を、支持体の総質量に対して元素として計算して 50 質量 ppm ~ 10000 質量 ppm の範囲の量で、より好ましくは 100 質量 ppm ~ 5000 質量 ppm の範囲の量で、より好ましくは 1000 質量 ppm ~ 2800 質量 ppm の量で含む実施形態 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の触媒成形体。

１２． 上記アルミナ支持体が、ジルコニウムを、支持体の総質量に対して元素として計算して 1 質量 ppm ~ 10000 質量 ppm の範囲の量で含む実施形態 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の触媒成形体。

１３． 上記触媒が、ⅠＡ族とⅤⅠＢ族、ⅤⅠⅠＢ族、ⅤⅠＡ族の元素からなる群から選ばれる、好ましくはタングステンとセシウム、リチウム、硫黄からなる群から選ばれる少なくとも一種の促進剤を含む実施形態 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の触媒成形体。

１４． 上記触媒成形体が、タングステンを、成型触媒体の総質量に対して元素として計算して 5 質量 ppm ~ 500 質量 ppm の範囲の量で含み、セシウムを 100 質量 ppm ~ 800 質量 ppm の範囲の量で、リチウムを 10 質量 ppm ~ 500 質量 ppm の範囲の量で、硫黄を 0 ~ 50 質量 ppm の範囲の量で含む実施形態 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の触媒成形体。

１５． アルミナ支持体上に担持された銀とレニウムを含む触媒成形体の製造方法であり、

(a) 中空円筒の形状を持つ、アルミナ支持体を提供し、

(b) 銀とレニウムを該アルミナ支持体に塗布することからなり、レニウムが、元素として計算した  $C_R$  (質量 ppm) と中空円筒の壁厚  $d_w$  (mm) の比が  $120 \leq C_R / d_w \leq 200$  の範囲の量でアルミナ支持体に塗布される方法。

１６． さらに、

(c) (b) で得られるアルミナ支持体を焼成することからなる実施形態 15 に記載の方法。

１７． (b) で銀が、成型触媒体の総質量に対して元素として計算して 5 ~ 30 質量 % の量で塗布される実施形態 15 または 16 に記載の方法。

１８． 実施形態 15 ~ 17 のいずれか一項により得られるまたは得られた触媒成形体。

１９． 実施形態 1 ~ 14 または 18 のいずれか一項の触媒成形体の存在下で酸素によるエチレンの気相酸化によりエチレンオキシドを製造する方法。

２０． 実施形態 1 ~ 14 または 18 のいずれか一項の触媒成形体の、酸素でのエチレンの気相酸化によりエチレンオキシドを製造するための触媒としての利用。

【０１１４】

本発明を以下の実施例により説明する。

【０１１５】

実施例

１． 一般的な本発明の触媒の製造方法

【０１１６】

１．１ 使用したアルミナ支持体

中空環形状の二峰性 - アルミナ支持体を使用した。これらの - アルミナ支持体の性

10

20

30

40

50

質を、下の表 1 に示す。

【 0 1 1 7 】

【表 1】

### 使用した支持体

	支持体 A	支持体 B	支持体 C	支持体 D
環の形状 [mm × mm × mm]	8.06 × 8.69 × 2.88	6.32 × 6.56 × 2.84	6.03 × 5.46 × 2.47	8.13 × 8.33 × 2.71
BET [m <sup>2</sup> /g]	1.12	1.00	0.75	0.72
水吸収率 [ml/g]	0.55	0.48	0.46	0.46
Hg ポロシメトリー 極大ピーク [μm]	1.1, 39.6	1.1, 39.6	0.94, 61.0	1.08, 61.2
Ca [ppm]	700	500	600	400
Fe [ppm]	–	100	<100	100
K [ppm]	–	<100	<100	200
Mg [ppm]	–	<100	100	100
Na [ppm]	200	200	300	200
Si [ppm]	2500	2400	600	500
Ti [ppm]	–	<100	<100	<100
Zn [ppm]	–	350	<100	<100
Zr [ppm]	4500	4000	<100	<100

