

(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2017-501864

(P2017-501864A)

(43) 公表日 平成29年1月19日 (2017.1.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 27/04 (2006.01)	B O 1 J 27/04 Z	4 C O 4 8
B O 1 J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10 3 O 1 G	4 G 1 6 9
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02 1 O 1 Z	4 H O 3 9
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 37/08	
C O 7 D 301/10 (2006.01)	C O 7 D 301/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-538011 (P2016-538011)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成26年12月1日 (2014.12.1)		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28年8月8日 (2016.8.8)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/IB2014/066466		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) 国際公開番号	W02015/087194		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成27年6月18日 (2015.6.18)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	13196259.9		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成25年12月9日 (2013.12.9)	(72) 発明者	ザクゼスキー, ジョセフ ジョン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ドイツ、67059 ルートヴィヒスハーフェン、ビスマルクシュトラッセ 83
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アルケンのエポキシ化用触媒

(57) 【要約】

本発明は、担体上に、銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄を有するアルケンのエポキシ化用触媒に関する。さらに、本発明は、該触媒を製造する方法、及びアルキレンをアルキレンオキシドに酸化するのに該触媒を使用する方法に関する。また、本発明は、該触媒の存在下でエチレンを酸素により酸化することを含むエチレンからエチレンオキシドを製造する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担体上に、銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄を含むアルケンのエポキシ化用触媒であって、該タングステンが、担体上に、タングステンに対する硫黄の原子比が 150 ppm 以下のタングステン化合物として堆積したものであることを特徴とする触媒。

【請求項 2】

前記担体が酸化アルミニウム担体である請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

前記担体が少なくとも 85% の純度を有するアルファ - 酸化アルミニウムである請求項 1 又は 2 に記載の触媒。 10

【請求項 4】

前記担体が二峰性の細孔径分布を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 5】

前記担体が、0.1 ~ 15 μm の範囲の細孔直径を有する細孔、及び、15 ~ 100 μm の範囲の細孔直径を有する細孔を少なくとも含む、二峰性の細孔径分布を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 6】

担体が 0.6 ~ 1.3 m^2 / g の範囲の BET 表面積を有する請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の触媒。 20

【請求項 7】

担体上に、10 ~ 25 質量% の量の銀、150 ~ 450 ppm の量のレニウム、100 ~ 600 ppm の量のセシウム、50 ~ 300 ppm の量のリチウム、80 ~ 250 ppm の量のタングステン、及び 5 ~ 150 ppm の量の硫黄を有し、該タングステンが、担体上に、タングステンに対する硫黄の原子比が 150 ppm 以下のタングステン化合物として堆積したものである請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 8】

ナトリウム、カリウム、ルビジウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、モリブデン、カドミウム、クロム、スズ及びそれらの 2 種以上の混合物からなる群から選択される、少なくとも 1 種の更なる促進剤を含む請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の触媒。 30

【請求項 9】

アルケンのエポキシ化用触媒を製造する方法であって、担体上に、銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄を堆積することを含み、ここで、該タングステンは、担体上に、タングステンに対する硫黄の原子比が 150 ppm 以下のタングステン化合物として堆積する必要があることを特徴とする方法。

【請求項 10】

乾燥工程をさらに含む請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

270 ~ 295 の範囲の温度で焼することをさらに含む請求項 9 又は 10 に記載の方法。 40

【請求項 12】

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、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の触媒の存在下でエチレンを酸化することを含む特徴とする方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の触媒をアルケンのエポキシ化に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、担体 (support) 上に、銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及 50

び硫黄を有するアルケンのエポキシ化用触媒に関する。さらに、本発明は、該触媒を製造する方法、及びアルキレンをアルキレンオキシドに酸化するのに該触媒を使用する方法に関する。また、本発明は、該触媒の存在下で酸素によりエチレンを酸化することを含む、エチレンからエチレンオキシドを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレンオキシドは、重要な基礎的化学物质であり、工業的規模で銀含有触媒の存在下でエチレンを酸素で直接酸化することによってよく製造されている。これらの触媒は、通常、適当な方法によって担体材料上に堆積した金属銀及び更なる元素を含む。担体としては、例えば、活性炭、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム又は二酸化ケイ素又はセラミック組成物、又はこれらの物質の混合物などの種々の多孔質材料を使用することが原則として可能である。一般的には、アルファ - 酸化アルミニウムを担体として用いている。

10

【0003】

これらの触媒は、活性成分としての銀とは別に、触媒特性を向上させるための促進剤 (promoter) を含むことが多い (WO 2007 / 122090、WO 2010 / 123856)。促進剤の例としては、アルカリ金属化合物及び / 又はアルカリ土類金属化合物がある。文献の中には、コバルト (EP 0480538)、タングステンやモリブデンなどの遷移金属の使用を教示するものがある。触媒の活性及び選択性に影響を与える、特に好ましい促進剤は、レニウム (EP 0266015) である。業界では、好ましくは、選択性が高いことから、アルカリ金属化合物及び / 又はアルカリ土類金属化合物と組み合わせてレニウム及び / 又は他の遷移金属促進剤を含む触媒を使用することが好ましいとされている。選択性は、例えば、エチレンの酸化の場合、エチレンオキシドを形成するために反応するエチレンのモルパーセントである。触媒の活性は、通常、例えば、温度、圧力、ガス処理量 (gas throughput)、触媒量などが一定の条件下では、反応器出口におけるエチレンオキシド濃度の程度によって特徴付けられる。反応器から得られる生成物流 (output stream) 中のエチレンオキシド濃度が高いほど、触媒活性は高いとされる。また、所定のエチレンオキシド濃度を達成するために必要な温度が低いほど、触媒活性が高いとされる。

20

【0004】

担持銀触媒を用いてエチレンオキシドを生成するエチレンの直接酸化反応は、例えば、DE - A - 2300512、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 - A - 2560684、及び DE - A - 2753359 に記載されている。

30

【0005】

EP 1613428 B1 には、最大で、触媒の全質量に対して $1.5 \text{ mmol} / \text{kg}$ 又は担体の BET 表面積に対して $0.0015 \text{ mmol} / \text{m}^2$ の量のレニウムを含有する触媒を用いてエチレンからエチレンオキシドを製造することが記載されている。また、EP 2152411 A2 には、促進剤、及び硫黄、リン、ホウ素、又はそれらの混合物、タングステン、モリブデン、クロムからなる共促進剤 (co-promoter) を使用すること、及び、この場合、担体上に堆積する該共促進剤の量は担体質量に対して最大で $3.8 \text{ mmol} / \text{kg}$ であることが記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】WO 2007 / 122090

【特許文献 2】WO 2010 / 123856

【特許文献 3】EP 0480538

【特許文献 4】EP 0266015

【特許文献 5】DE - A - 2300512

【特許文献 6】DE - A 2521906

50

【特許文献 7】EP - A - 0 0 1 4 4 5 7
【特許文献 8】DE - A - 2 4 5 4 9 7 2
【特許文献 9】EP - A - 0 1 7 2 5 6 5
【特許文献 10】EP - A - 0 3 5 7 2 9 3
【特許文献 11】EP - A - 0 2 6 6 0 1 5
【特許文献 12】EP - A - 0 0 1 1 3 5 6
【特許文献 13】EP - A - 0 0 8 5 2 3 7
【特許文献 14】DE - A - 2 5 6 0 6 8 4
【特許文献 15】DE - A - 2 7 5 3 3 5 9
【特許文献 16】EP 1 6 1 3 4 2 8 B 1
【特許文献 17】EP 2 1 5 2 4 1 1 A 2

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

発明の要約

本発明の目的は、有利な活性度及び／又は選択性を発揮するアルケンのエポキシ化のために用いる新規な触媒を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

その結果、アルケンのエポキシ化用の新規な触媒を見出した。この触媒は、担体上に銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄を有し、かつ、該タングステンは担体上にタングステンに対する硫黄の原子比が非常に低いタングステン化合物として堆積したものである。硫黄は、エチレンオキシド用触媒に使用するものとして既知の促進剤であるが、触媒製造時に、低硫黄の又は硫黄を含まないタングステン化合物を使用すると、たとえ硫黄を促進剤として製造過程に別途添加した場合であっても、触媒活性及び選択性が改善された触媒が提供される。

20

【発明を実施するための形態】

【0009】

発明の詳細な説明

本発明の一実施形態は、アルケンのエポキシ化用触媒であって、担体上に、銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄を有し、該タングステンは、担体上に、タングステンに対する硫黄の原子比が 1 5 0 p p m 以下のタングステン化合物として堆積したものである。

30

【0010】

本発明の触媒は担体を含んでいる。本発明の目的に適した担体は、先行技術で知られている方法により製造することができる。その方法の具体例としては、US 2 0 0 9 / 0 1 9 8 0 7 6 A 1、WO 2 0 0 6 / 1 3 3 1 8 7、WO 0 3 / 0 7 2 2 4 4、US 2 0 0 5 / 0 0 9 6 2 1 9 A 1、及び EP 0 4 9 6 3 8 6 B 2 に記載されたプロセスが挙げられる。

【0011】

適切な担体材料の例としては、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、炭化ケイ素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、及びそれらの混合物であり、中でも、酸化アルミニウムが好ましい。したがって、好適な実施形態では、本発明は、担体が酸化アルミニウム担体の触媒を提供する。

40

【0012】

ここで使用する用語、酸化アルミニウムは、アルファ - 、ガンマ - 、又はシータ - 酸化アルミニウムなどの考えられるすべての構造を含む。好適な実施形態においては、担体はアルファ - 酸化アルミニウム担体である。したがって、本発明は、また、担体がアルファ - 酸化アルミニウムである触媒を提供する。

