

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4578967号
(P4578967)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

(51) Int. Cl.		F I	
C07D 301/10	(2006.01)	C O 7 D 301/10	
C07C 29/10	(2006.01)	C O 7 C 29/10	
C07C 31/20	(2006.01)	C O 7 C 31/20	A
C07C 41/02	(2006.01)	C O 7 C 41/02	
C07C 43/11	(2006.01)	C O 7 C 43/11	

請求項の数 11 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-517843 (P2004-517843)	(73) 特許権者	590002105
(86) (22) 出願日	平成15年6月24日(2003.6.24)		シエル・インターナショナル・リサーチ・
(65) 公表番号	特表2006-504642 (P2006-504642A)		マートスハツペイ・ペー・ヴェー
(43) 公表日	平成18年2月9日(2006.2.9)		オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/020095		・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
(87) 国際公開番号	W02004/002972		ーン・30
(87) 国際公開日	平成16年1月8日(2004.1.8)	(74) 代理人	100062007
審査請求日	平成18年5月10日(2006.5.10)		弁理士 川口 義雄
(31) 優先権主張番号	60/392, 679	(74) 代理人	100114188
(32) 優先日	平成14年6月28日(2002.6.28)		弁理士 小野 誠
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真
		(74) 代理人	100124855
			弁理士 坪倉 道明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ化法の始動方法及びオレフィンのエポキシ化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレンのエポキシ化によるエチレンオキシドの製造方法であって、
前記エポキシ化を始動するステップ
を含み、前記始動するステップが、

触媒が、銀に加えて、I A 族金属及びレニウム、モリブデン及びタングステンから選
択される1つ以上の選択率向上ドーパントを含む銀を主成分とするエポキシ化触媒または
カチオン形態の銀を含む前記触媒の前駆体を含む充填触媒床と、酸素を含む供給材料を、
265～300 の触媒床温度で1～150時間接触させることと、

その後前記触媒床の温度を260 以下の値に低下させることとを含む
ことを特徴とする、エチレンオキシドの製造方法。

【請求項2】

前記触媒が、銀に加えて、レニウムまたはその化合物；I A 族金属、I I A 族金属、モ
リブデン、タングステン、クロム、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、バナジウム、タ
リウム、トリウム、タンタル、ニオブ、ガリウム、ゲルマニウム及びその混合物からなる
群から選択される別の金属またはその化合物；及び場合により1つ以上の硫黄、リン、ホ
ウ素及びその化合物から選択され得るレニウム共促進剤を担体材料上に含む請求項1に記
載の方法。

【請求項3】

前記触媒床温度が265～280 である請求項1または2に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記触媒床温度を 265 以上に 1 ~ 30 時間維持する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記触媒床温度を 265 以上に 2 ~ 20 時間維持する請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

265 以上の温度で前記触媒と接触させる前記供給材料が、エチレンを 5 ~ 70 モル%、飽和炭化水素を存在させる場合には 0 ~ 70 モル%、酸素を 0.5 ~ 15 モル%含む請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記供給材料が更に有機ハライドを全供給材料に対してハロゲン含量に基づいて計算して $1 \times 10^{-4} \sim 30 \times 10^{-4}$ モル%の濃度で含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

供給材料に対して酸素と有機ハライドを同時に添加する請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

エチレンのエポキシ化によるエチレンオキシドの製造方法であって、
前記エポキシ化を始動するステップ
を含み、前記始動するステップが、
触媒が、銀に加えて、I A 族金属及びレニウム、モリブデン及びタングステンから
選択される 1 つ以上の選択率向上ドーパントを含む銀を主成分とするエポキシ化触媒また
はカチオン形態の銀を含む前記触媒の前駆体を含む充填触媒床と、酸素を含む供給材料を
、265 ~ 300 の触媒床温度で 1 ~ 150 時間接触させることと、
その後前記触媒床の温度を 260 以下の値に低下させ、前記触媒とエチレン及び
酸素を含む供給材料を接触させることと
を含む
ことを特徴とする、エチレンオキシドの製造方法。

【請求項 10】

エチレン及び酸素を含む前記供給材料が更に有機クロリド及び場合により硝酸塩または亜硝酸塩形成化合物を含む請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載の方法によりエチレンをエポキシ化して得たオレフィンオキシドを、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテルまたはアルカノールアミンに変換させることを含む 1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテルまたはアルカノールアミンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銀を主成分とする高選択性エポキシ化触媒を用いるオレフィンのエポキシ化法の始動方法に関する。本発明はまた、本発明の始動方法を含むオレフィンのエポキシ化法に関する。

【背景技術】

【0002】

銀を主成分とする触媒を用いてオレフィンを接触エポキシ化すると対応のオレフィンオキシドが生ずることは長年にわたり公知である。慣用されている銀を主成分とする触媒はオレフィンオキシドを低い選択率でしか与えない。例えば、エチレンをエポキシ化する際に慣用の触媒を用いた場合、変換されたエチレンの割合で表されるエチレンオキシドに対する選択率は 6 / 7、すなわち 85.7 モル%の限界値を超える値に達しない。従って、この限界値は反応式の化学量論に基づいて理論上この反応の最大選択率であると長く見做されてきた。

【0003】

10

20

30

40

50

$7C_2H_4 + 6O_2 \rightarrow 6C_2H_4O + 2CO_2 + 2H_2O$
Kirk - Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第9巻, p. 445 (1980年発行) 参照。

【0004】

選択率はエポキシ化法の経済的魅力を大きく決定する。例えば、エポキシ化法の実験率が1%向上すれば大規模エチレンオキシドプラントの年操業コストを実質的に低減させることができる。

【0005】

エポキシ化法により製造されたオレフィンオキシドを水、アルコールまたはアミンと反応させると1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテルまたはアルカノールアミンが形成され得る。よって、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル及びアルカノールアミンは、オレフィンをエポキシ化し、形成されたオレフィンオキシドを水、アルコールまたはアミンを用いて変換させることを含むマルチステップ方法で製造され得る。エポキシ化法の実験率を改善させると1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテルまたはアルカノールアミンの製造に関する全プロセスの年操業コストも低減させることができる。