10

20

30

40

50

【 0 1 1 8 】

### 1. 2 銀錯体溶液の製造

1. 5 l の水を容器にとり、攪拌下で 5 5 0 g の硝酸銀を加えて、その中に完全に溶解させた。この過程でこの溶液を 4 0 に加熱した。4 0 2 . 6 2 g の水酸化カリウム溶液 ( 4 7 . 8 % ) を、1. 2 9 l の水と混合した。次いで 2 1 6 . 3 1 g のシュウ酸を加えて完全に溶解させ、この溶液を 4 0 に加熱した。次いでこのシュウ酸カリウム溶液を、計量ポンプにより約 4 5 分間かけて ( 体積流量 = 約 3 3 m l / m i n 、 ) この硝酸銀溶液 ( 4 0 ) に加えた。添加終了後、得られた溶液を 4 0 でさらに 1 時間攪拌した。沈殿したシュウ酸銀をろ過して除き、得られた濾塊をカリウムと硝酸塩が消えるまで 1 l の水で何度も洗浄した ( 合計約 1 0 l 、洗液の電気伝導度測定により決定、本目的では、カリウムと硝酸塩を含まないとは、電気伝導度が < 4 0 μ S / c m ) であることを意味する ) 。この濾塊から水をできる限り除き、濾塊中の残留水分を測定した。水分率が 2 0 . 8 0 % のシュウ酸銀 6 2 0 g が得られた。

【 0 1 1 9 】

氷浴を用いて 3 0 6 g のエチレンジアミンを約 1 0 に冷却し、2 4 5 g の水を少しずつ加えた。水の添加の終了後、4 8 4 . 7 g の上記で得られた ( まだ湿っている ) シュウ酸銀を少しずつ約 3 0 分間かけて添加した。この混合物を一夜室温で攪拌し、次いで残渣を遠心分離で除いた。残留透明溶液の A g 含量を屈折率測定で測定し、密度を 1 0 m l のメスシリンダを用いて測定した。

【 0 1 2 0 】

得られた溶液は、2 9 . 3 5 質量 % の銀 ( 元素として計算 ) を含み、その密度は 1 . 5

3.6 g / ml であった。

【0121】

1.3 銀と促進剤を含む溶液の製造

87.61 g の上記銀錯体溶液を容器に入れた。ここに、1.11 g のリチウムと硫黄の溶液（2.85 質量%のリチウムと0.21 質量%の硫黄）と、1.66 g のタングステンとセシウムの溶液（2 質量%のタングステンと3.5 質量%のセシウム）と過レンウム酸アンモニウムを加え、この溶液を5 分間撹拌した。

【0122】

過レンウム酸アンモニウムの量を、それぞれ実施例1～12に示す。

【0123】

1.4 溶液の支持体への塗布

1.1の支持体（表1参照）それぞれ140 g を、ロータリーエバポレータに入れ、10 mbar に減圧した。支持体は前もって約10 分間減圧にかけた。

【0124】

1.4で得られた溶液を、この支持体上に15 分かけて滴下して、次いでこの含浸支持体を減圧下でさらに15 分間回転させた。次いでこの支持体をその装置内に室温大気圧で1 時間放置し、15 分間ごとに穏やかに撹拌した。

【0125】

1.5 含浸支持体の焼成

この含浸支持体を、対流炉（HORO、モデル129ALV-SP、カタログ番号：53270）中で、283℃で8.3 m<sup>3</sup> / hr の空気流中で焼成した。

【0126】

1.6 エポキシ化

エポキシ化は、内径が6 mm で長さが2200 mm の垂直なステンレス鋼反応管を持つ試験反応器中で行った。このジャケット付反応管を、ジャケット内を流れる温度がTの熱油により加熱した。非常に良い近似では、この油の温度が反応管内部の温度に相当し、したがって反応温度に相当する。この反応管に、底から上向きに高さが212 mm まで不活性のステアタイト球（1.0～1.6 mm）で充填し、次いで高さが1100 mm まで38.2 g の破碎触媒（粒度：0.5～0.9 mm）で、次いで高さが707 mm まで不活性のステアタイト球（1.0～1.6 mm）で充填した。供給ガスは頂部から反応器に入り、触媒床を通過して底部末端から出た。

【0127】

この供給ガスは、35 体積%のエチレンと体積%の酸素、1 体積%のCO<sub>2</sub>を含んでいた（EC（塩化エチレン）減速）。最初、2.5 ppm のECを始動に用いた。触媒と性能に応じてEC濃度を24 時間毎に最大の7 ppm に増加させた。供給ガスの残りはメタンを含む。試験は、圧力が15 bar、ガス空間速度（GHSV）が4750 / h、空時収率が250 kg のEO / (m<sup>3</sup> (cat) × h)で行った。

【0128】

所定のエチレンオキシドオフガス濃度の2.7%に合わせて反応温度を制御した。触媒の選択性と変換率を最大とするため、2.2～7.0 ppm の塩化エチレンを減速剤として供給ガスに添加した。

【0129】

反応器から出るガスをオンラインMSで分析した。選択性はこれらの分析結果から決定した。

【0130】

2. 製造した触媒

【0131】

2.1 実施例1（比較例）

140 g の支持体Aを、一般法1.2～1.5により相当する触媒に変換した。一般法1.3の溶液は、過レンウム酸アンモニウムを水に溶解して得た3.1%レンウム水溶液