【0013】

50

さらに好ましい実施形態においては、アルファ - 酸化アルミニウムは、少なくとも 75 質量 % の純度、好ましくは少なくとも 80 質量 % の純度、さらに好ましくは少なくとも 85 質量 % の純度、さらに好ましくは少なくとも 90 質量 % の純度、さらに好ましくは少なくとも 98 質量 % の純度、さらに好ましくは少なくとも 98.5 質量 % の純度、特に好ましくは少なくとも 99 質量 % の純度を有する。

【0014】

それゆえ、用語、アルファ - 酸化アルミニウムは、また、更なる成分、例えば、ジルコニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属、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、クロムからなる群から選択される元素、及びこれらの元素の化合物、及び、また、2 種以上のこれらの元素及び / 又は化合物の混合物を含むアルファ - 酸化アルミニウムを包含する。

10

【0015】

一般に、本発明の目的に適した触媒担体の製造は、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキシレート及び / 又はこれらの混合物を、水と、及び、必要に応じて有機溶剤と、さらには、バーンアウト(burnout)材料又は細孔形成剤及び少なくとも 1 種の結合剤(バインダー)と混合することにより行う。適切な細孔形成剤は、特定の粒度分布を有する有機固体材料であり、か焼工程中にその有機材料がガス状生成物に変換された後に残る担体中の空洞のサイズを決定する。代表的な例としては、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのようなセルロース及びセルロース誘導体、又は、ポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリオレフィン、又は、粉末化クルミ殻(ground walnut shells)のような天然バーンアウト材料が挙げられる。か焼するのに選択された炉温度で、酸化アルミニウムから完全に燃え尽きて、アルファ - 酸化アルミニウム担体の完成品を形成するような細孔形成剤を選択する。適切な結合剤又は押出助剤は、例えば、EP0496386B2に記載されている。この文献では、酸化アルミニウムゲルを硝酸又は酢酸、セルロース、例えばメチルセルロース、エチルセルロース又はカルボキシエチルセルロース、又はステアリン酸メチル又はステアリン酸エチル、ポリオレフィンオキシド、ワックス及び同様の物質で処理することに言及している。

20

【0016】

混合することにより形成したペーストは押出成形により所望の形状に成形することができる。押出プロセスを支援促進するのに、押出助剤を使用することが可能である。

30

【0017】

上述のようにして得た成形体は、成形後、通常、必要に応じて乾燥させか焼して酸化アルミニウム担体を生成する。か焼するには、通常、1200 ~ 1600 の範囲の温度で行う。か焼した後は、可溶性成分を除去するために、酸化アルミニウム担体を洗浄することが一般的である。

【0018】

アルファ - 酸化アルミニウムは、上記の更なる成分を任意の適切な形態で含むことができ、その成分は、例えば、元素として、及び / 又は 1 つ又は複数の化合物の形態であることができる。1 種以上の成分がアルファ - 酸化アルミニウムに化合物の形態で含まれる場合には、例えば、酸化物又は混合酸化物として含まれる。したがって、本発明の目的に適する担体には、二酸化ケイ素、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム及び酸化マグネシウム、酸化ニッケル、酸化ガリウム、酸化ハフニウム、酸化銅、酸化鉄、及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の更なる成分を含有するアルファ - 酸化アルミニウムもまた包含される。

40

【0019】

更なる成分の量に関しては、更なる成分の全体が、担体の総質量に対して、好ましくは 25 質量 % 未満、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、より好ましくは 5 質量 % 未満、より好ましくは 2 質量 % 未満、より好ましくは 1.5 質量 % 未満、特に好ましくは 1 質量 % 未満の範囲である。

50

【0020】

担体が、例えば、アルカリ金属を含む場合、かかる金属は、担体の総質量に対して、また、元素として計算して（元素換算で）、全量が好ましくは10～2500ppmの範囲であり、より好ましくは10～1000ppmの量、より好ましくは50～850ppmの量で含まれる。ある実施形態では、担体は、ナトリウム及びカリウムからなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ金属を含む。担体が、例えば、ナトリウムを含む場合、ナトリウムは、担体の総質量に対して、また、元素として計算して、好ましくは10～1500ppmの範囲の量であり、より好ましくは10～800ppmの量、より好ましくは10～500ppmの量で含まれる。担体が、例えば、カリウムを含む場合、カリウムは、担体の総質量に対して、また、元素として計算して、好ましくは10～1000ppmの範囲の量であり、より好ましくは10～500ppmの量、より好ましくは10～300ppmの量で含まれる。本発明のある実施形態においては、担体が、例えば、10～1500ppmの量のナトリウム、及び10～1000ppmの量のカリウムを含む。

10

【0021】

したがって、本発明は、また、担体の総質量に対して、また、次の各場合に元素として計算して、10～1500ppmの量のナトリウム、及び10～1000ppmの量のカリウム、特に好ましくは10～500ppmの量のナトリウム、及び10～300ppmの量のカリウムを含む担体を有する触媒について説明する。

【0022】

担体が、例えば、アルカリ土類金属を含む場合、かかる金属は、担体の総質量に対して、また、元素として計算して、好ましくは、全量が最大で2500ppmの範囲で含まれ、例えば、10～2500ppmの範囲、より好ましくは10～1200ppmの量、より好ましくは10～700ppmの量で含まれる。一実施形態では、担体は、カルシウム及びマグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属を含む。担体が、例えば、カルシウムを含む場合、担体は、カルシウムを、担体の総質量に対して、また、元素として計算して、10から1500ppmの範囲の量で含むのが好ましく、さらに好ましくは10～1000ppmの量、さらに好ましくは10～500ppmの量のカルシウムを含む。担体が、例えば、マグネシウムを含む場合、担体は、マグネシウムを、担体の総質量に対して、また、元素として計算して、10～800ppmの範囲の量で含むのが好ましく、さらに好ましくは10～500ppmの量、さらに好ましくは10～250ppmの量のマグネシウムを含む。

20

30

【0023】

したがって、本発明は、また、各々の場合に担体の総質量に対して、また、元素として計算して、10～800ppmの量のマグネシウム、及び10～1500ppmの量のカルシウムを含む担体を有する触媒について説明する。特に好ましくは、担体は、各々の場合に担体の総質量に対して、また、元素として計算して、例えば、10～1500ppmの量のナトリウム、10～1000ppmの量のカリウム、10～800ppmの量のマグネシウム、及び10～1500ppmの量のカルシウムを含む。

【0024】

担体が、例えば、ケイ素を含む場合、担体は、ケイ素を、担体の総質量に対して、また、元素として計算して、50～10000ppmの範囲の量で含むのが好ましく、さらに好ましくは50～5000ppmの量、さらに好ましくは50～600ppmの量を含む。

40

【0025】

本発明の目的のために好ましい担体は、例えば、少なくとも90%の純度を有し、かつ、次の各場合に元素として計算して、また、担体の総質量に対して、50～10000ppmのケイ素、10～1500ppmのナトリウム、及び10～2500ppmの全(in total)アルカリ土類金属を含むアルファ-酸化アルミニウムである。なお、担体は、アルカリ土類金属としてカルシウム及び/又はマグネシウムを含むことが好ましい。特に好ましいのは、少なくとも98%の純度を有し、かつ、次の各場合に元素として計算して、ま

50

た、担体の総質量に対して、50～5000ppmのケイ素、10～800ppmのナトリウム、及び10～700ppmの全アルカリ土類金属を含むアルファ-酸化アルミニウムである。

【0026】

本発明の触媒に使用する担体は、好ましくは、 $0.1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の、さらに好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の、さらに好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の、さらに好ましくは $0.6 \sim 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の、特に好ましくは $0.6 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の、規格ISO 9277に記載された方法に従って測定したBET表面積を有する。

【0027】

さらに、本発明の触媒に使用する担体は、好ましくは、直径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある細孔を有する。なお、細孔径分布は、単峰性又は多峰性(polymodal)、例えば、二峰性、三峰性又は四峰性であることができる。なお、担体は、二峰性の細孔径分布を有することが好ましい。さらに好ましいのは、担体が、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 及び $15 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 及び $17 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 及び $20 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 及び $20 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲にピーク最大値(peak maximum)がある二峰性の細孔径分布を有することである。細孔直径は、Hgポロシメトリ(細孔測定)法により測定する(規格DIN 66133:1993-06に記載されている)。上記で用いた用語「 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 及び $15 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にピーク最大値がある二峰性の細孔径分布」は、二つのピーク最大値のうち一つが $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあり、他のピーク最大値が $15 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあることを示す。

【0028】

したがって、本発明は、また、担体が二峰性の細孔径分布、好ましくは、Hgポロシメトリ法より測定して $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲の細孔直径を有する細孔、及び $15 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の細孔直径を有する細孔を、少なくとも、含む二峰性の細孔径分布を有する触媒について説明する。

