

(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2007-531623****(P2007-531623A)**(43) 公表日 **平成19年11月8日(2007.11.8)**

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>B O 1 J 37/02 (2006.01)</b>		B O 1 J 37/02	1 O 1 D	4 G 1 6 9
<b>B O 1 J 23/68 (2006.01)</b>		B O 1 J 23/68	Z	4 H O 3 9
<b>C O 7 D 301/02 (2006.01)</b>		C O 7 D 301/02		
<b>C O 7 B 61/00 (2006.01)</b>		C O 7 B 61/00	3 O O	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-506588 (P2007-506588)	(71) 出願人	590002105
(86) (22) 出願日	平成17年3月31日 (2005.3.31)		シエル・インターナショナル・リサーチ・
(85) 翻訳文提出日	平成18年11月28日 (2006.11.28)		マートスハツペイ・ペー・ヴェー
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/010996		オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
(87) 国際公開番号	W02005/097318		・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
(87) 国際公開日	平成17年10月20日 (2005.10.20)		ーン・30
(31) 優先権主張番号	60/558, 439	(74) 代理人	100062007
(32) 優先日	平成16年4月1日 (2004.4.1)		弁理士 川口 義雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100114188
			弁理士 小野 誠
		(74) 代理人	100140523
			弁理士 渡邊 千尋
		(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢敦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀触媒を調製する方法、該触媒、およびオレフィンを酸化するためのこの使用

## (57) 【要約】

銀を担体に堆積させる前にまたはこれと同時に、レニウム共助触媒を担体に堆積させること、および銀を担体に堆積させた後で、レニウム成分を担体に堆積させることを含む、担体上に銀、レニウム成分およびレニウム共助触媒を含む触媒を調製する方法、この触媒、オレフィンを酸素とおよびこの触媒の存在下において反応させることによってオレフィン酸化物を調製する方法。好ましいレニウム共助触媒はタングステンである。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

銀を担体に堆積させる前にまたはこれと同時にレニウム共助触媒を担体に堆積させること、および

銀を担体に堆積させた後でレニウム成分を担体に堆積させることを含む、担体に銀、レニウム成分およびレニウム共助触媒を含む触媒を調製する方法。

## 【請求項 2】

レニウム共助触媒が、タングステン、クロム、モリブデン、イオウ、リン、ホウ素およびこれらの混合物の 1 つ以上、特にタングステンを含む成分から選択される、請求項 1 に記載の方法。 10

## 【請求項 3】

レニウムが、触媒の重量に対するレニウムの量として計算して、0.01 から 50 mmol/kg、特に 0.1 から 10 mmol/kg の範囲内の量で堆積される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

レニウム共助触媒が、元素として計算して触媒の重量に対して全量で 0.01 から 50 mmol/kg、特に 0.1 から 10 mmol/kg の範囲内の量で堆積される、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 5】

銀が、触媒の重量に対して 100 から 400 g/kg の範囲内の量で堆積される請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。 20

## 【請求項 6】

担体に堆積された銀、レニウム成分およびレニウム共助触媒を含み、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の触媒を調製する方法によって得られる触媒。

## 【請求項 7】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の触媒を調製する方法によって得られる触媒の存在下においてオレフィンを酸素と反応させることによってオレフィン酸化物を調製する方法。

## 【請求項 8】

オレフィン酸化物を 1, 2 - アルカンジオール、1, 2 - アルカンジオールエーテルまたは 1, 2 - アルカノールアミンに変換することを含み、オレフィン酸化物は請求項 7 に記載のオレフィン酸化物を調製する方法によって得られたものである、1, 2 - アルカンジオール、1, 2 - アルカンジオールエーテルまたは 1, 2 - アルカノールアミンを製造するためのオレフィン酸化物の使用法。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高選択性オレフィンエポキシ化触媒を調製する方法、この触媒自体およびこの触媒を使用してオレフィンをエポキシ化する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

オレフィンのエポキシ化においては、銀系触媒を使用して、オレフィンを酸素と反応させてオレフィンエポキシドを形成する。このオレフィン酸化物は、水、アルコールまたはアミンと反応させて、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を形成することができる。したがって、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテルおよびアルカノールアミンは、オレフィンのエポキシ化および形成されたオレフィン酸化物を、水、アルコールまたはアミンを用いて変換することを含む、多段階法によって生成することができる。

## 【0003】

従来の銀系触媒は、オレフィン酸化物を与える選択性が低いことはよく知られている。 50

また、この触媒は、通常の操作の間に、経時劣化に関わる性能の低下も起こしやすい。経時劣化は、触媒活性の低下として現れる。普通は、触媒活性の低下が現れたときは、活性の低下を補うために反応温度を上げる。反応温度は、望ましくないほど高くなるまでは上げることができるが、この時点で触媒は寿命が終わったと見なされ、交換する必要がある。

#### 【 0 0 0 4 】

何年にもわたって、エポキシ化触媒の性能を、例えば、初期の活性および選択性に関して、および安定性性能、すなわち経時劣化に関わる性能の低下に対する抵抗性に関して、向上させるために多大の努力が費やされてきた。一部の例においては、解決法は、触媒の改善された組成において見出されて来た。