10

20

30

40

50

を 0.535 g 含んでいた。

【0132】

製造された触媒は、16.7 質量%の銀を含み、タングステンを 200 質量 ppm の量で、セシウムを 460 質量 ppm の量で、リチウムを 190 質量 ppm の量で、硫黄を 14 質量 ppm の量で含んでいた。

【0133】

得られた触媒を、一般法 1.6 で試験した。その結果を表 2 に示す。

【0134】

## 2.2 実施例 2 (比較例)

140 g の支持体 A を、上記一般法により相当する触媒に変換した。一般法 1.3 の溶液は、過レニウム酸アンモニウムを水に溶解して得た 2.1% レニウム水溶液を 1.579 g 含んでいた。

【0135】

製造された触媒は、16.5 質量%の銀を含み、タングステンを 200 質量 ppm の量で、セシウムを 460 質量 ppm の量で、リチウムを 190 質量 ppm の量で、硫黄を 14 質量 ppm の量で含んでいた。

【0136】

得られた触媒を、一般法 1.6 で試験した。その結果を表 2 に示す。

【0137】

## 2.3 実施例 3 (比較例)

140 g の支持体 A を、一般法 1.2 ~ 1.5 により相当する触媒に変換した。一般法 1.3 の溶液は、過レニウム酸アンモニウムを水に溶解して得た 3.1% レニウム水溶液を 1.659 g 含んでいた。

【0138】

製造された触媒は、16.5 質量%の銀を含み、タングステンを 200 質量 ppm の量で、セシウムを 460 質量 ppm の量で、リチウムを 190 質量 ppm の量で、硫黄を 14 質量 ppm の量で含んでいた。

【0139】

得られた触媒を、一般法 1.6 で試験した。その結果を表 2 に示す。

【0140】

## 2.4 実施例 4

140 g の支持体 A を、一般法 1.2 ~ 1.5 により相当する触媒に変換した。一般法 1.3 の溶液は、過レニウム酸アンモニウムを水に溶解して得た 3.1% レニウム水溶液を 2.141 g 含んでいた。

【0141】

製造された触媒は、16.5 質量%の銀を含み、タングステンを 200 質量 ppm の量で、セシウムを 460 質量 ppm の量で、リチウムを 190 質量 ppm の量で、硫黄を 14 質量 ppm の量で含んでいた。

【0142】

得られた触媒を、一般法 1.6 で試験した。その結果を表 2 に示す。

【0143】

## 2.5 実施例 5

140 g の支持体 A を、一般法 1.2 ~ 1.5 により相当する触媒に変換した。一般法 1.3 の溶液は、過レニウム酸アンモニウムを水に溶解して得た 3.1% レニウム水溶液を 2.676 g 含んでいた。

【0144】

製造された触媒は、16.5 質量%の銀を含み、タングステンを 200 質量 ppm の量で、セシウムを 460 質量 ppm の量で、リチウムを 190 質量 ppm の量で、硫黄を 14 質量 ppm の量で含んでいた。

【0145】

10

20

30

40

50

得られた触媒を、一般法 1 . 6 で試験した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 4 6 】

2 . 6 実施例 6

1 8 0 g の支持体 B を、一般法 1 . 2 ~ 1 . 5 により相当する触媒に変換した。一般法 1 . 3 の溶液は、過レニウム酸アンモニウムを水に溶解して得た 4 . 1 % レニウム水溶液を 1 . 6 3 7 g 含んでいた。

【 0 1 4 7 】

製造された触媒は、1 6 . 4 質量 % の銀を含み、タングステンを 2 0 0 質量 p p m の量で、セシウムを 4 2 0 質量 p p m の量で、リチウムを 1 9 0 質量 p p m の量で、硫黄を 1 4 質量 p p m の量で含んでいた。

10

【 0 1 4 8 】

得られた触媒を、一般法 1 . 6 で試験した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 4 9 】

2 . 7 実施例 7 ( 比較例 )

1 4 0 g の支持体 B を、一般法 1 . 2 ~ 1 . 5 により相当する触媒に変換した。一般法 1 . 3 の溶液は、過レニウム酸アンモニウムを水に溶解して得た 4 . 1 % レニウム水溶液を 1 . 4 3 8 g 含んでいた。

【 0 1 5 0 】

製造された触媒は、1 6 . 7 質量 % の銀を含み、タングステンを 2 0 0 質量 p p m の量で、セシウムを 4 2 0 質量 p p m の量で、リチウムを 1 9 0 質量 p p m の量で、硫黄を 1 4 質量 p p m の量で含んでいた。