【0029】

担体の幾何学的形状は一般的にあまり重要ではないが、有利には、担体は粒子の形態であるべきで、この場合には、触媒的に活性な銀粒子及び必要に応じて更なる促進剤で被覆された担体の外表面積及び担体の内部表面積の大部分まで反応ガスが妨害されないで拡散することができる。担体の幾何学的形状は、反応器全体の長さによって圧力損失が極めて小さく確保されるよう選択する必要がある。好ましい実施形態においては、担体は、成形体として、例えば、押出物、中空押出物、スター押出物(star extrudate)、球、リング又は中空リングとして使用する。担体は中空体の形状を有する成形体であることが好ましい。特に好ましいのは、次の形状(外径×長さ×内径、それぞれの場合mm単位である)を持つシリンダ、すなわち円筒である： $5 \times 5 \times 2$ 、 $6 \times 6 \times 3$ 、 $7 \times 7 \times 3$ 、 $8 \times 8 \times 3$ 、 $8 \times 8 \times 5$ 、 $8 \times 8 \times 3 \times 5$ 、 $8 \times 8 \times 5 \times 3 \times 5$ 、 $8 \times 8 \times 5 \times 3 \times 5$ 、 $9 \times 9 \times 3$ 、 $9 \times 9 \times 5$ 、 $9 \times 9 \times 3 \times 5$ 。ここに示したそれぞれの長さは $\pm 0.5 \text{ mm}$ の幅で公差の対象となる。

【0030】

本発明によれば、上述した成形体の1種以上から得た粉碎触媒材料の形態で触媒を使用することも可能である。

【0031】

担体の吸水率は、例えば、真空冷水取込み(vacuum cold-water uptake)によって測定して、 $0.35 \text{ ml/g} \sim 0.65 \text{ ml/g}$ の範囲、好ましくは $0.42 \text{ ml/g} \sim 0.52 \text{ ml/g}$ の範囲である。

【0032】

本発明の触媒は、活性金属として銀を含む。触媒の総質量に対して、また、元素として計算して、5～35質量%、特に10～30質量%、好ましくは10～25質量%の量の

銀を含むことができる。銀は、好ましくは、塩又は銀錯体であることができる銀化合物の形態で担体上に堆積する。銀化合物は、好ましくは、溶液として、特に、水溶液として適用(apply)する。可溶性形態の銀化合物を得るためには、例えば、エタノールアミン、EDTA、1,3-又は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などの錯化剤を該銀化合物、例えば、酸化銀(I)又はシュウ酸銀(I)に適切な方法で添加することができる。この錯化剤は同時に還元剤として作用することができる。特に好ましいのは、銀-アミン化合物の形態、特に好ましくは銀-エチレンジアミン化合物の形態で銀を適用することである。

【0033】

さらに、本発明の触媒は、促進剤として1種以上の更なる元素を含む。本発明の目的にとって、促進剤は触媒の構成成分である。かかる成分により、それを含まない触媒に比して、例えば、選択性、活性、転化率、収率及び/又は動作寿命などの1つ以上の触媒特性を改善することができる。好ましいのは、反応条件下で化学的に安定であり、かつ、望ましくない反応を引き起こさない化合物である。促進剤の使用量としては、通常、全体量は10~3000ppmであり、促進剤個々の使用量は5~1500ppm、さらに好ましくは10~1300ppm、特に好ましくは50~1300ppmである。これら数値は触媒の総質量に対するものであり、また、元素の総和として計算したものである。促進剤は、好ましくは、化合物の形態で担体へ適用する。例えば、錯体の形態又は塩の形態で、例えば、ハロゲン化物、フッ化物、臭化物又は塩化物の形態で、又はカルボン酸塩、硝酸塩、硫酸塩又は硫化物、リン酸塩、シアン化物、水酸化物、炭酸塩、酸化物、シュウ酸塩の形態で、又はヘテロポリ酸の塩として、例えば、レニウムのヘテロポリ酸の塩の形態で適用する。

10

20

【0034】

本発明の触媒は、促進剤としてレニウムを含む。担体は、担体の総質量に対して、また、元素として計算して、50~600ppmの量のレニウムを含むことができ、さらに好ましくは100~450ppmの量、さらに好ましくは150~400ppmの量のレニウムを含むことができる。レニウムは、好ましくは、化合物として、例えばハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物、レニウム酸塩(rhenate)、過レニウム酸塩(per-rhenate)として、又は酸として適用する。適切なレニウム化合物の具体例としては、過レニウム酸アンモニウム、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)、及び酸化レニウム(VII)がある。本発明の目的のためにあっては、レニウムを過レニウム酸アンモニウムとして担体へ適用することが特に好ましい。

30

【0035】

本発明の触媒は、促進剤としてセシウムを含む。担体は、担体の総質量に対して、また、元素として計算して、20~850ppmの量、特に100~600ppmの量のセシウムを含むことができる。セシウムは、好ましくは、セシウム化合物として担体へ適用する。ここでは、原則的に、適切なセシウム化合物はいかなるものも使用することができる。好ましいのは、水酸化セシウムの形態でセシウムを適用することである。

【0036】

本発明の触媒は、促進剤としてリチウムを含む。担体は、担体の総質量に対して、また、元素として計算して、10~450ppmの量、特に50~300ppmの量のリチウムを含むことができる。リチウムは、好ましくは、リチウム化合物として担体へ適用する。ここでは、原則的に、適切なリチウム化合物はいかなるものも使用することができる。好ましいのは、硝酸リチウムの形態でリチウムを適用することである。

40

【0037】

本発明の触媒は、促進剤として硫黄を含む。担体は、担体の総質量に対して、また、元素として計算して、5~300ppmの量、特に5~150ppmの量の硫黄を含むことができる。硫黄は、好ましくは、硫黄化合物として担体へ適用する。ここでは、原則的に、適切な硫黄化合物はいかなるものも使用することができる。好ましいのは、硫酸アンモニウムの形態で硫黄を適用することである。

50

【0038】

本発明の触媒は、促進剤としてタングステンを含む。自然界では、タングステンは、鉄マンガン重石（同形の FeWO_4 及び MnWO_4 の固体混合物）、灰重石（ CaWO_4 ）、及び鉛重石（ PbWO_4 ）を含む、タングステン酸塩の形態で、ほぼ例外なく発見される。タングステン鉱石を機械的及び磁気的プロセスにより濃縮し、ついで濃縮物を NaOH での融解(fusion)により破壊処理する。融解物を冷却し水で浸出(leach)させてタングステン酸ナトリウム溶液を得、ついで、酸性化して、その溶液から含水 WO_3 を析出させる。 WO_3 （無水物）は、黄色の固体（融点 1200°C ）であり、わずかに歪んだ形状の立方晶レニウム三酸化物構造を有している。 WO_3 及び WO_2 の他、非化学量論的酸化物を含む、多くのタングステン酸化物が知られている。 WS_2 及び WS_3 化合物は、通常、自然界に見出されるが、水和 W_2S_5 、無水 W_2S_5 などが、 W_2S_3 及び WS_4 を含めて、知られている。これら化合物は、元素を直接結合させることによって、 H_2S 中で WO_3 を加熱することによって、又は硫黄及び炭酸カリウムで WO_3 を溶解することによって、調製することができる。R. P. Singh Gaur (JOM 2006、第58巻、第9号、45～49頁)は、タングステンの代表的な天然源（灰重石のような）はかなりの量の硫黄を含んでいること（例えば、最大で2.0質量%まで）、及び、その鉱石からタングステン酸化物を精製する過程で、少量のモリブデンを除去するために、例えば NaHS などの硫黄含有化合物を使用することを教示している。ナトリウム不純物は、第一級又は第二級アミンの硫酸塩を使用して除去される。この情報から、市販のタングステン酸中には硫黄の存在が予測されること、及び、これらの硫黄含有化合物の種類は硫化物、硫化水素、ポリスルフィド、ポリ硫化水素、亜硫酸塩、硫酸塩、及びそれらの混合物であり得ると結論付けることができる。また、S. Prasad (Can. J. Chem. 1981、59巻、563～565頁)は、陰イオン $(\text{WO}_4)^{2-}$ は H_2S と反応して、 $(\text{WO}_3\text{S})^{2-}$ 、 $(\text{WO}_2\text{S}_2)^{2-}$ 及び $(\text{WOS}_3)^{2-}$ のようなオキシチオタングステン酸塩(oxo-thio tungstate)及び/又はチオタングステン酸塩(thio tungstate)陰イオン $(\text{WS}_4)^{2-}$ を形成することを開示している。チオタングステン酸塩部分は、 WS_3 、 $(\text{WS}_4)^{2-}$ 、 $(\text{W}_2\text{S}_7)^{2-}$ 、 $(\text{W}_4\text{S}_{13})^{2-}$ 、又は $(\text{W}_4\text{S}_{15})^{4-}$ 、又はそれらの混合物の形態で存在することができる。このことは、タングステン酸中の硫黄はタングステン酸を大気中に含まれる硫黄化合物に暴露することによって由来する可能性を示す。

10

20

30

【0039】

担体は、担体の総質量に対して、また、元素として計算して、 $10 \sim 600 \text{ ppm}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 400 \text{ ppm}$ 、さらに好ましくは $80 \sim 250 \text{ ppm}$ の量のタングステンを含むことができる。本発明によれば、タングステンは、タングステンに対する硫黄の原子比が 150 ppm 以下、好ましくは 100 ppm 以下、さらに好ましくは 50 ppm 以下、一層さらに好ましくは 10 ppm 以下の化合物として、例えば、ハロゲン化物、水酸化物、シュウ酸塩、酸化物、タングステン酸塩として、又は酸として適用しなければならない。適切なタングステン化合物の例としては、酸化タングステン(VI)のようなタングステン酸化物、タングステン酸、ポリタングステン酸ナトリウム、パラタングステン酸アンモニウム、リントングステン酸及びその他タングステンのヘテロポリ酸がある。これら化合物は市販されているか、又は既知の方法により調製することができる。本発明の目的のためにあっては、タングステン酸としてタングステンを担体へ適用することが特に好ましい。