【0006】

現在の銀を主成分とするエポキシ化触媒はオレフィンオキシドの製造に対して高選択性である。エチレンをエポキシ化する際に現在の触媒を用いた場合、エチレンオキシドに対する実験率は上記した6/7、すなわち85.7モル%の限界値を超える値に達し得る。こうした高選択性触媒は、銀に加えて、レニウム、モリブデン、タングステン、及び硝酸塩または亜硝酸塩形成化合物から選択され得る実験率向上ドーパントを含む。例えば、米国特許第4, 761, 394号明細書及び同第4, 766, 105号明細書を参照されたい。

【0007】

実験率を上げるためにエポキシ化法の供給原料に対して反応調節剤、例えば有機ハライドを添加してもよい(例えば、援用により本明細書に含まれるとする欧州特許出願公開第352850号明細書、米国特許第4, 761, 394号明細書及び同第4, 766, 105号明細書参照)。反応調節剤は、まだ解明されていないメカニズムにより望ましいオレフィンオキシドの形成に対してオレフィンまたはオレフィンオキシドの二酸化炭素及び水への望ましくない酸化を抑える。欧州特許出願公開第352850号明細書は、一定の酸素変換レベル及び所与の組の反応条件で実験率の最適さは供給原料中の有機ハライドの濃度に依存することを教示している。

【0008】

エポキシ化法の初期相中、触媒は所謂“ブレイクスルー相”を被る。この間、酸素変換は非常に高く、たとえ反応調節剤を存在させても実験率は非常に低く、エポキシ化法は非常にコントロールしにくい。商業的エポキシ化法の始動において魅力的なレベルの実験率で反応をより簡単にコントロールし得るように変換を下げるためには長時間がかかる恐れがある。始動期間を短縮し、触媒をできるだけ遅らせずに高実験率で運転させるために経済的な動機が存在することは言うまでもない。

【0009】

米国特許第5, 155, 242号明細書は、慣用されている触媒を用いるエポキシ化法の始動に関する。この特許明細書には、慣用されている触媒を反応器の操作温度よりも低い温度で有機ハライドの存在下で予備浸漬する改善始動方法が開示されている。

【0010】

米国特許第4, 874, 879号明細書は、高選択性触媒を用いるエポキシ化法の始動に関する。この特許明細書には、反応器の操作温度よりも低い温度で有機ハライドの存在下で高選択性触媒を予備浸漬する改善始動手順が開示されている。この手順により、始動期間に関連する問題は若干解決され得る。しかしながら、触媒がブレイクスルー相を通過するにはなお数日間かかることが判明した。この結果、オレフィンオキシドの生成は上記したようにより損失する。

10

20

30

40

50

【0011】

国際特許出願公開第95/05896号パンフレットは、追加成分として特定量のクロリドを含む銀を主成分とする触媒を提案している。前記触媒は、クロリド非含有触媒に比して改善された始動特性を有している。

【発明の開示】

【0012】

本発明は、銀を主成分とする高選択性エポキシ化触媒またはカチオン形態の銀を含む前記触媒の前駆体を含む触媒床と酸素を含む供給原料を260 よりも高い触媒床温度で最長150時間接触させ、その後触媒床の温度を260 以下の値に低下させることを含むオレフィンのエポキシ化法の始動方法を提供する。

10

【0013】

本発明の好ましい実施態様では、前記始動方法は特にエポキシ化法の一部である。前記実施態様では、本発明は、銀を主成分とする高選択性エポキシ化触媒またはカチオン形態の銀を含む前記触媒の前駆体を含む触媒床と酸素を含む供給原料を260 よりも高い触媒床温度で最長150時間接触させ、その後触媒床の温度を260 以下の値に低下させ、触媒とオレフィン及び酸素を含む供給原料を接触させることを含むオレフィンのエポキシ化法を提供する。

【0014】

本発明はまた、本発明のオレフィンのエポキシ化法により得たオレフィンオキシドを1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテルまたはアルカノールアミンに変換させることを含む1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテルまたはアルカノールアミンの製造方法も提供する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明によれば、高選択性触媒を用いるエポキシ化法の始動は、ブレイクスルー相中触媒を260 以上の温度で酸素を含む供給原料に曝すことによりかなり改善され得る。こうすると始動手順の期間が通常数日から数時間に短縮され、ブレイクスルー相中オレフィンを更に存在させると触媒はオレフィンオキシドを高選択率で生成し得る。また、酸素の存在下で260 よりも高い温度でのブレイクスルー相中に触媒の選択率が上昇する。更に、予備浸漬相がもはや不要であるので始動時の操作は複雑でなくなる。

30

【0016】

これらの所見は、触媒温度を高温とすると酸素変換が高くなり、選択率が低くなり、操作が困難となり、触媒寿命が短くなるので高触媒温度は通常避けられると教示している従来技術にてらして予期せぬことである。米国特許第5,646,087号明細書は、銀を主成分とする触媒を高温に曝すときには酸素の存在を避けることを教示しており、250 以上の温度では酸素が大量に銀のバルクに吸収され、触媒特性が悪影響を受けるという意見が記されている。国際特許出願公開第95/05896号パンフレットは、酸素変換が非常に高いとコントロールがより困難であるかなり“激しい(hot)”始動が生ずることを教示している。米国特許第5,155,242号明細書は、酸素変換が非常に高いと触媒中にホットスポットが生じ得、こうなると焼結のために触媒の寿命が短くなる恐れがあることを教示している。

40

【0017】

米国特許第4,874,879号明細書の実施例は商業規模のエポキシ化法の始動に関する。この例では、反応器の冷却材温度は最初450°F(232)であり、後に480°F(249)であった。開示されているように、観察された525°F(274)という最高触媒温度はたぶん触媒床のほんの一部の温度である(すなわち、エポキシ化の開始直後に生ずる局所的な“ホットスポット”は公知の現象である)。冷却材温度を比較的に低くすると、温度暴走期間は短くなり、触媒床は全体として温度暴走を被らなかった。

【0018】

50

本発明は多くの方法で実施され得るが、気相プロセス、すなわち供給原料を気相において触媒と接触させる方法として実施することが好ましい。この場合、触媒は固体材料として、通常反応器（一般的には、管状反応器）中に位置する充填層中に存在している。多くの場合、商業規模操作では、本発明の方法は少なくとも10kg（例えば、少なくとも20kg）、しばしば $10^2 \sim 10^7$ kg、よりしばしば $10^3 \sim 10^6$ kgの量の触媒を用いる。通常、本発明の方法は連続プロセスとして実施する。反応器は通常触媒を加熱または冷却するために熱交換機を備えている。本明細書中、供給原料は触媒と接触させる組成物と理解される。本明細書中、触媒温度または触媒床の温度は触媒粒子の重量平均温度であると見做される。