10

#### 【 0 0 0 5 】

例えば、最新の銀系触媒は、オレフィン酸化物の生成に向かう選択性が高い。このようないわゆる高選択性触媒は、米国特許 - A - 4 7 6 1 3 9 4 および米国特許 - A - 4 7 6 6 1 0 5 において開示されているように、有効成分として銀、および 1 つ以上の高選択性助触媒（例えばレニウムを含む成分）およびレニウム共助触媒を含んでよい。

#### 【 0 0 0 6 】

特に、高選択性触媒は、普通の運転の間に経時劣化に関連する性能低下を起こしやすく、通常の触媒よりも頻繁に交換されることになりがちである。言うまでもないが、高選択性触媒の寿命を可能な限り延ばすことが、経済的観点から大いに望ましい。

#### 【 発明の開示 】

20

#### 【 0 0 0 7 】

本発明は、担体に銀、レニウム成分およびレニウム共助触媒を含む触媒を調製する方法を提供し、この方法は、

銀を担体に堆積させる前にまたはこれと同時にレニウム共助触媒を担体に堆積させること、および

銀を担体に堆積させた後でレニウム成分を担体に堆積させることを含む。

#### 【 0 0 0 8 】

本発明はまた、担体に堆積された銀、レニウム成分およびレニウム共助触媒を含む触媒であり、本発明による触媒を調製する方法によって得られる触媒をも提供する。

#### 【 0 0 0 9 】

30

本発明はまた、本発明による触媒を調製する方法によって得られる触媒の存在下において、オレフィンを酸素と反応させることによってオレフィン酸化物を調製する方法も提供する。

#### 【 0 0 1 0 】

本発明はまた、オレフィン酸化物を 1 , 2 - アルカンジオール、1 , 2 - アルカンジオールエーテル、または 1 , 2 - アルカノールアミンに変換することを含み、このオレフィン酸化物が本発明によるオレフィン酸化物を調製する方法によって得られたものである、1 , 2 - ジオール、1 , 2 - ジオールエーテル、および 1 , 2 - アルカノールアミンを製造するためにオレフィン酸化物を使用する方法を提供する。

#### 【 発明を実施するための最良の形態 】

40

#### 【 0 0 1 1 】

触媒が、本発明によって調製されるときには、触媒がレニウム共助触媒とレニウム成分を同時に担体に堆積させることによって調製されたときに得られる性能と比較して、触媒性能においてある利点が達成される。この利点は、例えば向上した触媒活性および性能（特に活性および選択性）の低下に対する向上した抵抗性において見ることができる。

#### 【 0 0 1 2 】

米国特許 - A - 4 7 6 6 1 0 5 は、レニウムが、銀を添加するのと同時にまたはこの前にまたはこの後で；あるいはレニウム共助触媒を添加するのと同時にまたはこの前にまたはこの後で、堆積することができるかその可能性を検討した。米国特許 - A - 4 7 6 6 1 0 5 は、他の例の中でも特に、アルカリとレニウム共助触媒が担体におよびレニウムが触

50

媒上に見出しうると述べた。銀が添加されるのと同時にまたは前にまたは後にであっても、レニウムを担体に堆積させた結果として、レニウムは触媒上に見出せると認識されている。米国特許 - A - 4 7 6 6 1 0 5 には、銀、レニウムおよびレニウム共助触媒を担体に堆積させる順序が、触媒性能に影響する可能性がありうると示唆または教示するものは何もない。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明において使用する担体は、広い範囲の材料に基づくものでよい。このような材料は、天然または人工の無機材料でよく、耐火物材料、シリコンカーバイド、粘土、ゼオライト、木炭およびアルカリ土類金属炭酸塩、例えば炭酸カルシウムなどを含んでよい。好ましいのは、アルミナ、マグネシア、ジルコニアおよびシリカなどの耐火物材料である。最も好ましい材料は、 - アルミナである。通常担体は、担体の重量に対して少なくとも 8 5 重量 %、より好ましくは 9 0 重量 %、特に 9 5 重量 %、しばしば 9 9 . 9 重量 % に達する - アルミナを含む。 - アルミナ担体の他の成分は、例えば、シリカ、アルカリ金属成分、例えばナトリウムおよび / またはカリウム成分、および / またはアルカリ土類金属成分、例えばカルシウムおよび / またはマグネシウム成分を含んでいてもよい。

10

#### 【 0 0 1 4 】

担体の表面積は、適当には、担体の重量に対して少なくとも  $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは少なくとも  $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは少なくとも  $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に少なくとも  $0.6 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり；表面積は、適当には、担体の重量に対して最大  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは最大  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に最大  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  である。本明細書で使用する「表面積」は、Journal of the American Chemical Society 60 ( 1938 年 ) 309 ~ 316 頁に記載されているように、B. E. T. ( Brunauer, Emmet and Teller ) 法によって決定される表面積に合致するものと理解する。表面積の大きい担体が、さらにシリカ、アルカリ金属および / またはアルカリ土類金属成分を場合によって含む - アルミナの場合は特に、改善された性能および操作の安定性を提供する。

20

#### 【 0 0 1 5 】

担体の水の吸収は通常  $0.2 \sim 0.8 \text{ g} / \text{g}$  の範囲内、好ましくは  $0.3 \sim 0.7 \text{ g} / \text{g}$  の範囲内である。水の吸収が多いことは、銀および含浸による追加元素が担体にある場合は、これらの担体上へのより効率的な堆積という観点で好まれることもある。しかし、水の吸収が多いと、担体またはそれから作成された触媒は、破碎強度が低いことがある。本明細書で使用する水の吸収は、ASTM C 20 によって測定されたものと見なし、水の吸収は、担体の重量に対する担体の細孔中に吸収されうる水の重量で表す。