40

【0040】

特に好適な実施形態では、本発明の触媒は、触媒の総質量に基づいて、また、元素として計算して、 $10 \sim 25$ 質量%の量の銀、 $150 \sim 450 \text{ ppm}$ の量のレニウム、 $100 \sim 600 \text{ ppm}$ の量のセシウム、 $50 \sim 300 \text{ ppm}$ の量のリチウム、 $80 \sim 250 \text{ ppm}$ の量のタングステン、及び $5 \sim 150 \text{ ppm}$ の量の硫黄を、担体上に有し、該タングステンが、担体上に、タングステンに対する硫黄の原子比が 150 ppm 以下のタングステン化合物として堆積したものである。

50

【0041】

別の実施形態では、上述のように、本発明の触媒は、銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄を含み、また、少なくとも1種の更なる促進剤、例えば5種、4種、3種又は2種の更なる促進剤又は1種の更なる促進剤を含む。従来技術で知られている促進剤は、全て、少なくとも1種の更なる促進剤であると考えられる。上記の、少なくとも1種の更なる促進剤は、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガン、モリブデン、カドミウム、クロム、スズ及びそれらの2種以上の混合物からなる群から選択するのが、好ましい。触媒が、クロム、マンガン、モリブデン、スズ及びそれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、少なくとも1種の更なる促進剤を含むことが、特に、好ましい。

10

【0042】

促進剤、より好ましくは、促進剤化合物は、好ましくは、適用前に、適切な溶媒に、好ましくは水に溶解させる。次に、生成した溶液で1種以上の促進剤を含むものを担体に含浸させる(impregnated)ことが好ましい。複数の促進剤を加える場合には、一緒に又は別々に、単一の含浸工程で又は複数の含浸工程で担体に適用することができる。1種以上の促進剤を含む溶液に関しては、任意の適切な方法で製造することができる。例えば、複数の促進剤を別々に各々1つの溶液に溶解することができ、その結果生ずる、各々1種の促進剤を含む各溶液を、その後、含浸に用いることができる。また、同様に、2種以上の促進剤と一緒に溶液に溶解させ、その後、生成する溶液を含浸に使用することも可能である。加えて、含浸の前に、少なくとも1種の促進剤を含む生成する各溶液を合し、その結果生成する、全ての促進剤を含む溶液を担体に適用することも可能である。

20

【0043】

少なくともタングステン、セシウム、リチウム、硫黄及びレニウムを促進剤として使用する場合、格別好適な実施形態では、セシウムを含む少なくとも1つの溶液、タングステンを含む更なる溶液、リチウム及び硫黄を含む更なる溶液、レニウムを含む更なる溶液を製造する。各溶液を、別々の含浸工程で担体に適用するか、又は、適用する前に、各溶液を合して一の溶液を形成し、次いで、含浸に使用する。好ましいのは、各溶液と一緒に担体に適用することであるが、さらに好ましいのは、銀-アミン化合物として、好ましくは銀-エチレンジアミン化合物として、銀を含む混合物と一緒に担体に適用することである。

30

【0044】

銀の適用に関しては、エチレンオキシド製造用の銀触媒を製造するための従来技術のすべての含浸及び堆積プロセスを用いて、銀を担体に適用することができる。これらのプロセスは、1つ又は複数の含浸及び焼工程を含むことができる。銀触媒製造の適切なプロセスは、例えば、DE-A 23005112、DE-A 2521906、EP-A 0014457、EP-A 0085237、EP-A 00384312、DE-A 2454927、DE-A 3321895、EP-A 0229465、DE-A 3150205、EP-A 0172565及びEP-A 0357293に開示されている。

【0045】

銀は、1種以上の促進剤と別々に又は一緒に適用することができる。好ましいのは、銀及び少なくとも1種の促進剤を含む混合物を、例えば、含浸(impregnation)、噴霧(spraying)又は混合(mixing)プロセスによって担体に適用することである。促進剤及び銀の適用順序は、一般に自由に選択することができ、すなわち、銀及び促進剤を担体に同時に適用する実施形態が含まれる。同様に、銀及び促進剤を別々の工程で担体に適用する実施形態も含まれる。この場合、各工程の順序は、一般に自由に選択することができる。また、銀を適用する前又は後に、促進剤の一部を担体に適用し、促進剤の残りの部分を銀と同時に適用する実施形態も含まれる。なお、好ましいのは、銀及び促進剤を同時に担体に適用することである。

40

【0046】

本発明の別の実施形態は、アルケンのエポキシ化用の触媒を製造する方法であって、担

50

体上に、銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄を堆積することを含み、ここで、該タングステンは、担体上に、タングステンに対する硫黄の原子比が150 ppm以下のタングステン化合物として堆積する必要があることを特徴とする方法である。

【0047】

上記の適用(application)は、原則として、任意の適切な方法によって、例えば、担体に含浸させる(impregnation)ことによって行うことができる。好ましくは、室温で真空含浸することによって適用する。真空含浸では、まず、担体を、好ましくは500 mbar以下の範囲の圧力、さらに好ましくは250 mbar以下の圧力、特に好ましくは50 mbar以下の圧力で、かつ、好ましくは2 ~ 50 の範囲の温度、さらに好ましくは5 ~ 30 の範囲の温度、特に好ましくは室温で処理する。また、この真空処理は、例えば、少なくとも1分、好ましくは少なくとも5分の時間、さらに好ましくは5分~120分の範囲、特に10分~45分の範囲、特に好ましくは15分~30分の範囲の時間、実施する。真空処理後に、少なくとも1つの溶液、例えば、銀、モリブデン及びスズを含む混合物、又は少なくとも1種の更なる促進剤を含む少なくとも1つの溶液、好ましくは銀、モリブデン及びスズ及び少なくとも1種の促進剤を含む混合物を担体に適用する。その溶液は、好ましくは、滴下させ、又はスプレーするが、好ましいのはスプレーすることである。この場合には、ノズルを用いて適用することが好ましい。塗布後、好ましくは、担体からさらに排気(evacuated)する。好ましくは500 mbar以下の範囲の圧力、さらに好ましくは250 mbar以下の圧力、特に好ましくは50 mbar以下の圧力で、かつ、好ましくは2 ~ 50 の範囲の温度、さらに好ましくは5 ~ 30 の範囲の温度、特に好ましくは室温で排気を実施するのが好ましい。また、この真空処理は、例えば、少なくとも1分、好ましくは少なくとも5分の時間、さらに好ましくは5分~120分の範囲、特に10分~45分の範囲、特に好ましくは10分~20分の範囲の時間、実施する。

10

20

30

【0048】

銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄、及び必要に応じて更なる促進剤を担体に適用した後に続いては、少なくとも1つの後処理工程、例えば1つ、2つ、又はそれ以上の乾燥工程を行う。乾燥は、通常、2 ~ 200 の範囲の温度で行う。後処理工程は、例えば、上記のような真空処理による乾燥である。

【0049】

そこで、本発明の別の実施形態は、アルケンのエポキシ化用触媒を製造する方法であって、担体上に、銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄を堆積させる工程、及び乾燥工程を含み、ここで、該タングステンは、担体上に、タングステンに対する硫黄の原子比が150 ppm以下のタングステン化合物として堆積する必要がある方法である。

【0050】

銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄、及び必要に応じて更なる促進剤を担体に適用した後、必要に応じて、乾燥工程の後、担体材料をか焼することが好ましい。か焼を行うには、150 ~ 750 の範囲、好ましくは200 ~ 500 の範囲、さらに好ましくは220 ~ 350 の範囲、さらに好ましくは250 ~ 300 未満の範囲、特に好ましくは270 ~ 295 の範囲の温度で行うことが好ましく、このとき、か焼時間は、一般に、少なくとも5分以上であり、例えば、5分~24時間の範囲内又は10分~12時間の範囲内である。か焼時間は、5分~3時間の範囲が特に好ましい。か焼は、一定の温度で行うことができる。さらに、温度をか焼時間中に連続的に又は不連続的に変化させる実施形態も含まれる。

40

【0051】

か焼は、この目的に適した任意のガス雰囲気中で、例えば、不活性ガス中で、又は不活性ガス及び10 ppm~21体積%の酸素との混合物中で行うことができる。挙げることのできる不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン、二酸化炭素、ヘリウム及び上記

50

不活性ガスの混合物がある。不活性ガス中ではか焼を実施する場合には、窒素が特に好ましい。また、別の好適な実施形態では、空気及び／又は希薄空気を使用する。

【0052】

また、か焼は、マッフル炉、対流式オープン中で、回転炉及び／又はベルトか焼オープン中で実施するのが好ましい。

【0053】

そこで、本発明の別の実施形態は、アルケンのエポキシ化用触媒を製造する方法であって、担体上に、銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄を堆積させること、及び乾燥工程及び、か焼を行うこと（好ましくは270～295の範囲の温度で行う）を含み、ここで、該タングステンは、担体上に、タングステンに対する硫黄の原子比が150ppm以下のタングステン化合物として堆積する必要がある方法である。

10

【0054】

本発明の好ましい実施形態においては、上述した方法によって得た、銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄を含浸させた担体材料であって、温度 T_0 を有する材料を多段階プロセスでか焼する。この方法は、少なくとも以下の工程を含む。

【0055】

(1) 含浸担体材料を温度 T_0 から温度 T_1 まで、少なくとも30K/minの加熱速度で、好ましくは30～150K/minの範囲、より好ましくは30～80K/minの範囲、さらに一層好ましくは40～75K/minの範囲の加熱速度で、加熱する工程、