【0019】

10

本明細書中、銀を主成分とする高選択性触媒は通常、未使用で運転したときエチレンの気相エポキシ化においてゼロ酸素変換で少なくとも6/7、すなわち85.7%という理論的選択率 S_0 を示し得る触媒である。特に、この理論的選択率は260の反応温度で達成され得る。所与の触媒での S_0 値は、触媒を特に260の温度で、使用する気体空間速度の範囲に相当する酸素変換値及び選択率値の範囲となる気体空間速度の範囲で運転することにより得られる。その後、得られた選択率値はゼロ酸素変換での理論的選択率 S_0 に外挿される。本明細書中、選択率はオレフィンオキシドを生じる変換オレフィンの割合である。

【0020】

通常、銀を主成分とする高選択性触媒は担持触媒である。担体は広範囲の不活性担体材料から選択され得る。担体材料は天然または人工の無機材料であり得、この中には炭化珪素、クレー、軽石、ゼオライト、チャーコール及びアルカリ土類金属炭酸塩（例えば、炭酸カルシウム）が含まれる。アルミナ、マグネシア、ジルコニア及びシリカのような耐火性担体材料が好ましい。最も好ましい担体材料は - アルミナである。

20

【0021】

担体材料が多孔性であることが好ましく、B.E.T.法で測定して $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に $0.05 \sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有することが好ましい。より好ましくは、担体のB.E.T.表面積は $0.1 \sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $0.1 \sim 3.0\text{ m}^2/\text{g}$ である。本明細書中、B.E.T.表面積は、Brunauer, Emmet及びTeller, J. Am. Chem. Soc., 60:309-316(1938)に記載されている方法

30

【0022】

通常、銀を主成分とする高選択性触媒は、銀に加えて、IA族金属；及びレニウム、モリブデン及びタングステンから選択される1つ以上の選択率向上ドーパントを含む。銀は適当には全触媒の $10 \sim 500\text{ g/kg}$ の量存在させる。IA族金属及び選択率向上ドーパントはそれぞれ、全触媒に対して元素（レニウム、モリブデン、タングステンまたはIA族金属）として計算して $0.01 \sim 500$ ミリモル/kgの量存在し得る。好ましくは、IA族金属はリチウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムから選択される。レニウム、モリブデンまたはタングstenは適当には塩または酸の形態でオキシアニオンとして、例えば過レニウム酸塩、モリブデン酸塩またはタングsten酸塩として与えられ得る。

40

【0023】

銀の接触焼結を抑制するために高選択性触媒の表面上の銀密度、すなわち担体の表面積に対する銀の量を高くしないことが好ましい。理論に束縛されるつもりはないが、触媒を高温に曝したときに触媒表面上で銀の接触焼結が起こる恐れがあり、よって触媒の寿命が短くなると考えられる。通常、担体の表面積に対する銀の量は 0.22 g/m^2 以下、より好ましくは 0.2 g/m^2 以下である。本発明を通常のように実施する際、担体の表面積に対する銀の量は多くの場合少なくとも 0.01 g/m^2 、好ましくは少なくとも 0.02 g/m^2 である。

【0024】

銀に加えてレニウムを含む銀を主成分とする触媒が特に好ましい。この触媒は、援用に

50

より本明細書に含まれるとする米国特許第4,761,394号明細書及び同第4,766,105号明細書から公知である。広義には、前記触媒は、銀；レニウムまたはその化合物；追加金属またはその化合物；及び場合により1つ以上の硫黄、リン、ホウ素及びその化合物から選択され得るレニウム共促進剤を担体材料上に含む。より具体的には、追加金属はI A族金属、II A族金属、モリブデン、タングステン、クロム、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、バナジウム、タリウム、トリウム、タンタル、ニオブ、ガリウム及びゲルマニウム、並びにその混合物からなる群から選択される。好ましい追加金属はI A族金属（例えば、リチウム、カリウム、ルビジウム及びセシウム）及び/またはII A族金属（例えば、カルシウム及びバリウム）から選択される。最も好ましい追加金属はリチウム、カリウム及び/またはセシウムである。可能ならば、レニウム、追加金属またはレニウム共促進剤は塩または酸形態でオキシアニオンとして与えられる。

10

【0025】

前記触媒の成分の好ましい量は、全触媒に対する元素として計算して、10~500g/kgの銀、0.01~50ミリモル/kgのレニウム、それぞれ0.1~500ミリモル/kgの追加金属、及び任意に存在するそれぞれ0.1~30ミリモル/kgのレニウム共促進剤である。

【0026】

触媒の作成は当業界で公知であり、公知方法が本発明に適用され得る。触媒の作成方法は、担体に銀化合物及び他の触媒成分を浸漬し、還元して金属銀粒子を形成することを含む。例えばいずれも援用により本明細書に含まれるとする米国特許第4,761,394号明細書、同第4,766,105号明細書、同第5,380,697号明細書、同第5,739,075号明細書、同第6,368,998号明細書、米国特許出願公開第2001/0010094号明細書、国際特許出願公開第00/15333号パンフレット、同第00/15334号パンフレット及び同第00/15335号パンフレットを参照されたい。本発明で使用するのに適した触媒の例は、C R I C a t a l y s y C o m p a n y から市販されているS-879、S-881及びS-882触媒である。

20

【0027】

本発明は新しい触媒にも、プラントの運転停止のために長期間密閉された老化触媒にも適用され得る。

【0028】

本発明はまた、上記触媒の前駆体にも適用され得る。触媒の前駆体とは、銀を非還元状態、すなわちカチオン性形態で含み、還元後所期する高選択性触媒を得るために必要な成分を更に含む担持組成物を意味する。この場合、還元は酸素を含む供給原料を260より高い温度で接触させている間に生じる。

30

【0029】

エポキシ化法で使用されるオレフィンには、芳香族オレフィン（例えば、スチレン）、または共役されていてもいなくてもよいジオレフィン（例えば、1,9-デカジエンまたは1,3-ブタジエン）のようなオレフィンであり得る。通常、オレフィンにはモノオレフィン、例えば2-ブテン、すなわちイソブテンである。好ましくは、オレフィンにはモノ-
-オレフィン、例えば1-ブテンまたはプロピレンである。最も好ましいオレフィンにはエチレンである。