30

#### 【 0 0 1 6 】

担体は、通常か焼、すなわち焼結担体であり、好ましくは成形体の形態であり、この寸法は一般にこれが投入される反応器の大きさによって決まる。しかし、一般に粉体粒子、菱形、円筒形、サドル形、槍形、ドーナツ形および類似の成形体などの粒子を使用するのが非常に便利である。円筒は、円柱でも円筒でも、真っ直ぐでも曲がっていてもよく、長さ寸法はほぼ同じで  $5 \sim 15 \text{ mm}$  でよい。

#### 【 0 0 1 7 】

触媒成分を担体に堆積させる前に担体を洗浄すると、触媒性能を高めることができる。他方、洗浄されていない担体でも好首尾に使用することができることもある。担体を洗浄する有用な方法は、担体を熱い脱塩水で連続的に、流出水の電気伝導度がさらには下がなくなるまで洗浄することである。適当な脱塩水の温度は  $80 \sim 100$ 、例えば  $90 \sim 95$  である。あるいは、担体は塩基で洗浄し、次に水で洗浄してもよい。米国特許 - B - 6 3 6 8 9 9 8 に言及することができ、これを参照により本明細書に組み入れる。

40

#### 【 0 0 1 8 】

洗浄は、担体から可溶性の残渣、特に担体の硝酸抽出可能成分として測定できる残渣を除去することを意図するものである。硝酸抽出可能成分の含有量を測定する方法は、担体サンプル  $10 \text{ g}$  を、 $10 \text{ 重量 \%}$  硝酸を  $100 \text{ ml}$  と共に  $30$  分間沸騰させ ( $1$  気圧、

50

すなわち101.3kPa)ることによって抽出し、次に合わせた抽出液中の関連成分を知られている方法、例えば原子吸光分光分析で測定することを含む。米国特許-A-5801259に言及し、この出願を参照により本明細書に組み入れる。本発明において使用する担体、またはより一般的には、オレフィンおよび酸素からオレフィン酸化物を調製するための銀系触媒の調製のための担体が、通常有する硝酸抽出可能成分(金属またはSiO<sub>2</sub>の重量として)は担体の重量に対して百万分率(ppmw)で以下のとおりである。

【0019】

ナトリウム: 500ppmw未満、好ましくは400ppmw未満、および/または  
カリウム: 150ppmw未満、好ましくは100ppmw未満、および/または  
カルシウム: 400ppmw未満、好ましくは300ppmw未満、および/または  
アルミニウム: 1100ppmw未満、好ましくは800ppmw未満、および/または

は  
ケイ酸塩: 1000ppm未満、好ましくは800ppmw未満。

【0020】

担体が、か焼された担体、特に - アルミナ担体である場合は、担体の再か焼が、担体の硝酸抽出可能成分の含有量を減少させる代替法となりうる。適当には、か焼は、担体の前駆体を1000~1600、好ましくは1200~1500の範囲内の温度で、通常は1~50時間、より一般的には10~40時間加熱することによって行う。適当には、再か焼は、担体をか焼のときと同様の温度および同様の時間で加熱することによって行う。好ましくは、再か焼の条件は、か焼の条件よりも幾分か厳しくなく、例えば50~100低い温度および/またはより短い時間である。か焼または再か焼において適用される雰囲気は、特に重要ではない。例えば、窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気を適用してもよく、あるいは空気や空気と窒素の混合物などの酸素含有雰囲気を適用してもよい。

【0021】

好ましい一実施形態においては、とりわけ、触媒成分を担体に堆積させる前に、塩基(以下「第1塩基」)を、担体に堆積させてもよい。適当には、第1の塩基は25の水中で測定したときに最大3.5のpK<sub>a</sub>を有し、好ましくはpK<sub>a</sub>は最大2であり、より好ましくは最大1である。適当な第1塩基は、水酸化物、例えば水酸化リチウムまたは水酸化第四級アンモニウム、通常は、水酸化テトラメチルアンモニウムまたは水酸化テトラエチルアンモニウム、またはアルコキシド、通常は、リチウムメトキシドまたはアルミニウムトリメトキシドでよい。第1塩基の量は、1000mmol/kg担体以下、例えば、0.5~500mmol/kg担体の範囲内、好ましくは1~100mmol/kg担体の範囲内、より好ましくは5~50mmol/kg担体の範囲内、例えば10, 14, 20または30mmol/kgでよい。

【0022】

当業者は、塩基が多数の塩基性官能基を有する多酸塩基性であってもよいことを理解するはずである。例えば、塩基は2酸塩基性または3酸塩基性でもよい。多酸塩基性化合物の塩基特性は、2つ以上のpK<sub>a</sub>値を使用して明示する。本明細書では、多酸塩基性化合物の場合は、指定したpK<sub>a</sub>を有する塩基のモル数は、指定したpK<sub>a</sub>値を有する塩基性官能基の全モル数を含むということを理解されたい。