20

(2) 温度 T_1 に加熱した担体材料を温度 T_2 に保持する(holding)工程、ここで、 T_2 は、好ましくは $0.95T_1 \sim 1.1T_1$ の範囲にある、

(3) 温度 T_2 に保持した担体材料を温度 T_3 まで冷却する工程、ここで、 T_3 は60以下である。

【0056】

含浸の際、特に、格別好適な一工程含浸の際、含浸担体材料を T_0 よりも高い温度で得た場合には、本発明では、まず、該材料を温度 T_0 まで冷却する。

【0057】

35までの範囲内、例えば、30までの範囲内の温度 T_0 が原則として考えられる。温度 T_0 は、好ましくは、5～20の範囲内、さらに好ましくは10～15の範囲内にある。

30

【0058】

好適な実施形態においては、温度 T_0 は、本発明によれば、得た含浸担体材料が、工程(1)で少なくとも30K/minの加熱速度で、本発明によって加熱する前に予備乾燥に供する必要のないような温度である。

【0059】

したがって、好ましくは、本発明は、上述した方法により得た、銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄、並びに、必要に応じて更なる促進剤を含浸させた担体材料を、少なくとも30K/minの加熱速度で加熱する前に、35より高い温度、好ましくは30より高い温度、より好ましくは25より高い温度、さらに好ましくは20より高い温度に曝すことのない方法を提供する。

40

【0060】

本発明に係るか焼方法の工程(1)では、温度 T_0 で提供された含浸担体材料は、少なくとも30K/minの加熱速度で加熱される。

【0061】

最大150K/min、例えば、最大100K/min又は80K/minの加熱速度が考えられる。工程(1)における加熱速度は、好ましくは30～150K/minの範囲、さらに好ましくは30～80K/minの範囲、さらに一層好ましくは40～75K/minの範囲にある。

【0062】

50

本発明に係るか焼方法の工程(1)では、温度 T_0 から温度 T_1 まで担体材料を加熱する。

【0063】

本発明によれば、含浸担体材料のか焼に適する温度 T_1 まで加熱を行う。ここでは、温度 T_1 として、原則として、最高で350までの温度、例えば、最高で340又は最高で330又は最高で320又は最高で310又は最高で300までの温度が考えられる。一方、好ましい最低温度 T_1 は250の領域にある。したがって、250～310の範囲、又は250～300の範囲の温度 T_1 が考えられる。しかし、本発明によれば、300未満のか焼温度を設定することが可能であることが見出された。したがって、本発明は、上述した方法において、温度 T_1 が300未満、好ましくは299以下である方法を提供する。

10

【0064】

本発明によれば、温度 T_1 は、好ましくは250～295の範囲内、より好ましくは260～295の範囲内、より好ましくは270～295の範囲内、より好ましくは270～290の範囲内、例えば、270～285の範囲内、275～290の範囲内、又は275～285の範囲内にある。

【0065】

本発明に係る加熱速度を達成する方法に関して、原則として、何も制限がない。温度 T_0 に存在する担体材料を加熱中、ガスと接触させることが好ましく、また、担体材料をこのガスを使って加熱することがさらに好ましい。なお、当該ガスは担体材料を温度 T_1 まで加熱することを可能とする温度を有する。

20

【0066】

担体材料を加熱するため担体材料と接触させるガスの化学組成に関しては、原則として何も制限がない。したがって、当該ガスには酸素が含まれると考えられる。例えば、酸素含有量が最大100体積%までのガス又は最大25体積%までのガスを挙げることができる。例えば、空気の使用も考えられる。また、さらに低い酸素含有量も考えられ、例えば、窒素と空気との混合物、例を挙げると、希薄空気が考えられる。最大20体積%まで、最大15体積%まで、最大10体積%まで、最大5体積%まで、最大1体積%までの酸素含有量のガスを用いることができる。本発明にあっては、特に好ましいのは、不活性ガス又は2種以上の不活性ガスの混合物を使用することであり、このとき、酸素含有量は、加熱用ガスとして、好ましくは10ppm未満であり、さらに好ましくは5～9ppmの範囲にある。不活性ガスとして、例として、窒素、二酸化炭素、アルゴン及び/又はヘリウムを挙げることができる。本発明にあっては、窒素を不活性ガスとして使用するのが、特に好ましい。

30

【0067】

そこで、本発明は、上述した方法において、担体材料を不活性ガス I_1 に接触させることによって工程(1)の加熱を実施する方法を提供する。

【0068】

そこで、本発明は、好ましくは、上述した方法において、担体材料を10ppm未満、好ましくは5～9ppmの酸素を含む不活性ガス I_1 に接触させることによって工程(1)の加熱を実施する方法を提供する。

40

【0069】

そこで、本発明は、さらに好ましくは、上述した方法において、担体材料を不活性ガス I_1 に接触させることによって工程(1)の加熱を実施する方法であって、ここで不活性ガスが窒素であり、また、不活性ガスが10ppm未満、好ましくは5～9ppmの酸素を含むものである方法を提供する。

【0070】

上記文言「不活性ガス I_1 が10ppm未満、好ましくは5～9ppmの酸素を含む」とは、ここでは、不活性ガス I_1 と酸素とを含むガス混合物であって、10ppm未満、又は5～9ppmの酸素含有量がガス混合物の酸素含有量に関係するものであり、また、

50

不活性ガス I_1 が 2 種以上の不活性ガスの混合物であってもよいガス混合物のことをいう。

【0071】

本発明の目的のために、工程(1)における加熱中に担体材料と接触させるガスは、極めて特に好ましくは、工業用窒素であり、好ましくは、空気の分別から得られる工業用窒素であり、この窒素は、典型的には、99.995～99.9999の量の窒素、6～8ppmの量の酸素、及び痕跡量の希ガスを含む。

【0072】

加熱中に担体材料と接触させるガスの温度は、原則として、本発明の加熱速度を可能にすることができるように、かつ、担体材料を温度 T_1 まで持っていくことができるように選択する。工程(1)で加熱中に担体材料と接触させるガスは、好ましくは、 $T_1 \sim 1.1T_1$ の範囲、より好ましくは $T_1 \sim 1.07T_1$ の範囲、より好ましくは $T_1 \sim 1.05T_1$ の範囲の温度を有する。

【0073】

工程(1)における担体材料のガスとの接触は、原則として、本発明に係る加熱速度が担体材料について達成されることが保証される限り、任意の所望の方法で行うことができる。この点で、特に好ましいのは、担体材料を当該ガスの流れ、好ましくは不活性ガス I_1 の流れと接触させること、すなわち、担体材料にガスを通すことである。ここでは、基本的には、本発明に係る加熱速度が達成されるように、ガスの体積流量を選択する。特に、本発明に係る加熱速度が担体材料と接触させるガスの温度及び体積流量の組合せにより達成されるように、ガスの体積流量を選択する。その体積流量は、2500～5000 m^3/h の範囲、特に3200～4500 m^3/h の範囲にあるのが特に好ましい。

【0074】

好適な実施形態では、本発明は、上述した方法において、不活性ガス I_1 、好ましくは窒素を工程(1)で加熱する担体材料に通過させる方法を提供する。ここにおいて、不活性ガス I_1 は、好ましくは10ppm未満、さらに好ましくは5～9ppmの酸素を含み、 I_1 は、好ましくは $T_1 \sim 1.1T_1$ の範囲内の温度を有しており、また、 I_1 は、好ましくは2500～5000 m^3/h 、より好ましくは3200～4500 m^3/h の範囲の体積流量で担体材料を通過させる。

【0075】

工程(1)によって担体材料を加熱する際、加熱速度は一定であってもよく、又は変動してもよいが、加熱に要する総時間で割った温度差($T_1 - T_0$)から算出した、全体の加熱速度が少なくとも30K/minであるか、好ましくは30～80K/minの範囲内、より好ましくは30～75K/minの範囲内、30～70K/minの範囲内であることが保証されることが条件となる。全加熱操作中の加熱速度は、好ましくは少なくとも30K/minであり、さらに好ましくは30～80K/minの範囲、さらに好ましくは30～75K/minの範囲、さらに好ましくは30～70K/minの範囲にある。

【0076】

加熱速度に関して、本発明で可能な範囲は、例えば、35～80K/min、又は40～75K/min、又は40～70K/min、又は45～70K/min、又は50～70K/min、又は55～70K/min、又は60～70K/min、又は65～70K/minである。

【0077】

本発明に係るか焼方法の工程(2)によれば、温度 T_1 まで加熱した担体材料を、加熱後、好ましくは加熱直後、本発明に係るか焼の目的に適切な温度 T_2 に維持する。ここでは、好ましいのは、温度 T_1 の領域にある温度 T_2 である。特に好ましいのは、 $0.95 \sim 1.1T_1$ の範囲内の温度 T_2 であり、例えば、 $0.95 \sim 1.05T_1$ 、 $0.96 \sim 1.04T_1$ 、 $0.97 \sim 1.03T_1$ 、 $0.98 \sim 1.02T_1$ 、又は $0.99 \sim 1.01T_1$ の範囲内の温度 T_2 である。温度 T_2 は、300 未満、好ましくは299 以

10

20

30

40

50

下であるように選択するのが好ましい。

【0078】

担体材料を温度 T_2 に保持することの内容は、保持している時間の間、 T_2 の値が、一定ではなく、上述した制限内で変化する場合の実施形態をも含む。したがって、本発明は、また、とりわけ、上記の制限 T_2 内にある2つ以上の異なる温度で保持を実施する内容の実施形態を含む。