40

【0030】

エポキシ化法は空気ベースまたは酸素ベースであり得る。Kirk-Othmers' s Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第9巻, p. 445-447 (1980年発行) 参照。空気ベースの方法では、空気または高濃度酸素含有空気が酸化剤ソースとして用いられるが、酸素ベースの方法では高純度(>95モル%)酸素が酸化剤ソースとして用いられる。現在多くのエポキシ化プラントは酸素ベースであり、これが本発明の好ましい実施態様である。

【0031】

酸素は通常可燃性状況を避ける濃度で使用される。供給原料中の酸素濃度は、可燃性状

50

況の範囲外に維持されるようにオレフィン濃度が変化するにつれて調節され得る。実際の安全操作範囲は、供給原料の組成と共に触媒温度や圧力のようなエポキシ化諸条件にも依存する。

【0032】

反応調節剤としての有機ハライドは好ましくは有機プロミド、特に好ましくは有機クロリドである。好ましい有機ハライドはクロロ炭化水素またはプロモ炭化水素である。より好ましくは、メチルクロリド、エチルクロリド、エチレンジクロリド、エチレンジプロミド、ビニルクロリドまたはその混合物から選択される。最も好ましい反応調節剤はエチルクロリド及びエチレンジクロリドである。

【0033】

有機ハライドは単一化合物として供給され得るが、触媒との接触時各種化合物が形成され得、これらの化合物は反応調節剤として機能し、リサイクルしたならば供給原料中に存在し得る。例えば、エチレンオキシド過程でエチルクロリドを適用するときには、供給原料は実際エチルクロリド、ビニルクロリド、エチレンジクロリド及びメチルクロリドを含み得る。

【0034】

好ましい実施態様では、有機ハライドを単一の反応調節剤として使用する。他の実施態様では、硝酸塩または亜硝酸塩形成化合物、例えば窒素酸化物及び/または有機窒素化合物が有機ハライド（特に、有機クロリド）と一緒に反応調節剤として使用される。適当な窒素酸化物は、一般式 NO_x （式中、 x は窒素原子数に対する酸素原子数の比を指し、1 ~ 2 である）を有する。これらの窒素酸化物の例には、 NO 、 N_2O_3 及び N_2O_4 が含まれる。適当な有機窒素化合物はニトロ化合物、ニトロソ化合物、アミン、硝酸エステル及び亜硝酸エステルであり、その例はニトロメタン、1-ニトロプロパンまたは2-ニトロプロパンである。ヒドラジン、ヒドロキシアミンまたはアンモニアも使用し得る。オレフィンエポキシ化の操作条件下では窒素含有反応調節剤は硝酸塩または亜硝酸塩の前駆体である、すなわち所謂硝酸塩または亜硝酸塩形成化合物である（例えば、援用により本明細書に含まれるとする欧州特許出願公開第3642号明細書及び米国特許第4,822,900号明細書参照）としばしば考えられる。

【0035】

供給原料は1つ以上の任意成分、例えば二酸化炭素、不活性ガス及び飽和炭化水素を含み得る。二酸化炭素はエポキシ化法の副生成物である。しかしながら、二酸化炭素は通常触媒活性に対して悪影響を与え、従って高濃度の二酸化炭素は通常避けられている。不活性ガスは例えば窒素、アルゴンまたはその混合物であり得る。適当な飽和炭化水素はプロパン及びシクロプロパンであり、特にメタン及びエタンである。酸素の燃焼限界を高めるために供給原料に飽和炭化水素を添加してもよい。

【0036】

新しい触媒を使用するときには、場合により始動方法を実施する前に触媒上を通過する掃引ガスで触媒を高温に曝すことにより触媒を予処理することが有用であり得る。掃引ガスは通常不活性ガス、例えば窒素、アルゴン、或いは窒素及び/またはアルゴン含有混合物である。触媒温度を高温とすると、触媒の製造中に使用した有機窒素化合物の大部分が窒素含有ガスに変換され、この窒素含有ガスはガス流に掃引され、触媒から除去される。加えて、水分も触媒から除去され得る。通常、触媒をクーラントヒーターを用いて反応器に充填したとき、触媒の温度は200 ~ 250 に達し、ガス流は触媒上に流される。使用済み触媒の始動には掃引ガスを使用しなくても使用しなければならないことがあるが、多くの場合使用され得る。この手順の詳細は援用により本明細書に含まれるとする米国特許第4,874,879号明細書に記載されている。

【0037】

上記したように、本発明の実施は触媒を260 よりも高い温度で酸素を含む供給原料と接触させるステップを含む。このステップは、方法のブレークスルー相と見做され、明白とするためだけに方法のこのステップを以下“ブレークスルー相”と言う。通常、触媒

10

20

30

40

50

の温度は300 以下、好ましくは260～290 、より好ましくは265～280 である。通常、260 よりも高い触媒温度は0.25～100時間、好ましくは0.5～40時間、より好ましくは1～30時間、特に2～20時間（例えば、10時間未満）維持され得る。通常、始動方法に關与する時間が短縮され、ブレイクスルー相後触媒がより活性となる傾向もあるので、比較的短い期間が好ましい。

【0038】

ブレイクスルー相において使用され得る供給原料は酸素含有供給原料であり得る。これは純粋な酸素であっても、一般的な条件下で活性または不活性である追加成分を含んでいてもよい。適当な供給原料は酸素と不活性ガス（例えば、アルゴン、ヘリウム及び窒素）または飽和炭化水素の混合物である。前記混合物の例は空気、高濃度酸素含有空気、または空気/メタン混合物であり得る。供給原料中の酸素の量は、好ましくは全供給原料に対して0.5～30容量%、より好ましくは1～25容量%、特に1.5～15容量%である。活性及び不活性成分は上記したエポキシ化法の供給原料の成分であり得る成分の中から選択され得、存在し得るその量は後記する範囲であり得る。例えば、供給原料はオレフィンを含み得、このときオレフィンは少なくとも部分的に対応のエポキシドに変換される。このことは、有用な生成物を生じ、オレフィンオキシドの形成熱が所望温度を導き、コントロールするのに役立つので有利である。ブレイクスルー相中にオレフィンを存在させる別の利点は、触媒の選択率の向上がオレフィンの変換率をモニターすることによりモニターされ得ることである。例えば、連続方法では減衰率の安定化が選択率がほぼ完全に改善されていることを示している。