【0023】

第1塩基は、十分な量の第1塩基を含有している溶液を担体に含浸させることによって担体に堆積させる。含浸後、担体を通常は最高300、好ましくは最高250、より好ましくは最高200の温度で、適当には少なくとも20、好ましくは少なくとも50、より好ましくは少なくとも80の温度で、適当には少なくとも1分間、好ましくは少なくとも2分間、および適当には最大60分間、好ましくは最大30分間、より好ましくは最大15分間乾燥すればよい。記載したこの乾燥条件に加えてまたはこれに代えて、本明細書で先に記載したか焼条件までの、より過酷な条件の適用を考慮してもよい。

【0024】

本明細書で説明した含浸溶液の容積は、当初に担体が濡れる点に達するまで担体が含浸

10

20

30

40

50

される量でよい。あるいは、より多い容積を使用し、次に余剰の溶液を、例えばデカンテーションまたは遠心分離によって、濡れた担体から取り除いてもよい。とりわけ含浸溶液は、アルコール系の希釈剤、例えばメタノールまたはエタノールを含んでいてもよく、または水性でもよい。これは、混合希釈剤を使用してもよいということを含む。

#### 【0025】

銀系触媒の調製は当業界において知られており、また知られている方法が、本発明による触媒の調製に適用可能である。銀を担体に堆積する方法は、銀カチオンを含有している銀化合物を担体に含浸させ、次に還元を行って金属銀粒子を形成させることを含む。例えば米国特許 - A - 5380697、米国特許 - A - 5739075、欧州特許 - A - 266015、および米国特許 - B - 6368998に言及することができ、これらの米国特許を参照により本明細書に組み入れる。通常、本発明の普通の実践においては、レニウム共助触媒は、金属銀の担体上への堆積の前またはこれと同時に、担体に堆積させ、レニウム成分は、金属銀の少なくとも一部分を担体に堆積させた後で、担体に堆積させる。

10

#### 【0026】

銀カチオンの金属銀への還元は、触媒を乾燥する段階において完遂することができるので、還元自体は別の工程段階を必要としない。銀含有含浸溶液が還元剤、例えば、本明細書後段の実施例で説明するようにシュウ酸塩を含んでいる場合はこの事例である。このような乾燥段階は、適当には最高300、好ましくは最高280、より好ましくは最高260の反応温度、および適当には少なくとも200、好ましくは少なくとも210、より好ましくは少なくとも220の反応温度で、適当には少なくとも1分間、好ましくは少なくとも2分間の時間、および適当には最大20分間、好ましくは最大15分間、より好ましくは最大10分間の時間で行う。

20

#### 【0027】

好ましい実施形態においては、とりわけ、銀含有含浸溶液は、追加の塩基（以下「第2塩基」）、通常は25で測定して最大3.5のpKb、好ましくは最大2、より好ましくは最大1の塩基を含む。適当な第2塩基は、水酸化物、例えば水酸化リチウムまたは水酸化第四級アンモニウム、典型的には水酸化テトラメチルアンモニウムもしくは水酸化テトラエチルアンモニウムまたはアルコキシド、通常はリチウムメトキシドまたはアルミニウムトリメトキシドである。好ましくは、含浸溶液のpHは、少なくとも13.2、より好ましくは少なくとも14、特に少なくとも14.5である。本明細書で使用する「pH」は、20で測定されたpHである。測定されたpHは、pHを測定される溶液の媒体が水性ではないことがあるので、真のpHとは異なる場合もある。第2塩基は、含浸溶液中に、1~1000mmol/kg担体の範囲内、好ましくは5~500mmol/kgの範囲内、より好ましくは10~100mmol/kgの範囲内、例えば50~75mmol/kgの量で添加する。

30

#### 【0028】

第2塩基は、第1塩基と同じであることも同じではないこともある。第2塩基は、第1塩基が担体に堆積されているかいないかによらず、担体に堆積させることができる。第1塩基は、第2塩基が担体に堆積されているかいないかによらず、担体に堆積させることができる。

40

#### 【0029】

評価しうる触媒活性は、触媒重量に対して少なくとも10g/kgの、触媒の銀含有量を採用することによって得られる。好ましくは、触媒は、触媒重量に対して50~500g/kg、より好ましくは100~400g/kg、例えば105g/kgまたは120g/kgまたは190g/kgまたは250g/kgまたは350g/kgの量で銀を含む。銀化合物は、1回の銀の堆積で本明細書で開示した銀の含有量を有する触媒をもたらすのに十分な量で含浸溶液中において使用すればよい。この場合は、レニウム共助触媒は、銀の単一回堆積の前またはこれと同時に堆積させればよく、レニウム成分は銀を堆積させた後で堆積させればよい。