【0079】

担体材料を温度 T_2 で保持する時間は、原則として、いかなる制限も受けない。本発明の目的のために、好ましいのは、1～15分、好ましくは2～10分、より好ましくは3～5分の範囲の時間、工程(2)で、温度 T_2 に担体を保持することである。

10

【0080】

工程(2)における、本発明に係る担体保持を実施する方法については、原則として、制限がない。温度 T_2 に保持する際、担体材料を温度 T_2 に維持することを可能にさせる温度を有するガスに担体材料を接触させるのが好ましい。

【0081】

担体材料を温度 T_2 に保持するため担体材料と接触させるガスの化学組成に関しては、原則として、何も制限がない。したがって、例えば、当該ガスは酸素を含むと考えられる。このとき、例えば、ガスの酸素含有量は、最大で100体積%まで、又は最大で25体積%までであることが可能である。例えば、空気の使用も考えられる。また、さらに低い酸素含有量も考えられ、例えば、窒素と空気との混合物、例を挙げると、希薄空気が考えられる。最大20体積%まで、最大15体積%まで、最大10体積%まで、最大5体積%まで、最大1体積%までのガスの酸素含有量を上げることができる。本発明にあっては、特に好ましいのは、不活性ガス又は2種以上の不活性ガスの混合物を使用することであり、このとき、酸素含有量は、温度 T_2 に保持するためのガスとして、好ましくは10ppm未満であり、さらに好ましくは5～9ppmの範囲にある。不活性ガスとして、例として、窒素、二酸化炭素、アルゴン及びヘリウムを上げることができる。本発明にあっては、窒素を不活性ガスとして使用するのが、特に好ましい。

20

【0082】

そこで、本発明は、上述した方法において、担体材料を不活性ガス I_2 に接触させることによって工程(2)の保持を実施する方法を提供する。

30

【0083】

本発明は、好ましくは、上述した方法において、担体材料を10ppm未満、好ましくは5～9ppmの酸素を含む不活性ガス I_2 に接触させることによって工程(2)の保持を実施する方法を提供する。

【0084】

本発明は、さらに好ましくは、上述した方法において、担体材料を不活性ガス I_2 に接触させることによって工程(2)の保持を実施し、ここで不活性ガスが、窒素であり、10ppm未満、好ましくは5～9ppmの酸素を含むものである方法を提供する。

【0085】

上記文言「不活性ガス I_2 が10ppm未満、好ましくは5～9ppmの酸素を含む」とは、ここでは、不活性ガス I_2 と酸素とを含むガス混合物を指すものであり、ここで、10ppm未満、又は5～9ppmの酸素含有量はガス混合物の酸素含有量に関係し、また、不活性ガス I_2 は2種以上の不活性ガスの混合物であることができる。

40

【0086】

本発明の目的のために、工程(2)における保持中に担体材料を接触させるガスは、極めて特に好ましくは、工業用窒素であり、好ましくは、空気の分別から得られる工業用窒素であり、この窒素は、典型的には、99.995～99.9999体積%の量の窒素、6～8ppmの量の酸素、及び痕跡量の希ガスを含む。

【0087】

保持中に担体材料と接触させるガスの温度は、原則として、本発明に係る保持温度を可

50

能にすることができるように選択する。工程（２）で保持中に担体材料を接触させるガスは、好ましくは、 $T_2 \sim 1.1 T_2$ の範囲の温度を有し、より好ましくは、 $T_2 \sim 1.07 T_2$ の範囲、より好ましくは、 $T_2 \sim 1.05 T_2$ の範囲、例えば、 $T_2 \sim 1.04 T_2$ の範囲、又は $T_2 \sim 1.03 T_2$ の範囲、又は $T_2 \sim 1.02 T_2$ の範囲、又は $T_2 \sim 1.01 T_2$ の範囲の温度を有する。

【００８８】

工程（２）における担体材料とガスとの接触は、本発明に従って担体材料を温度 T_2 に保持することが保証される限り、原則として、任意の所望の方法で行うことができる。この点で、特に好ましいのは、担体材料を当該ガスの流れ、好ましくは不活性ガス I_2 の流れと接触させること、すなわち、担体材料にガスを通すことである。ここでは、ガスの体積流量は、基本的には、本発明に従って担体材料を温度 T_2 に保持することができるように選択する。特に、担体を温度 T_2 に本発明に従い保持することが、担体材料と接触させるガスの温度と体積流量との組合せによりできるように、ガスの体積流量を選択する。その体積流量は、 $1000 \sim 3000 \text{ m}^3 / \text{h}$ の範囲、さらに好ましくは $1500 \sim 2000 \text{ m}^3 / \text{h}$ の範囲にあるのが特に好ましい。

10

【００８９】

好適な実施形態では、本発明は、上述した方法において、工程（２）で温度 T_2 に保持する担体材料に不活性ガス I_2 、好ましくは窒素を通過させる方法を提供する。ここにおいて、不活性ガス I_2 は、好ましくは 10 ppm 未満、さらに好ましくは $5 \sim 9 \text{ ppm}$ の酸素を含み、 I_2 は、好ましくは $T_2 \sim 1.05 T_2$ の範囲内の温度を有しており、また、 I_2 は、好ましくは、 $1000 \sim 3000 \text{ m}^3 / \text{h}$ 、より好ましくは $1500 \sim 2000 \text{ m}^3 / \text{h}$ の範囲の体積流量で担体中を流れる。

20

【００９０】

不活性ガス I_1 を本発明の目的のため不活性ガス I_2 として使用することは好ましいことではあるが、必須ではない。なお、そのとき、上述したように、不活性ガス I_2 の体積流量を不活性ガス I_1 の体積流量とは異ならせることができ、さらに／あるいは、不活性ガス I_2 の温度を不活性ガス I_1 の温度とは異ならせることができる。

【００９１】

本発明に係るか焼方法の工程（３）において、温度 T_2 に保持した担体材料を、保持した後、好ましくは保持した直後に、温度 T_3 まで冷却する。 T_3 の値に関しては、原則として、特に制限はない。本発明の目的のためには、 60 以下の温度 T_3 が好ましい。

30

【００９２】

工程（３）の、本発明に係る冷却を実現する方法については、原則として、何ら制限がない。温度 T_3 まで冷却する際、担体材料を温度 T_3 まで冷却せしめる温度を有するガスに担体材料を接触させるのが好ましい。

【００９３】

担体材料を温度 T_3 まで冷却するため担体材料と接触させるガスの化学組成に関しては、原則として、何も制限がない。それゆえ、例えば、工程（１）又は（２）で使用した不活性ガスを当該ガスとして用いることが考えられる。本発明にあっては、特に好ましいのは、酸素含有量が、少なくとも 5 体積％、好ましくは少なくとも 10 体積％、より好ましくは少なくとも 15 体積％、より好ましくは少なくとも 20 体積％のガスを温度 T_3 まで冷却するためのガスとして使用することである。具体的には、工程（３）の冷却を行うため、空気が本発明に従って使用される。

40

【００９４】

本発明の方法においては、工程（３）における担体材料の冷却は、好ましくは $30 \sim 80 \text{ K} / \text{min}$ の範囲、さらに好ましくは $40 \sim 60 \text{ K} / \text{min}$ の範囲、さらに一層好ましくは $45 \sim 55 \text{ K} / \text{min}$ の範囲にある冷却速度で行う。

【００９５】

このようにして得たか焼及び冷却した担体材料は、工程（３）の直後に触媒として用いることもできるし、あるいは、適切な方法で貯蔵しておくこともできる。

50

【0096】

上記か焼方法に用いる装置に関しては、本発明に係る工程(1)の加熱、好ましくは、また、本発明に係る工程(2)の保持、好ましくは、また、本発明に係る工程(3)の冷却を、上述したように実施することが保証される限り、本質的に何ら制限がない。本発明によれば、少なくとも工程(1)の加熱をすること、好ましくは工程(1)の加熱をすること及び工程(2)の保持をすること及びまた工程(3)の冷却をすることを連続的に行うこととする実施形態が好適である。格別好ましいのは、本発明の方法を、工程(1)では、好ましくは、少なくとも工程(1)及び(2)では、ベルトか焼炉内で実施することである。

【0097】

促進剤を適用する時間に関しては、上記のか焼後に、適用することができる。同様に、銀化合物と一緒に促進剤を担体に適用することも可能である。

【0098】

従って、上記少なくとも1種の更なる促進剤、すなわち、5種の異なる更なる促進剤、4種の異なる更なる促進剤、3種の異なる更なる促進剤、2種の異なる更なる促進剤、又は1種の更なる促進剤を担体に適用し、このように処理した担体を、その後、上述したように単にか焼して本発明に係る触媒を得るという実施形態も本発明に含まれる。

【0099】

本発明は、さらに、エチレンからエチレンオキシドを製造するための方法を提供する。この方法は、アルケンのエポキシ化用の触媒の存在下でエチレンを酸化することを含む。ここで、該触媒は、担体上に、銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄を有し、該タングステンが、担体上に、タングステンに対する硫黄の原子比が150 ppm以下のタングステン化合物として堆積したものである。

【0100】

また、本発明は、担体上に銀、レニウム、セシウム、リチウム、タングステン及び硫黄を有するアルケンのエポキシ化用の触媒であって、該タングステンが、担体上に、タングステンに対する硫黄の原子比が150 ppm以下のタングステン化合物として堆積したものである触媒を使用する方法を提供する。