20

【 0 1 5 1 】

得られた触媒を、一般法 1 . 6 で試験した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 5 2 】

2 . 8 実施例 8

1 0 0 g の支持体 C を、一般法 1 . 2 ~ 1 . 5 により相当する触媒に変換した。一般法 1 . 3 の溶液は、過レニウム酸アンモニウムを水に溶解して得た 3 . 1 % レニウム水溶液を 1 . 1 8 5 g 含んでいた。

【 0 1 5 3 】

製造された触媒は、1 5 . 5 質量 % の銀を含み、タングステンを 2 0 0 質量 p p m の量で、セシウムを 3 5 0 質量 p p m の量で、リチウムを 1 9 0 質量 p p m の量で、硫黄を 1 4 質量 p p m の量で含んでいた。

30

【 0 1 5 4 】

得られた触媒を、一般法 1 . 6 で試験した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 5 5 】

2 . 9 実施例 9

2 2 0 g の支持体 C を、一般法 1 . 2 ~ 1 . 5 により相当する触媒に変換した。一般法 1 . 3 の溶液は、過レニウム酸アンモニウムを水に溶解して得た 3 . 1 % レニウム水溶液を 2 . 7 7 5 g 含んでいた。

【 0 1 5 6 】

製造された触媒は、1 5 . 5 質量 % の銀を含み、タングステンを 2 0 0 質量 p p m の量で、セシウムを 3 5 0 質量 p p m の量で、リチウムを 1 9 0 質量 p p m の量で、硫黄を 1 4 質量 p p m の量で含んでいた。

40

【 0 1 5 7 】

得られた触媒を、一般法 1 . 6 で試験した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 5 8 】

2 . 1 0 実施例 1 0 ( 比較例 )

1 4 0 g の支持体 D を、一般法 1 . 2 ~ 1 . 5 により相当する触媒に変換した。一般法 1 . 3 の溶液は、過レニウム酸アンモニウムを水に溶解して得た 4 . 1 % レニウム水溶液を 1 . 2 5 4 g 含んでいた。

50

## 【 0 1 5 9 】

製造された触媒は、15.5質量%の銀を含み、タングステンを200質量ppmの量で、セシウムを350質量ppmの量で、リチウムを190質量ppmの量で、硫黄を14質量ppmの量で含んでいた。

## 【 0 1 6 0 】

得られた触媒を、一般法1.6で試験した。その結果を表2に示す。

## 2.11 実施例11

120gの支持体Dを、一般法1.2~1.5により相当する触媒に変換した。一般法1.3の溶液は、過レニウム酸アンモニウムを水に溶解して得た4.1%レニウム水溶液を1.318g含んでいた。

10

## 【 0 1 6 1 】

製造された触媒は、15.5質量%の銀を含み、タングステンを200質量ppmの量で、セシウムを350質量ppmの量で、リチウムを190質量ppmの量で、硫黄を14質量ppmの量で含んでいた。

## 【 0 1 6 2 】

得られた触媒を、一般法1.6で試験した。その結果を表2に示す。

## 【 0 1 6 3 】

## 2.12 実施例12

120gの支持体Dを、一般法1.2~1.5により相当する触媒に変換した。一般法1.3の溶液は、過レニウム酸アンモニウムを水に溶解して得た4.1%レニウム水溶液を1.388g含んでいた。

20

## 【 0 1 6 4 】

製造された触媒は、15.5質量%の銀を含み、タングステンを200質量ppmの量で、セシウムを350質量ppmの量で、リチウムを190質量ppmの量で、硫黄を14質量ppmの量で含んでいた。

## 【 0 1 6 5 】

得られた触媒を、一般法1.6で試験した。その結果を表2に示す。

## 【 0 1 6 6 】

【表 2】

実施例	支持体 [mm]	Re 濃度、絶対 [ppm]	Re 濃度 [ppm/mm]	温度 [°C, 190h]	選択性 [% , 190h]
1*	A	100	38.6	231.5	81.9
2*	A	200	77.2	232.5	83.5
3*	A	310	119.7	231.0	85.0
4	A	400	154.4	238.4	89.8
5	A	500	193.1	241.3	89.8
6	B	310	178.1	242.1	89.8
7*	B	350	201.1	248.6	88.9
8	C	310	174.2	240.2	89.6
9	C	330	185.4	240.2	89.6
10*	D	310	114.4	241.6	88.9
11	D	380	140.2	243.1	90.5
12	D	400	147.6	243.1	90.5