【0039】

従って、ブレイクスルー相中、供給原料は酸素に加えて、オレフィン、二酸化炭素、不活性ガス及び反応調節剤（例えば、有機ハライド）から選択される1つ以上の成分を含み得、場合により硝酸塩または亜硝酸塩形成化合物も存在させてもよい。しかしながら、ブレイクスルー相において供給原料中に1つ以上の追加成分を存在させることは本発明にとって必須とは見做されない。

【0040】

ブレイクスルー相中、反応器入口圧（絶対圧）は通常4000kPa以下、好ましくは3500kPa以下、最も好ましくは2500kPa以下である。反応器入口圧（絶対圧）は通常少なくとも1000kPaである。“GHSV”、すなわち気体空間速度は通常の温度及び圧力（0 / 1気圧、すなわち101.3kPa）で1時間に1単位容量の充填触媒上を通過するガスの単位容量である。本発明を充填触媒床を用いる気相プロセスとして実施するときブレイクスルー相におけるGHSVは500～1000Nl / (l . h .) が好ましい。

【0041】

特定実施態様では、特にブレイクスルー相前に始動方法は下記する幾つかのステップを含み得る。まず、触媒をオレフィン及び場合により飽和炭化水素（特に、エチレン及び場合によりメタン）を含む供給原料と最高260 、好ましくは200～250 の温度で接触させ得る。その後、供給原料に有機ハライドを添加し得る。その後、供給原料に酸素を添加し得る。酸素を添加してから数分以内にエポキシ化反応が開始し得る。通常、酸素を供給原料に添加する前に触媒のすべてを有機ハライドと接触させ得る。これは、触媒を反応器中に位置する充填床として適用するとき酸素を供給原料に添加する前に有機ハライドが反応器出口流中で検出されるのに十分であることを意味する。好ましい実施態様では、酸素を有機ハライドと同時に供給原料に添加し得、これにより予備浸漬期間を実質的に排除し、始動方法をより短縮し、より簡素化する。

【0042】

オレフィン、飽和炭化水素（任意成分）、有機ハライド及び酸素を供給原料に添加する上記した特定実施態様のこの段階で、供給原料は通常5～70モル%、好ましくは10～50モル%の量のオレフィン；0～70モル%、好ましくは10～60モル%の量の飽和炭化水素；及び0.5～15モル%、好ましくは1～12モル%の量の酸素を含む。プレ

10

20

30

40

50

ークスルー相前またはその間に通常のオレフィンオキシド製造中方法の後段階の供給原料の組成と比して供給原料中のオレフィン濃度を低くし、酸素濃度を低くすることは有利であり得る。供給原料中の酸素濃度及びオレフィン濃度が低いと酸素変換レベルが下がり、それにより触媒中のホットスポットがよりうまく避けられ、方法をより簡単にコントロールすることができる。供給原料中の有機ハライドの濃度は通常全供給原料に対してハロゲン含量に基づいて計算して $0.05 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4}$ モル%、好ましくは $0.2 \times 10^{-4} \sim 30 \times 10^{-4}$ モル%、特に $0.5 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$ モル%に維持される。供給原料中の有機ハライドの量は、以下に説明するように相対量Qにより供給原料中の炭化水素の量に対して表わされ得る。通常、Qの値は $0.2 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 、より好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$ の範囲である。有機ハライドの濃度はブレイクスルー相中比較的に高くてもよく、ブレイクスルー相に入るときまたはブレイクスルー相を離れるときに濃度を変化させなくてもよいことは本発明の利点である。例えば、ブレイクスルー相中、有機ハライドの濃度は全供給原料に対してハロゲン含量に基づいて計算して少なくとも 1×10^{-4} モル%、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 30 \times 10^{-4}$ モル%、より好ましくは $1.5 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$ モル%であり得、この場合Qの値は通常少なくとも 3×10^{-6} 、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 、より好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$ である。

10

【0043】

ブレイクスルー相後、触媒温度を260 以下の値に低下させる。明白とするためだけに、ブレイクスルー相後のエポキシ化法の相を本明細書では“ポストブレイクスルー相”と言う。ポストブレイクスルー相では、本発明はエポキシ化法の業界で公知の方法を用いて実施され得る。例えば、援用により本明細書に含まれるとする米国特許第4,761,394号明細書、同第4,766,105号明細書、同第6,372,925号明細書、同第4,874,879号明細書、同第5,155,242号明細書を参照されたい。

20

【0044】

通常、ポストブレイクスルー相中、触媒温度は180~260 の範囲、好ましくは200~255 の範囲である。前記温度は、触媒が老化に関連して性能を実質的に低下していない限り特に適している。老化はそれ自体触媒活性の低下により現れる。触媒活性の低下が現れたときには、活性の低下を補うために触媒温度を上げてよい。触媒温度は、最後には260 を超える値まで(例えば、325 の温度まで)、一般的には270~300 の温度に上昇させ得る。一般的には、触媒がその寿命の終わりで見做され、交換しなければならないくらい望ましくない高温になるまで触媒温度を上昇させ得る。

30

【0045】

ポストブレイクスルー相では、供給原料中の成分の濃度は後記するように広範囲で選択され得る。

【0046】

一般的には、供給原料中のオレフィン濃度は全供給原料に対して5~70モル%、特に10~50モル%である。所望ならば、触媒の寿命中オレフィン濃度を増加させることができるが、こうすると触媒が老化した操作相中選択率が改善され得る(援用により本明細書に含まれるとする米国特許第6,372,925号明細書参照)。

40

【0047】

一般的には、酸素濃度は全供給原料の1~15モル%、特に2~12モル%である。

【0048】

一般的には、エポキシ化法及びその始動中供給原料中の二酸化炭素濃度は全供給原料に対して20モル%以上、好ましくは10モル%以上、より好ましくは5モル%以上である。全供給原料に対して1モル%以下ほどの低い二酸化炭素濃度を使用し得る。不活性ガスは供給原料中に0.5~95モル%存在させ得る。空気ベースの方法では、不活性ガスは供給原料中に30~90モル%、通常40~80モル%存在させ得る。酸素ベースの方法では、不活性ガスは供給原料中に0.5~30モル%、通常1~15モル%