#### 【0030】

50

特に、比較的高い銀含有量、例えば触媒全体に対して150～500g/kgの範囲内、特に200～400g/kgを有する触媒の調製においては、複数回の銀の堆積を適用することが好都合である。銀は、3部以上に分けて堆積させてもよいが、好ましくは2部に分けるとよい。例えば、銀の1部はレニウム共助触媒の堆積と一緒に堆積させ、もう1部はレニウム成分の堆積と一緒に堆積させてもよい。1つの代替法では、銀の一部分をレニウム共助触媒の堆積と一緒に堆積させ、第2の部分を堆積させ、その後に銀の第3の部分をレニウム成分と一緒に堆積させてもよい。さらにもう1つの代替法では、銀の一部分をレニウム共助触媒の堆積と一緒に堆積させ、第2の部分をレニウム成分の堆積と一緒に堆積させ、第3の部分は追加のレニウム成分の堆積と一緒に堆積させてもよい。理論に束縛されたくはないが、ドーパント（例えば、レニウム成分および/またはレニウム共助触媒）が、銀の1部の堆積と同時に堆積される実施形態では、銀の堆積とは別に行う堆積と対照的に、担体全体にドーパントのより良好な分配が達成されるものと考えられている。それ故に、このような実施形態は、よりよい触媒をもたらすので、好ましい。銀を種々の堆積にわたって分割し、それぞれの堆積においては同じ銀濃度の銀溶液を使用するということもできる。しかし、後の堆積では先の堆積よりも高い銀濃度を有する銀溶液を使用するのが好ましい。

10

#### 【0031】

レニウム成分は、レニウム関係物の量として計算して触媒重量に対して、通常は少なくとも0.01mmol/kg、より一般的には少なくとも0.1mmol/kg、好ましくは少なくとも0.5mmol/kgの量で存在すればよい。レニウム成分は、レニウム関係物の量として計算して触媒重量に対して、最大50mmol/kg、好ましくは最大10mmol/kg、より好ましくは最大5mmol/kgの量で存在すればよい。レニウム成分が担体に堆積する形態は、本発明の課題ではない。例えば、レニウム成分は、適当には、酸化物またはオキシアニオンとして、例えば、レネート（レニウム酸根）またはパーレネート（過レニウム酸根）として塩または酸の形態で準備すればよい。レニウム成分は、本発明においては、本明細書において開示されているレニウム含有量を有する触媒を与えるのに十分な量で使用すればよい。

20

#### 【0032】

レニウム共助触媒は、適当には、タングステン、クロム、モリブデン、イオウ、リン、ホウ素、およびこれらの混合物の1つ以上を含む成分から選択すればよい。レニウム共助触媒は、好ましくは、タングステン、クロム、モリブデン、イオウ、およびこれらの混合物の1つ以上を含む成分から選択される。タングステン成分を含むレニウム共助触媒が特に好ましい。

30

#### 【0033】

レニウム共助触媒は、元素（すなわちタングステン、クロム、モリブデン、イオウ、リンおよび/またはホウ素の合計）として計算して触媒の重量に対して全量で、通常は少なくとも0.01mmol/kg、より一般的には少なくとも0.1mmol/kg、好ましくは少なくとも0.5mmol/kg、の量で存在すればよい。レニウム共助触媒は、同じ基準で全量で最大50mmol/kg、好ましくは最大10mmol/kg、より好ましくは最大5mmol/kg、の量で存在すればよい。本発明の実践においては、レニウム共助触媒の少なくとも一部分は、レニウム成分を堆積させる前に、担体に堆積させる。レニウム共助触媒が担体に堆積されうる形態は、本発明の題材ではない。例えば、これは適当には酸化物としてまたはオキシアニオン、例えば、サルフェート、ボレートまたはモリブデートとして塩または酸の形態で供給されうる。本発明においては、レニウム共助触媒は、本明細書で開示されているとおりのレニウム共助触媒の含有量を有する触媒を提供するのに十分な量で使用されればよい。

40

#### 【0034】

触媒は、好ましくは銀、レニウム成分、レニウム共助触媒、および追加の元素を含む成分を含む。適格な追加元素は、窒素、フッ素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、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

50

リウム、およびゲルマニウムおよびこれらの混合物の群から選択することができる。好ましくはアルカリ金属は、リチウム、カリウム、ルビジウム、およびセシウムから選択される。最も好ましくはアルカリ金属は、リチウム、カリウムおよび/またはセシウムである。好ましくはアルカリ土類金属は、カルシウムおよびバリウムから選択される。通常は、追加元素は、触媒中に、元素として計算して全量で、触媒の重量に対して0.01~500 mmol/kg、より一般的には0.05~100 mmol/kgの量で存在する。可能な場合は、追加元素を含む成分は、適当には酸化物としてまたはオキシアニオン、例えばサルフェート、ナイトレート、ナイトライト、ボレートまたはモリブデートとして塩または酸の形態で供給されうる。アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が適当である。追加元素を含む成分は、本発明においては、本明細書で開示されている追加元素の含有量を有する触媒を提供するのに十分な量で使用すればよい。追加の元素を含む成分は、銀の堆積の前に、これと一緒にまたはこの後で；レニウム成分の堆積の前に、これと一緒にまたはこの後で；ならびに/あるいはレニウム共助触媒の堆積の前に、これと一緒にまたはこの後で、担体に堆積させればよい。

10

20

30

40

50

#### 【0035】

触媒のアルカリ金属成分の含有量は、一般にオレフィンと酸素からのオレフィン酸化物の調製における触媒の性能に影響する。1つの態様において、性能は、触媒を暴走反応（すなわち酸素の全面的な変換および局所的に非常に高い触媒温度）の条件外で作用する能力に関連する。レニウム成分の含有量が、触媒重量に対するレニウム関連物の量として計算して1.5 mmol/kg未満、特に1 mmol/kg未満である触媒に関するある実施形態においては、セシウム成分を活性および選択性に関して最適の触媒性能のために必要となる可能性のある量よりも大きい量で（例えば、触媒の重量に対するセシウムの重量として500 ppmwではなく700 ppmw）、使用することができて、暴走反応の条件をより容易に避けることができるという効果を伴う。