10

20

\*で示す支持体は比較例である

## 【0167】

\*で示す触媒は、所望の最大性能を達成しなかった。これらの異なる環形状を持つアルミナ支持体による触媒を用いる試験から、アルミナ支持体の形状を  $6 \times 6 \times 3$  [mm × mm × mm] の環から  $8 \times 8 \times 3$  [mm × mm × mm] 環に変えると（他のアルミナ支持体の性質は同じ）、同程度の触媒的性能を示すにはレニウム濃度を上げる必要があることがわかった。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB2012/051833

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
B01J 19/30 (2006.01)j		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPC: B01J19/-; B01J8/-; B01J23/-		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT, CA: shaped catalyst, ethylene oxide, silver, rhenium, alumina support, cylinder, wall thickness		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO2006/102189A1 (SHELL OIL COMPANY, et al.) 28 Sep. 2006 (28.09.2006) Page 2, lines 12-20; page 5, line 4 to page 9, line 12; page 10, lines 13-22	1-14
A	CN1467028A (CHINA PETRO. CHEM. CORP.) 14 Jan. 2004 (14.01.2004) Claims 1-9; examples 1-7	1-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: „A“ Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist „E“ frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist „L“ Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) „O“ Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht „P“ Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist „T“ Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrunde liegenden Prinzips oder der ihr zugrunde liegenden Theorie angegeben ist „X“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden „Y“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist „&“ Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
03 Jul. 2012(03.07.2012)		20 Sep. 2012 (20.09.2012)
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Bevollmächtigter Bediensteter  Tel.:



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB2012/051833

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2006/102189 A1	28.09.2006	EP 1861196 A1	05.12.2007
		INDELNP 200707161 B	05.10.2007
		AU 2006227295 A1	28.09.2006
		CN 101146604 A	19.03.2008
		JP 2008534501 A	28.08.2008
		MXPA 07011550 A	01.10.2007
		TW 200640892 A	01.12.2006
		US 2009234144 A1	17.09.2009
		BRPI 0508862 A2	02.02.2010
		KR 20070112870 A	27.11.2007
CN 1467028 A	14.01.2004	CN 1175932 C	17.11.2004

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/IB2012/051833

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>														
B01J 19/30 (2006.01)i														
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)														
IPC: B01J19/-; B01J8/-; B01J23/-														
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 practicable, search terms used)														
WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT, CA: shaped catalyst, ethylene oxide, silver, rhenium, alumina support, cylinder, wall thickness														
<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	WO2006/102189A1 (SHELL OIL COMPANY, et al.) 28 Sep. 2006 (28.09.2006) Page 2, lines 12-20; page 5, line 4 to page 9, line 12; page 10, lines 13-22	1-14												
A	CN1467028A (CHINA PETRO. CHEM. CORP.) 14 Jan. 2004 (14.01.2004) Claims 1-9; examples 1-7	1-14												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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	
* Special categories of cited documents:	"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													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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													
"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)	"&" document member of the same patent family													
"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														
Date of the actual completion of the international search 03 Jul. 2012(03.07.2012)		Date of mailing of the international search report <b>20 Sep. 2012 (20.09.2012)</b>												
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer <b>SUN, Jie</b> Telephone No. (86-10)82246890												

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

PCT/IB2012/051833

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2006/102189 A1	28.09.2006	EP 1861196 A1	05.12.2007
		INDELNP 200707161 E	05.10.2007
		AU 2006227295 A1	28.09.2006
		CN 101146604 A	19.03.2008
		JP 2008534501 A	28.08.2008
		MXPA 07011550 A	01.10.2007
		TW 200640892 A	01.12.2006
		US 2009234144 A1	17.09.2009
		BRPI 0608862 A2	02.02.2010
		KR 20070112870 A	27.11.2007
CN 1467028 A	14.01.2004	CN 1175932 C	17.11.2004

## 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) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T  
J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R  
O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H  
U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI  
, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN

(72)発明者 モイレル, トルシュテン

ドイツ、6 7 2 4 5 ラムプスハイム、ベートーヴェン - リング 2 3

(72)発明者 ドブネル, コルネリア カタリナ

ドイツ、6 7 0 7 1 ルートヴィヒスハーフェン、プファラー - フリードリヒ - シュトラッセ  
2 アー

F ターム(参考) 4C048 AA01 CC01 UU03 XX05

4G169 AA02 AA08 BA01A BA01B BC04A BC04B BC06A BC06B BC32A BC32B

BC60A BC60B BC64A BC64B BD08A BD08B CB08 CB73 DA06 EA06

EB06 EB15X FA02 FB14 FB16 FB23 FB30 FB66 FC08

4H039 CA63 CC40