【0101】

本発明によれば、エポキシ化は、当業者に知られているすべての方法により行うことができる。ここでは、従来技術のエチレンオキシド製造プロセスで使用する全ての反応器を使用することが可能である。例えば、外部冷却のシェルアンドチューブ型(shell-and-tube)反応器(参照：ウルマン工業化学百科事典(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)、第5版、A-10巻、117-135、123-125頁、VCH-Verlagsgesellschaft、ヴァインハイム1987)、又は緩い(loose)触媒床及び冷却管を具備する反応器、例えば、DE-A3414717、EP0082609及びEP-A0339748に記載された反応器を用いることができる。少なくとも1つのチューブ反応器中で、好ましくは、シェルアンドチューブ型反応器内で、エポキシ化を実施するのが好適である。本発明の触媒は、単独で、使用することもでき、又は、合成又は構造化触媒床(combined or structured catalyst bed)中で他の触媒と一緒に使用することもできる。

【0102】

エチレン及び酸素を使用するエチレンオキシドの製造は、本発明によれば、例えば、DE2521906A1、EP0014457A2、DE2300512A1、EP0172565A2、DE2454972A1、EP0357293A1、EP0266015A1、EP0085237A1、EP0082609A1及びEP0339748A2に記載されているような従来の反応条件下で行うことができる。エチレンと分子酸素とを含む反応ガス中に、窒素のような不活性ガス、又は水蒸気とメタンのような、反応条件下では不活性なガス、及び任意の反応モデレータ(reaction moderator)、例えば、炭化水素又は、塩化エチル、塩化ビニル又は1,2-ジクロロエタンのような有機ハロゲン化物

を、さらに混合することができる。反応ガスの酸素含有量は、爆発性のガス混合物が存在しない範囲内にあることが有利である。エチレンオキシドを製造するための反応ガスの適切な組成は、反応ガスの全体積に対して、例えば、10～80体積%の範囲、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%の範囲の量のエチレンを含むことができる。反応ガスの酸素含有量は、反応ガスの全体積に対して、10体積%以下の範囲、好ましくは9体積%以下、より好ましくは8体積%以下、極めて特に好ましくは7体積%以下の範囲にあることが有利である。

【0103】

反応ガスは、好ましくは、塩化エチル、塩化メチル、塩化ビニル又はジクロロエタン又はそれらの混合物のような、塩素含有反応モデレータを、0.01～100ppmの量で、好ましくは0.1～25ppmの量で含む。反応ガスの残りの部分は、一般的に、メタン、又は窒素のような他の不活性ガスのような炭化水素を含む。また、反応ガスは、水蒸気、二酸化炭素、又は希ガスなどの他の材料を含むこともできる。

10

【0104】

反応混合物の上記成分は、必要に応じて少量の不純物を含むことができる。例えば、エチレンは、本発明のエポキシ化に適する純度で 사용할 ことができる。適切な純度としては、典型的には少なくとも99%の純度を有するポリマー用エチレン、及び、典型的には95%未満の低い純度を有する化学用エチレンが含まれるが、これらに限定されない。不純物には、典型的には、主にエタン、プロパン及び/又はプロペンが含まれる。

20

【0105】

エポキシ化は、通常、高温で実施する。好ましくは、150～350の範囲内、より好ましくは180～300の範囲内、より好ましくは190～280の範囲であり、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、上記の方法において、180～300の範囲、好ましくは200～280の範囲の温度で、酸化を行う方法を提供する。

【0106】

酸化は、好ましくは、5bar～30barの範囲の圧力で行う。酸化は、より好ましくは5bar～25barの範囲の圧力、好ましくは10bar～20barの範囲の圧力で、特に、14bar～20barの範囲の圧力で行う。したがって、本発明は、また、上記の方法において、14bar～20barの範囲の圧力で、酸化を行う方法を提供する。

30

【0107】

酸化は連続法で行うのが好ましい。反応を連続的に行う場合、選択する反応器の型式種類、例えば、反応器の大きさ/断面積、触媒の形状及びサイズに応じて、好ましくは800～10000/hの範囲、好ましくは2000～6000/hの範囲、より好ましくは2500～5000/hの範囲のGHSV(ガス時空間速度)を用いる。なお、これらの数値は触媒の容積に基づく。

【0108】

エチレン及び酸素を用いるエチレンオキシドの製造は、有利には、循環プロセスで行うことができる。ここでは、反応混合物を反応器に通して循環させる。このとき、各パスの後(各循環周期ごとに)、新たに生成したエチレンオキシド及び反応中に生成した副生成物を生成物ガス流から除去し、また、必要量のエチレン、酸素及び反応モデレータを補充した後、生成物ガス流を再度反応器へ供給する。生成物ガス流からエチレンオキシドを分離し後処理するには、従来技術による一般的な方法により行うことができる(参照:ウルマン工業化学百科事典(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)、第5版、A-10巻、117-135、123-125頁、VCH-Verlagsgesellschaft、ヴァインハイム1987年)。

40

【実施例】

【0109】

50

実施例を用いて、本発明を以下に説明する。

【 0 1 1 0 】

実施例

1. 本発明に係る触媒を製造するための一般的方法

1. 1 使用する酸化アルミニウム担体

二峰性のアルファ - 酸化アルミニウム担体で、リング形状を持ち、下記表 1 に要約した特性を有する担体を全ての実施例で使用した。原子比を除いて、「p p m」は、本発明の明細書全体を通して質量 p p mを意味するものとする。

【 0 1 1 1 】

【表 1】

10

表 1 担体材料の特性

リング形状 (mm)	8.0 x 8.5 x 2.35
BET (m ² /g)	0.8
水の取込み量 (ml / g)	0.45
Hg - ポロシメトリ法：2つのピーク最大値 (μm)	1;60
Ca (ppm)	<600
Fe (ppm)	<250
K (ppm)	<400
Mg (ppm)	<200
Na (ppm)	<600
Si (ppm)	<900
Ti (ppm)	<100
Zn (ppm)	<100
Zr (ppm)	<100

20

【 0 1 1 2 】

30

1. 1. 銀錯体形成溶液の製造

攪拌を持続しながら、硝酸銀 550 g を完全に水 1.5 L に溶解し、その溶液を 40 まで加温した。KOH (47.8%) 402 g を 1.29 L の水と混合した。216.3 g シュウ酸の別の溶液をその KOH 溶液に添加し、その後 40 まで加温した。そのシュウ酸カリウム溶液を 45 分以内 (体積流量約 33 mL / min) に投薬ポンプを用いて硝酸銀溶液に添加し、その溶液を約 1 時間 40 で攪拌した。その後、沈殿したシュウ酸銀を濾過し、得た濾過ケーキにカリウム及び硝酸塩がなくなるまで、濾過ケーキを 1 L 水で数回洗浄した (合計約 10 L)。濾過装置に空気を流すことによって濾過ケーキから除去し、濾過ケーキの水分含量を測定した。典型的には、20.8%の含水量を有する 620 g のケーキを得た。

40

【 0 1 1 3 】

エチレンジアミン (306 g) を氷浴で約 10 まで冷却し、245 g の水を少しずつ添加した。水の添加を終えた時、(まだ湿った) シュウ酸銀 484.7 g を 30 分以内にエチレンジアミン / 水の混合物に添加した。その混合物を室温で一晩攪拌し、未溶解物質を遠心分離により除去した。銀の含有量を屈折率測定 (refractometrically) によって測定し、また、その密度を測定した。

【 0 1 1 4 】

得た溶液は 29.35 質量%の銀を含有し、1.536 g / mL の密度を有していた。

【 0 1 1 5 】

1. 2. 銀と促進剤との溶液の製造

50

工程 1.1. による銀錯体形成溶液 188.67 g に、72.43 g の水に 28.44 g の硝酸リチウム (FMC、99.3%) 及び 0.87 g の硫酸アンモニウム (Merck 社、99.4%) を溶解させることから調製した溶液 1.37 g、次いで水中 9.40 g の水酸化セシウム (HCS t a r c k、48%) 及び 88.26 g の水中に 2.72 g のタングステン酸 H_2WO_4 (HCS t a r c k、99.99% (硫黄とタングステンとの (S/W) 原子比が 0.31、又は 180 ppm のいずれかである) からなる溶液 2.05 g を加えた。最後に、94.01 g の水に 5.91 g の過レンニウム酸アンモニウム (Engelhard、99.4%) を溶解させて調製した溶液 1.90 g を添加した。合した溶液を 5 分間攪拌した。

【0116】

10

1.3. 銀及び促進剤溶液の担体への含浸

担体材料 (表 1 に記載) 173 g をロータリーエバポレーターに入れて、約 10 分間排気し 80 mbar の真空圧力の下に置いた。

【0117】

工程 1.2. に記載した銀及び促進剤溶液を 15 分以内に真空下で担体に滴下し加え、次いで、さらに 15 分間回転させた。その後、含浸させた担体は、常温常圧で 1 時間放置し、15 分ごとに軽く混合した。

【0118】

1.4. 含浸させた担体の焼

か焼炉 (HORO 社製、型式 129 ALV-SP、製造番号 53270) 中で、12 分間 290 °C で、また、 $8.3 m^3/h$ の流量で窒素を流しながら、含浸させた担体をか焼した。