50

存在させ得る。飽和炭化水素を存在させるならば、その量は全供給原料に対して70モル%以下、通常10～60モル%であり得る。

【0049】

有機ハライドは通常、供給原料中に低濃度で、例えば全供給原料に対してハロゲン含量に基づいて計算して0.1モル%以下(例えば、 $0.01 \times 10^{-4} \sim 0.01$ モル%)で使用したとき反応調節剤として有効である。特にオレフィンがエチレンのときには、有機ハライドは供給原料中に全供給原料に対してハロゲン含量に基づいて計算して $0.05 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4}$ モル%、好ましくは 0.2×10^{-4} モル%～ 30×10^{-4} モル%、より好ましくは $0.5 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$ モル%の濃度で存在する。窒素含有反応調節剤を存在させるときには、窒素含量に基づいて計算して同一量及び同一範囲を適用する。

10

【0050】

反応調節剤の相対量Qは、供給原料中に存在する炭化水素の有効モル量に対する供給原料中に存在する反応調節剤の活性種の有効モル量の比である。いずれのモル量も全供給原料に基づいて同一単位で(例えば、モル%として)表わされる。

【0051】

反応調節剤の活性種の有効モル量及びQの値を計算するとき、反応調節剤がハロゲン化合物の場合には活性種の数存在するハロゲン原子の数と見做され、反応調節剤が硝酸塩または亜硝酸塩形成化合物の場合には活性種の数存在する窒素原子の数と見做される。これは、例えば1モルのエチレンジクロリドが2モルの活性種を与えること、すなわち存在するすべての塩素原子が活性種となることを意味する。一方、メチルクロリドやメチルプロミドのようなメチル化合物である反応調節剤は低応答性であり、従って2～5モル、特に2.5～3.5モル、好適には3モルのメチル化合物が1モルの活性種を与えると見なされ得る。この数はルーチンの実験により決定され、確認され得る。理論に束縛されるつもりはないが、この数は問題のメチル化合物が当該ヘテロ原子(例えば、ハロゲン原子または窒素原子)を分離する能力の点で劣るのでより高いと考えられる。よって、例えば、供給原料が 2×10^{-4} モル%のエチルクロリド、 3×10^{-4} モル%の塩化ビニル、 1×10^{-4} モル%のエチルジクロリド及び 1.5×10^{-4} モル%のメチルクロリドを含むときには、反応調節剤の活性種の有効モル量は $(2 \times 10^{-4} \times 1) + (3 \times 10^{-4} \times 1) + (1 \times 10^{-4} \times 2) + (1.5 \times 10^{-4} \times 1 / 3) = 7.5 \times 10^{-4}$ モル%になると計算され得る。

20

30

【0052】

換言すると、供給原料中に存在する反応調節剤の活性種の有効モル量は、供給原料中に存在する各反応調節剤のモル量に係数を掛け、掛け算の積を合計することにより計算され得る。ここで、各係数は問題の反応調節剤1分子あたりに存在する活性ヘテロ原子(特にハロゲン原子及び/または窒素原子)の数を表し、メチル化合物である反応調節剤に対する係数は $1/5 \sim 1/2$ 、好ましくは $1/3.5 \sim 1/2.5$ 、好適には $1/3$ であると理解されたい。

【0053】

供給原料中に存在する炭化水素はオレフィン及び任意に存在する飽和炭化水素からなる。供給原料中に存在する炭化水素は触媒表面から反応調節剤を除去/剥離する能力を有すると考えられ、この能力を有する程度は炭化水素毎に異なり得る。(エチレンに比して)この違いを説明するためには、存在する各炭化水素のモル量に係数を乗じた後にモル量を合計して炭化水素の有効モル量を計算する。ここで、定義によれば、エチレンの係数は1である。メタンに対する係数は $0.1 \sim 0.5$ 、または例えば0までのそれ以下の範囲、より一般的には $0.2 \sim 0.4$ の範囲であり得る。エタンに対する係数は $50 \sim 150$ 、より一般的には $70 \sim 120$ の範囲であり得る。少なくとも3個の炭素原子を有する高級炭化水素に対する係数は $10 \sim 10000$ 、より一般的には $50 \sim 2000$ の範囲であり得る。前記係数はルーチンの実験により決定され、確認され得る。理論に束縛されるつもりはないが、問題の炭化水素は高いラジカル形成能力を有しているので前記係数はより高

40

50

いと認められる。エチレンと比較したメタン、エタン、プロパン及びシクロプロパンの適当な係数はそれぞれ 0.3、85、1000 及び 60 である。例として、供給原料が 30 モル%のエチレン、40 モル%のメタン、0.4 モル%のエタン及び 0.0001 モル%のプロパンを含むときには、炭化水素の有効モル量は $(30 \times 1) + (40 \times 0.3) + (0.4 \times 85) + (0.0001 \times 1000) = 76.1$ モル%になると計算され得る。

【0054】

エチレンオキシドを別の炭化水素を存在させずにエチレンから生成するときには炭化水素の有効モル量は実際的なモル量に等しく、エタンまたは高級炭化水素のエチレン供給原料への添加は有効モル量に多いに寄与するのに対して、メタンの添加による寄与は比較的少ないことに注目されたい。幾つかの実施態様では、メタンに対する係数は 0 とされ得、よって例えば便宜的理由でメタンの影響は無視できる。

10

【0055】

Q の適当な値は少なくとも 0.2×10^{-6} 、好ましくは少なくとも 1×10^{-6} 、より好ましくは少なくとも 2×10^{-6} である。Q の適当な値は 200×10^{-6} 以下、好ましくは 100×10^{-6} 以下、より好ましくは 60×10^{-6} 以下である。

【0056】

ポストブレイクスルー相の任意の時期に、Q の値はオレフィンオキシド形成に対して最適の選択率が達成されるように調節され得る。実際、Q の値は、供給原料中の炭化水素濃度を変化させずに供給原料中に存在させる反応調節剤の量を調節することにより調節され得る。

20

【0057】

上記したように、ポストブレイクスルー相では例えば触媒老化に関連する活性の低下を補うために触媒温度を上昇させてもよい。温度の変化により生ずる最適選択率からのずれは、Q の値を触媒温度の変化に比例して調節することにより縮小または防止し得る。よって、触媒温度が T_1 から T_2 に変化すると、Q の値は式

$$Q_2 = Q_1 + B(T_2 - T_1)$$

(ここで、B は 0 より大きい定数 $()^{-1}$ である)

に従って Q_1 から実質的に Q_2 に変化し得る。B の適当な値はルーチンの実験により決定され、確認され得る。B の値は通常 $0.01 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$ 、特に $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6}$ の範囲である。B の適当な値は、特に実施例で使用した数及び係数の組合せにおいて上記した反応調節剤の活性種の有効モル量及び炭化水素の有効モル量の計算に使用したときには 0.22×10^{-6} となる。