#### 【0036】

本明細書において使用する、触媒中に存在するアルカリ金属の量は、100の脱イオン水によって触媒から抽出することができる限りの量であると思なす。この抽出法は、10gの触媒サンプルを3回、各部20mlの脱イオン水中で100において5分間加熱することによって抽出すること、および合わせた抽出液中の関係する金属を既知の方法、例えば原子吸光分光分析を使用して測定することを含む。

#### 【0037】

本明細書において使用する、触媒中に存在するアルカリ土類金属の量は、100の脱イオン水中の硝酸10重量%によって触媒から抽出することができる限りの量であると思なす。この抽出法は、10gの触媒サンプルを、1部100mlの10重量%硝酸中で30分間沸騰（1気圧、すなわち101.3 kPa）させることによって抽出することおよび合わせた抽出液中の関係する金属を既知の方法、例えば原子吸光分光分析を使用して測定することを含む。米国特許-A-5801259に言及し、これを参照により本明細書に組み入れる。

#### 【0038】

本発明のエポキシ化方法は、多くの仕方で行うことができるが、これは気相法、すなわち供給原料を気相において、固体材料として通常充填床に存在する触媒と接触させる方法で行うことが好ましい。一般に、この方法は連続工程として行う。

#### 【0039】

本発明のエポキシ化方法において使用するオレフィン、例えばスチレンなどの芳香族オレフィンまたはジオレフィン（共役していてもいなくても）、例えば1,9-デカジエンもしくは1,3-ブタジエンなどの任意のオレフィンでよい。通常は、このオレフィンはモノオレフィン、例えば2-ブテンまたはイソブテンである。好ましくは、このオレフィンはモノ- -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はエチレンである。

#### 【0040】



供給原料中のオレフィン濃度は、広い範囲内で選択することができる。通常は、供給原料中のオレフィン濃度は、全供給原料に対して最大80モル%である。好ましくは、これは、同じ基準で、0.5~70モル%、特に1~60モル%である。本明細書で使用する供給原料とは、触媒と接触させられる組成物であると考えられる。

#### 【0041】

本発明のエポキシ化方法は、空気酸化でも酸素酸化でもよい、「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」3版、9巻、1980年、445~447頁、参照されたい。空気酸化法では、空気または酸素富化空気が酸化剤源として使用されるが、酸素酸化法では、高純度(少なくとも95モル%)酸素が酸化剤源として使用される。現在では、大部分のエポキシ化プラントが酸素酸化であり、これが本発明の好ましい実施形態である。

10

#### 【0042】

供給原料中の酸素濃度は、広い範囲内で選択することができる。しかし、実際には、酸素は一般に、可燃領域を避ける濃度で使用される。通常は、使用される酸素濃度は供給原料全体の1~15モル%、より一般的には2~12モル%である。

#### 【0043】

可燃領域の外側に留まるためには、オレフィン濃度が増加するにつれて供給原料中の酸素濃度を下げればよい。実際の安全な操作範囲は、供給原料組成と共に、反応温度や圧力などの反応条件にも依存する。

#### 【0044】

有機ハロゲン化物は、オレフィンやオレフィン酸化物の二酸化炭素と水への望ましくない酸化を、望ましいオレフィン酸化物の形成に対して相対的に抑制して選択性を高めるための反応改良剤として供給原料中に存在することができる。有機ハロゲン化物は、特に有機臭素化物、およびより特に有機塩素化物である。好ましい有機ハロゲン化物は、塩素化炭化水素または臭素化炭化水素である。より好ましくは、これらは塩化メチル、塩化エチル、二塩化エチレン、二臭化エチレン、塩化ビニルまたはこれらの混合物から選択される。最も好ましいのは、塩化エチルおよび二塩化エチレンである。

20

#### 【0045】

有機ハロゲン化物は、供給原料中に低濃度、例えば供給原料全体に対して最大0.01モル%、で使用する場合には、反応改良剤として一般に、有効である。特に、オレフィンがエチレンである場合には、有機ハロゲン化物が供給原料中に、供給原料全体に対して最大 $50 \times 10^{-4}$ モル%、特に最大 $20 \times 10^{-4}$ モル%、より特に最大 $15 \times 10^{-4}$ モル%、の濃度で、および好ましくは供給原料全体に対して少なくとも $0.2 \times 10^{-4}$ モル%、特に少なくとも $0.5 \times 10^{-4}$ モル%、より特に $1 \times 10^{-4}$ モル%の濃度で存在することが好ましい。

30

#### 【0046】

オレフィン、酸素および有機ハロゲン化物に加えて、供給原料は、1つ以上の任意に選択された追加成分、例えば二酸化炭素、不活性ガスおよび飽和炭化水素を含有していてもよい。二酸化炭素は、エポキシ化工程の副生成物である。しかし、二酸化炭素は一般に、触媒活性に対して悪影響を有する。通常、供給原料全体に対して25モル%を超える、好ましくは10モル%を超える、供給原料中の二酸化炭素濃度は避ける。供給原料全体に対して1モル%以下、例えば0.5モル%というような低い二酸化炭素濃度が使用される。不活性ガス、例えば窒素またはアルゴンは、供給原料中に30~90モル%、通常は40~80モル%の濃度で存在してもよい。適当な飽和炭化水素はメタンおよびエタンである。飽和炭化水素が存在する場合は、これらは供給原料全体に対して80モル%まで、特に75モル%までの量で存在してもよい。これらは、頻繁に少なくとも30モル%、より頻繁には少なくとも40モル%の量で存在する。飽和炭化水素は、酸素の可燃性限界を高めるために供給原料中に加えてもよい。