20

【0119】

1.5. エポキシ化

内径 6 mm、長さ 2.2 m のステンレス鋼で構成された縦置き試験反応器内で、エポキシ化反応を行った。加熱用マントルに含まれる熱油を用いて反応器を所定の温度で加熱した。反応器に不活性ステアタイト (steatite) ボール (1.0 ~ 1.6 mm) を 212 mm の高さまで詰め、その後、スプリット触媒 (粒径 0.5 ~ 0.9 mm) を 1100 mm の高さまで充填し、さらに 707 mm の不活性ステアタイトボール (1.0 ~ 1.6 mm) を再度充填した。入口ガスは反応器の頂部に導入した。

30

【0120】

入口ガスは、35 体積%のエチレン、7 体積%の酸素、1 体積%の CO_2 、及び 2.5 ppm の塩化エチレン (EC) モデレーション (moderation)、残部として使用したメタンからなるものであった。各反応は、15 bar の圧力、 $4750 h^{-1}$ の GHSV、 $250 kg EO / m^3_{触媒} h$ の作業量で行った。

【0121】

反応温度の調節は、出口ガス流中で 2.7% のエチレンオキシド (EO) 濃度が行われるように行った。温度及び選択性の測定は、操作の 100 時間後 (すなわち、開始段階の間)、300 時間後 (すなわち、安定化段階の間)、及び 500 時間後 (すなわち、安定化段階を越えて) に行った。反応器を運転する過程で、EC モデレーションは選択性及び活性に関して触媒性能を最大化するために、2.2 ~ 7.4 ppm の間で変化させた。

40

【0122】

2. 製造した触媒

2.1. 比較例 1 (本発明ではない)

上述したように工程 1.1. ~ 1.4. において触媒 173 g を調製してエチレンオキシド触媒を形成した。工程 1.2. で使用したタングステン酸は、S/W 原子比が 180 ppm であった。

【0123】

製造した触媒は、15.5 質量%の銀、380 ppm の量のレンニウム、400 ppm の量のセシウム、190 ppm の量のリチウム、200 ppm の量のタングステン、及び 1

50

4 p p m mの量の硫黄を含有していた。

【 0 1 2 4 】

この触媒についての試験を、項目(pt.) 1 . 5 . の下で上述したように試験反応器中で行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 5 】

2 . 2 . 実施例 2 (本発明)

上述したように工程 1 . 1 . ~ 1 . 4 . において触媒 1 7 3 g を調製してエチレンオキシド触媒を形成した。工程 1 . 2 . で使用したタングステン酸は、S / W 原子比が 3 1 p p m であった。

【 0 1 2 6 】

製造した触媒は、1 5 . 5 質量 % の銀、3 8 0 p p m の量のレニウム、4 0 0 p p m の量のセシウム、1 9 0 p p m の量のリチウム、2 0 0 p p m の量のタングステン、及び 1 4 p p m m の量の硫黄を含有していた。

【 0 1 2 7 】

この触媒についての試験を、項目(pt.) 1 . 5 . の下で上述したように試験反応器中で行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 8 】

2 . 3 . 実施例 3 (本発明)

上述したように工程 1 . 1 . ~ 1 . 4 . において触媒 1 7 3 g を調製してエチレンオキシド触媒を形成した。工程 1 . 2 . で使用したタングステン酸は、S / W 原子比が 0 p p m であった。

【 0 1 2 9 】

製造した触媒は、1 5 . 5 質量 % の銀、3 8 0 p p m の量のレニウム、4 0 0 p p m の量のセシウム、1 9 0 p p m の量のリチウム、2 0 0 p p m の量のタングステン、及び 1 4 p p m m の量の硫黄を含有していた。

【 0 1 3 0 】

この触媒についての試験を、項目(pt.) 1 . 5 . の下で上述したように試験反応器中で行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 1 】

【表 2 】

表 2

	比較例 1		実施例 2		実施例 3	
	H ₂ WO ₄ の S/W 180ppm		H ₂ WO ₄ の S/W 31ppm		H ₂ WO ₄ の S/W 0ppm	
時間	温度	選択性	温度	選択性	温度	選択性
100 h	231.3℃	87.2%	227.3℃	85.8%	227.3℃	85.8%
300 h	243.2℃	89.9%	239.2℃	90.1%	239.2℃	90.1%
500 h	245.8℃	90.3 %	241.8℃	90.7 %	241.7℃	90.8 %

【 0 1 3 2 】

結果は、実施例 2 及び 3 の触媒が、比較例 1 の触媒に比して、良好な活性（すなわち、動作温度がより低いこと）と良好な選択性を有することを示している。ここで、触媒は、全てが、全触媒質量に対して 1 4 p p m の硫黄を含有しており、したがって唯一の相違は、用いたタングステン酸の硫黄含有量にあること（上記項目 1 . 2 . を参照）に留意しなければならない。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2014/066466
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 27/047(2006.01)i; B01J 23/68(2006.01)i; B01J 23/02(2006.01)i; B01J 23/35(2006.01)i; C07D 301/10(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J 23/-;B01J 27/-;C07D 301/- 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) CNPAT, CNTXT, CNKI, VEN: catalyst, epoxidation, alkene? , olefin? , sulfur, silver, ag, rhenium, re, tungsten, w, molybdenum, mo, cesium, cs, lithium, li		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011109215 A1 (SHELL OIL CO ET AL.) 09 September 2011 (2011-09-09) claims 1 and 12, example 2, description, page 3, lines 18-20, page 15, lines 9-20, page 16, lines 23-27, table 1	1-13
X	WO 2008141030 A1 (SHELL OIL CO ET AL.) 20 November 2008 (2008-11-20) claims 1-14	1-13
X	WO 2008141032 A1 (SHELL OIL CO ET AL.) 20 November 2008 (2008-11-20) claims 1-14, tables 1-3	1-13
X	WO 2008141027 A2 (SHELL OIL CO ET AL.) 20 November 2008 (2008-11-20) claims 1-8, tables 1-3	1-13
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 February 2015		Date of mailing of the international search report 01 April 2015
Name and mailing address of the ISA/CN STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE P.R.CHINA(ISA/CN) 6,Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer YANG,Xiujuan Telephone No. (86-10)62085014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2014/066466

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2011109215	A1	09 September 2011	CN	102781578	A	14 November 2012
				TW	201138961	A	16 November 2011
				BP	2542340	A4	19 March 2014
				JP	2013521119	A	10 June 2013
				KR	20130004573	A	11 January 2013
				US	2012323026	A1	20 December 2012
				CA	2791210	A1	09 September 2011
				EP	2542340	A1	09 January 2013
				US	8937031	B2	20 January 2015
WO	2008141030	A1	20 November 2008	AR	066469	A1	19 August 2009
				ZA	200907567	A	26 May 2010
				JP	2010527333	A	12 August 2010
				CN	101679333	A	24 March 2010
				US	2011105771	A1	05 May 2011
				CN	101679333	B	31 July 2013
				TW	200904806	A	01 February 2009
				KR	20100017690	A	16 February 2010
				EP	2155708	A1	24 February 2010
				CA	2685703	A1	20 November 2008
				JP	5507444	B2	28 May 2014
				US	8536353	B2	17 September 2013
				IND	ELNP200906998	E	18 June 2010
				TW	1464154	B	11 December 2014
				BRP	ID811282	A2	20 January 2015
WO	2008141032	A1	20 November 2008	TW	1446963	B	01 August 2014
				KR	20100017691	A	16 February 2010
				JP	2010526655	A	05 August 2010
				TW	200906485	A	16 February 2009
				EP	2152681	A1	17 February 2010
				ZA	200907525	A	26 May 2010
				CN	101715444	B	21 November 2012
				CN	101715444	A	26 May 2010
				CA	2686825	A1	20 November 2008
				US	2011034710	A1	10 February 2011
				JP	2014159028	A	04 September 2014
				AR	069263	A1	13 January 2010
				IND	ELNP200906972	E	18 June 2010
				BRP	ID811311	A2	27 January 2015
WO	2008141027	A2	20 November 2008	AR	066468	A1	19 August 2009
				CN	103599798	A	26 February 2014
				CA	2685512	A1	20 November 2008
				JP	2010527748	A	19 August 2010
				EP	2152411	A2	17 February 2010
				JP	5542659	B2	09 July 2014
				CN	101678332	A	24 March 2010
				TW	1446964	B	01 August 2014
				KR	20100017689	A	16 February 2010
				US	2008281118	A1	13 November 2008
				TW	200906486	A	16 February 2009
				WO	2008141027	A3	12 February 2009

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

International application No.
PCT/IB2014/066466

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		ZA 200907566 A	25 August 2010
		IND ELNP200906997 E	18 June 2010
.....			

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 D 303/04	(2006.01)	C 0 7 D	303/04	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, 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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ボシュ, マルコ
ドイツ、6 8 6 2 3 ランパートハイム、アンネ - フランク - シュトラーセ 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 - シュトラーセ 2 アー

(72) 発明者 バルトシュ, クリスティアン
ドイツ、6 8 2 3 9 マンハイム、イエヒティンガー ヴェーク 1 0

(72) 発明者 チュールケ, コルゲン
ドイツ、6 7 3 4 6 シュパイアー、ザンクト - クラーラ - クロシュター - ヴェーク 2 3

F ターム (参考) 4C048 AA01 BB01 BB02 BC01 CC01 XX02
4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BC02A BC03A BC04A BC04B BC05A BC06A
BC06B BC09A BC10A BC11A BC12A BC13A BC22A BC32A BC32B BC36A
BC58A BC59A BC60A BC60B BC62A BC64A BC64B BD08A BD08B CB08
CB73 DA06 EA02Y EB08 EB14Y EC02X EC02Y EC17X EC20 EC22X
EC22Y FA02 FB14 FB30 FC07 FC08
4H039 CA63 CC40 CH40