30

【0058】

ポストブレイクスルー相においてオレフィンオキシド形成に対する選択率が最適であるような Q_1 の値を用いて触媒温度 T_1 で操作することが好ましい。この場合、エポキシ化法は最適選択率で操作し続けるが、触媒温度 T_2 及び実質的に式 (I) に従って計算した Q_2 の値を用いたときには必ずしも同一の選択率ではない。

【0059】

ポストブレイクスルー相中、追加の反応条件は後記するように広範囲から選択され得る。反応器入口圧 (絶対圧) は通常 4000 kPa 以下、好ましくは 3500 kPa 以下、最も好ましくは 2500 kPa 以下である。通常、反応器入口圧 (絶対圧) は少なくとも 1000 kPa である。エポキシ化法を充填触媒床を用いる気相プロセスとして実施する場合には、GHSV は $500 \sim 10000 \text{ N} \underline{1} (\underline{1} \cdot \text{h})$ であることが好ましい。通常、圧力及び GHSV はブレイクスルー相を出るとき変わらない。好ましくは、仕事率は $0.5 \sim 10 \text{ キロモル} \cdot \text{生成オレフィンオキシド} / \text{m}^3 \cdot \text{触媒} / \text{時}$ 、特に $0.7 \sim 8 \text{ キロモル} \cdot \text{生成オレフィンオキシド} / \text{m}^3 \cdot \text{触媒} / \text{時}$ (例えば、 $5 \text{ キロモル} \cdot \text{生成オレフィンオキシド} / \text{m}^3 \cdot \text{触媒} / \text{時}$) である。本明細書中、仕事率は 1 時間に触媒の単位容量あたりで生成されたオレフィンオキシドの量であり、選択率は変換されたオレフィンのモル量に対する形成されたオレフィンオキシドのモル量である。

40

50

【0060】

製造されたオレフィンオキシドは、反応器生成物から当業界で公知の方法を用いて、例えば反応器出口流からのオレフィンオキシドを水に吸収し、場合により水溶液からオレフィンオキシドを蒸留により回収することにより回収され得る。オレフィンオキシドを含有する水溶液の少なくとも一部は、オレフィンオキシドを1, 2-ジオールまたは1, 2-ジオールエーテルに変換するための後続プロセスにおいて使用され得る。

【0061】

本発明のエポキシ化法で製造したオレフィンオキシドは1, 2-ジオール、1, 2-ジオールエーテルまたはアルカノールアミンに変換され得る。本発明によりオレフィンオキシドを製造するためのより魅力的な方法がもたらされるので、本発明に従ってオレフィンオキシドを製造し、その後得られたオレフィンオキシドを1, 2-ジオール、1, 2-ジオールエーテル及び/またはアルカノールアミンの製造において使用することを含むより魅力的な方法ももたらされる。

【0062】

1, 2-ジオールまたは1, 2-ジオールエーテルへの変換は、例えば酸性または塩基性触媒を適当に用いてオレフィンオキシドを水と反応させることを含み得る。例えば、大量の1, 2-ジオール及び少量の1, 2-ジオールエーテルを製造するためには、オレフィンオキシドを10倍モル過剰の水と液相反応では酸触媒（例えば、全反応混合物に基づいて0.5~1.0重量%の硫酸）の存在下50~70及び1バールの絶対圧下で、または気相反応では好ましくは触媒の非存在下130~240及び20~40バールの絶対圧下で反応させ得る。水の量を下げると反応混合物中の1, 2-ジオールエーテルの量が増加する。こうして得られる1, 2-ジオールはジ-エーテル、トリ-エーテル、テトラ-エーテルまたはそれ以上のエーテルであり得る。或いは、水の少なくとも一部をアルコールで置換してオレフィンオキシドをアルコール、特に第1級アルコール（例えば、メタノールまたはエタノール）を用いて変換させることにより1, 2-ジオールエーテルが製造され得る。

【0063】

アルカノールアミンへの変換は、例えばオレフィンオキシドをアンモニアと反応させることを含み得る。無水または水性アンモニアを使用し得るが、モノアルカノールアミンの製造を促すためには無水アンモニアが通常使用される。オレフィンオキシドのアルカノールアミンへの変換に適用し得る方法については、例えば援用により本明細書に含まれるとする米国特許第4, 845, 296号明細書を参照することができる。

【0064】

1, 2-ジオール及び1, 2-ジオールエーテルは、多種多様の工業用途、例えば食品、飲料、タバコ、化粧品、熱可塑性ポリマー、硬化性樹脂系、洗剤、伝熱システム等の分野において使用され得る。アルカノールアミンは、例えば天然ガスの処理（スイートニング）において使用され得る。

【0065】

特記しない限り、本明細書に記載の有機化合物、例えばオレフィン、1, 2-ジオール、1, 2-ジオールエーテル及び反応調節剤は一般的には多くとも40個の炭素原子、より一般的には多くとも20個の炭素原子、好ましくは多くとも10個の炭素原子、より好ましくは多くとも6個の炭素原子を有する。本明細書で定義している炭素原子の数の範囲（すなわち、炭素数）はその範囲の上限及び下限を規定している数を含む。

【0066】

下記実施例は本発明を例示する。これらの実施例は本発明の範囲を限定しない。

【実施例】

【0067】

例1及び2（本発明）及び例3（比較）

米国特許第4, 766, 105号明細書に記載されている - アルミナ上に銀、レニウム及びセシウムを含む触媒を下記例において使用した。

【0068】

3個の同一の管状小型反応器のそれぞれに4.2gの粉碎触媒サンプルを充填した。反応器中の触媒を820Nl/hのGHSVで窒素ガス流中215で40時間加熱した。触媒温度を225に上昇させ、触媒への窒素供給原料をエチレン/二酸化炭素/窒素混合物の供給原料と交換し、その後エチルクロリドを供給原料に添加した。次いで、供給原料に酸素を添加した。生じた供給原料中の酸素/エチレン/二酸化炭素/窒素の容量比は4:15:4:77となった。供給原料中のエチルクロリドの濃度は2.6ppmv(すなわち、全供給原料に対して塩素のモルとして計算して 2.6×10^{-4} モル%)であった。相対量Qは 8.7×10^{-6} であった。GHSVは3300Nl/hであった。反応器の入口圧(絶対圧)は1530kPaであった。これらの条件を2時間維持した。