40

#### 【0047】

エポキシ化工程は、広い範囲から選択した反応温度を使用して行うことができる。反応

50

温度は、好ましくは150～340 の範囲内、より好ましくは180～325 の範囲内である。

【0048】

触媒を失活させる影響を低減するために、反応温度は、徐々に以上の段階を踏んで、例えば0.1～20 ずつ、特に0.2～10 ずつ、より特に0.5～5 ずつ上げる。反応温度の上昇の合計は、10～140 、より一般的には20～100 の範囲内であり。反応温度は、通常は150～300 、より一般的には200～280 の範囲内の水準から、新しい触媒を使用する場合は230～340 、より一般的に触媒が経時劣化によって活性が低下してくる240～325 の範囲内の水準まで上げればよい。

【0049】

エポキシ化工程は、好ましくは1000～3500 kPaの範囲内の反応器入口圧力で行う。「GHSV」すなわちガス空間速度は、1時間あたりに単位容積の充填触媒を通過する標準温度および標準圧力(0、1気圧すなわち101.3 kPa)のガスの単位容積である。好ましくは、エポキシ化工程が、充填触媒床を伴う気相工程である場合は、GHSVは1500～10000 Nl/(l・h)の範囲内である。好ましくは、この工程は、触媒1 m<sup>3</sup>、1時間あたりに生成されるオレフィン酸化物が0.5～10キロモル、特に触媒1 m<sup>3</sup>、1時間あたりに生成されるオレフィン酸化物が0.7～8キロモル、例えば触媒1 m<sup>3</sup>、1時間あたりに生成されるオレフィン酸化物が5キロモルの範囲内の処理速度(work rate)で行われる。

【0050】

生成したオレフィン酸化物は、反応混合物から、当業において既知の方法を使用して、例えば反応器出口流からオレフィン酸化物を水中に吸収させ、次いで場合によってはオレフィン酸化物をこの水溶液から蒸留によって取り出すことによって、取り出すことができる。このオレフィン酸化物を含有している水溶液の少なくとも一部分は、その後の工程においてオレフィン酸化物を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するために使用することができる。

【0051】

このエポキシ化工程で生成したオレフィン酸化物は、1,2-ジオールに、1,2-ジオールエーテルに、またはアルカノールアミンに変換することができる。

【0052】

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、オレフィン酸化物を水と、適当には酸または塩基触媒を使用して、反応させることを含むことができる。例えば、主として1,2-ジオールおよびより少ない1,2-ジオールエーテルを作るためには、オレフィン酸化物を10倍モルの過剰の水と、液相反応において酸触媒、例えば反応混合物の全量に対して50～70、絶対圧力100 kPaで0.5～1.0重量%の硫酸の存在下において、または気相反応において130～240 および絶対圧力2000～4000 kPaで、好ましくは触媒なしで反応させることができる。水の比率を下げた場合には、反応混合物中の1,2-ジオールエーテルの比率が増加する。こうして生成した1,2-ジオールエーテルは、ジエーテル、トリエーテル、テトラエーテルまたはこれらに続くエーテルでありうる。あるいは、1,2-ジオールエーテルは、オレフィン酸化物をアルコール(特にメタノールまたはエタノールなどの第一級アルコール)を用いて(水の少なくとも一部分をこのアルコールで置き換えることによって)変換することによって調製することもできる。

【0053】

アルカノールアミンへの変換は、オレフィン酸化物をアンモニア、アルキルアミンまたはジアルキルアミンなどのアミンと反応させることを含むことができる。無水アンモニアまたはアンモニア水を使用することができる。通常はモノアルカノールアミンの生成を有利にするために無水アンモニアを使用する。オレフィン酸化物のアルカノールアミンへの変換において適用しうる方法については、例えば米国特許-A-4845296に言及することができ、これを参照により本明細書に組み入れる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 4 】

1, 2 - ジオールおよび 1, 2 - ジオールエーテルは、幅広い種類の工業的用途、例えば食品、飲み物、たばこ、化粧品、熱可塑性ポリマー、硬化性樹脂系、洗剤、伝熱装置、その他の分野において使用することができる。アルカノールアミンは、例えば、天然ガスの処理（「スウィートニング」）において使用することができる。

## 【 0 0 5 5 】

別途に指定しない限り、本明細書で言及する有機化合物、例えばオレフィン、1, 2 - ジオール、1, 2 - ジオールエーテル、アルカノールアミンおよび有機ハロゲン化合物は、通常は最大 40 個の炭素原子、より一般的には最大 20 個の炭素原子、特に最大 10 個の炭素原子、より特に最大 6 個の炭素原子を有する。本明細書で規定する炭素原子数の範囲（すなわち炭素数）は、範囲の限界に対して指定された数を含む。