10

【0069】

次いで、各触媒を下表に示すように異なる反応温度に付した。

【0070】

【表1】

ステップ	ラン時間	触媒温度(°C)	供給材料中のエチルクロリド(ppmv)	時間(時)
1*)	1	225	2.6	2
2	3	235	2.6	2
3	5	**)	2.6	8

20

*) 225°Cへの温度上昇がラン時間1の始めを規定した。

**) 触媒温度は、反応器出口流において3.1容量%のエチレンクロリドを得て維持するように調節した。

【0071】

ラン時間13から、触媒に対して以下に示すように異なる温度及び供給原料組成を付した。

30

【0072】

例1(本発明)は、下記するように270で5時間の加熱を含めた(以下のステップ14参照)。

【0073】

【表 2】

ステップ	ラン 時間	触媒温度 (°C)	供給材料中の エチルクロリド (ppmv)	時間 (時)
4	13	245	2.4	1
5	14	248	2.1	1
6	15	250	1.8	1
7	16	253	1.5	1
8	17	255	1.2	1
9	18	258	1.0	1
10	19	260	0.9	2
11	21	263	0.9	2
12	23	265	0.9	2
13	25	268	0.9	2
14	27	270	0.9	5
15	32	250	1.2 ^{*)}	2
16	34	250	1.8	2
17	36	250	2.2	2
18	38	<250 ^{**)}	2.2	20
19	58	<250 ^{**)}	2.6	16
20	74	<250 ^{**)}	3.0	10
21	84	<250 ^{**)}	2.6	保持

^{*)} 供給材料組成は、酸素／エチレン／二酸化炭素／窒素の容量比 8／30／2／60 に変化させた。

^{**)} 触媒温度は、反応器出口流において 3.1 容量% のエチレンクロリドを得て維持するように調節した。ステップ 12～14 は、反応器出口流において一定 (3.1 容量%) のエチレンオキシド含量で選択率の最適化を含めた。

【0074】

例 2 (本発明) は、ステップ 4～14 のエチルクロリド濃度を 3.0 ppmv とした以外は例 1 のように実施した。

【0075】

例 3 (比較) は、下記するように 260 での 48 時間加熱 (以下のステップ 14 参照) を含めた。

【0076】

10

20

30

40

【表 3】

ステップ	ラン 時間	触媒温度 (°C)	供給材料中の エチルクロリド (ppmv)	時間 (時)
4	13	245	2.4	1
5	14	248	2.1	1
6	15	250	1.8	1
7	16	253	1.5	1
8	17	255	1.2	1
9	18	258	1.0	1
10	19	260	0.9	48
11~17	67	例1のステップ15~21と同様		

10

【0077】

3種の触媒は、例1及び2のステップ21及び実施例3のステップ17において選択率及び活性に関して類似の性能を示した。これらの実施例において触媒温度は同一（約246）であり、供給原料中のエチルクロリド濃度は同一であるので、ほぼ同じ仕事率及び選択率（約86.5モル%）となった。

20

【0078】

図1を参照する。図1は、例1及び特に（より高いエチルクロリド濃度の）例2では、ラン時間27からラン時間43までの間エチレンオキシド生成量は目標より高く、ラン時間43からも目標量のエチレンオキシドが生成された（これらの例において、目標エチレンオキシド生成量は反応器出口流中3.1容量%のエチレンオキシドで表される）ことを示している。例3のラン時間69~81での対応する目標より多いエチレンオキシド生成効果は実質的に小さく、ラン時間81から目標量のエチレンオキシドが生成された。図1は、例3ではブレイクスルー相中主環境（ラン時間19~27）下でエチレン生成を安定化させるためには触媒は260で48時間必要であり、これらのラン時間ではエチレンオキシド生成量が目標よりも実質的に低く、一方例1及び2では対応の期間が（270で）5時間しか続かなかったことも示している。これらにより、例1及び2では例3に比してエチレンオキシド生成量は全体的に高くなった。ラン時間120では、蓄積エチレンオキシド生成量が例1及び2では約24T/m³-触媒であったが、例3では約19T/m³-触媒であった。

30

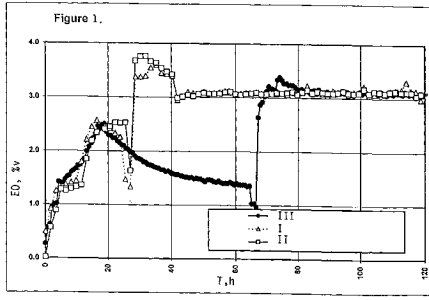
【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】例1（“I”）、例2（“II”）及び例3（“III”）で観察されたラン時間（“T（時）”）を関数として全出口流に対する反応器出口流中のエチレンオキシドの濃度（“EO（容量%）”）を示す。

40

【 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 209/16	(2006.01)	C 0 7 C 209/16	
C 0 7 C 211/03	(2006.01)	C 0 7 C 211/03	
C 0 7 D 303/04	(2006.01)	C 0 7 D 303/04	
B 0 1 J 37/08	(2006.01)	B 0 1 J 37/08	
B 0 1 J 23/68	(2006.01)	B 0 1 J 23/68	X
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

- (72)発明者 ロックメイヤー、ジヨン・ロバート
アメリカ合衆国、テキサス・77479、シュガー・ランド、ストーニー・ミスト・ドライブ・3403
- (72)発明者 エバンス、ウエイン・エロール
アメリカ合衆国、テキサス・77469、リッチモンド、ライプリー・コート・1019
- (72)発明者 レケルス、ドミニクス・マリア
オランダ国、エヌ・エル - 1031・セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・3
- (72)発明者 テー・ラー、アラン・ヤン
オランダ国、エヌ・エル - 2514・アー・ペー・ザ・ハーグ、コニンギネフラフト・23
- (72)発明者 ウエルミンク、タイス
オランダ国、エヌ・エル - 2514・アー・ペー・ザ・ハーグ、コニンギネフラフト・23

審査官 中西 聡

- (56)参考文献 特開昭63-126552(JP,A)
特開平02-104580(JP,A)
工業有機化学 - 腫瘍原料と中間体 -, 2001年, 第4版第2刷, 第159~167、212、213頁

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D 301/00-301/36,303/00-303/48
C07C 1/00-409/44
B01J 21/00-38/74
C07B 61/00
C08G 59/00-59/72