10

## 【 0 0 5 6 】

本発明を大筋で説明し終わったところで、以下の実施例を参照することによって、さらなる理解を得ることができるが、これらの実施例は例示だけの目的のために提供されるものであり、別段の記載がない限り限定することを意図していない。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 5 7 】

表 I は、これらの実施例に記載した触媒の調製において使用した担体 I の、性状および幾何学的形状に関するデータを示す。担体 II は、本発明において使用するのに適当なもう 1 つの担体を表す。

20

## 【 0 0 5 8 】

## 【 表 1 】

表 I

	担体 I	担体 II
性状		
水吸収量 (%)	46.5	50.4
かさ充填密度 (kg/m <sup>3</sup> )	843	788
ASTM 磨耗損失 (%)	14.7	16.5
平均平板破砕強度 (N)	130	180
表面積 (m <sup>2</sup> /g)	0.77	0.78
幾何学的形状		
公称寸法 (mm)	8	8
平均長さ (mm)	7.7	7.7
長さ、範囲 (mm)	6.6-8.6	6.6-8.6
直径 (mm)	8.6	8.6
穴径 (mm)	1.02	1.02
長さ/外径 比	0.90	0.90

30

40

## 【 0 0 5 9 】

触媒の調製

触媒 A（比較用）：

50

触媒 A は、2 段階の含浸で調製した：第 1 段階は、ドーパントを含まない銀の含浸を使用し、第 2 段階は銀およびドーパントの含浸を使用した。約 120 グラムの担体 I に、まず比重が 1.53 g/mL の銀溶液 204 g を含浸させた。この銀溶液にはドーパントを加えなかった。担体 I を 20 mmHg まで減圧して 1 分間置き、次いで真空下に置いたまま含浸溶液を担体 I に加えてから、真空を開放し、担体を液体と 3 分間接触させた。含浸された担体 I を、次いで 500 rpm で 2 分間遠心分離して過剰の液体を取り除いた。続いて、含浸された担体 I を、振動振とう器に入れ、250 の空気流中で 7 分間乾燥した。得られた乾燥触媒 A 前駆体は、約 17 重量% の銀を含有していた。次いで乾燥触媒 A 前駆体に（比重 1.53 g/mL の銀原液 191.0 グラムを、EDA/H<sub>2</sub>O、1:1、2 g 中の NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> 0.2915 g 溶液、アンモニア/水、1:1、2 g 中に溶解させたメタタングステン酸アンモニウム 0.0678 g および水に溶解させた LiNO<sub>3</sub> 0.3747 g の溶液と混合することによって作成した）第 2 溶液を含浸させた。水を追加して溶液の比重を 1.48 g/mL に調節した。かかるドーブされた溶液 50 グラムを、CsOH の 45.4 重量% 溶液 0.1397 g と混合した。この最終含浸溶液を、触媒 A を調製するために使用した。触媒 A 前駆体 30 グラムを含有しているフラスコを 20 mmHg まで減圧して 1 分間置き、次いで真空下に置いたまま最終含浸溶液を加えてから真空を開放し、前駆体を液体と 3 分間接触させた。含浸された前駆体を、次いで 500 rpm で 2 分間遠心分離して過剰の液体を取り除いた。続いて、触媒 A を、振動振とう器に入れ、流量 217 NmL/min で流れる空气中、250 で 7 分間乾燥した。この最終触媒 A の組成は、Ag 27.3%、550 ppm Cs/g 触媒、Re 2.4 μmol/g 触媒、W 0.60 μmol/g 触媒、および Li 12 μmol/g 触媒であった。

#### 【0060】

触媒 B（本発明）：

触媒 B は、2 段階の含浸によって調製した：第 1 段階は、銀およびタングステンドーパントの含浸を使用し、第 2 段階は、銀および他のドーパントの含浸を使用した。まず、メタタングステン酸アンモニウム（0.0639 g）を、エチレンジアミン 33 重量% / 水混合物 1 g に溶解させた。この溶液を比重が 1.523 g/mL の銀溶液 200 g に加えた。担体 I に、この銀溶液を含浸させ、次いで触媒 A 前駆体用の手順に従って遠心分離し、乾燥した。得られた乾燥触媒 B 前駆体は、銀を約 16.6 重量% 含有していた。この乾燥触媒 B 前駆体に、次いで（比重 1.523 g/mL の銀原液 200 グラムを、EDA/H<sub>2</sub>O、1:1、1 g 中の NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> 0.2906 g 溶液、および水 1 g 中に溶解させた LiNO<sub>3</sub> 0.3735 g と混合することによって作成した）第 2 溶液を含浸させた。水を追加して溶液の比重を 1.49 g/mL に調節した。かかるドーブされた溶液 50 グラムを、CsOH 44.6 重量% 溶液 0.1416 g と混合した。この最終含浸溶液を、触媒 B を調製するために使用した。触媒 B 前駆体 30 グラムを含有しているフラスコを 20 mmHg まで減圧して 1 分間置き、次いで真空下に置いたまま最終含浸溶液を触媒 B 前駆体に加えてから真空を開放し、前駆体を液体と 3 分間接触させた。含浸された触媒 B 前駆体を、次いで 500 rpm で 2 分間遠心分離して過剰の液体を取り除き、続いて、振動振とう器に入れ、流量 217 NmL/min で流れる空气中において、250 で 7 分間乾燥した。この最終触媒 B の組成は、Ag 27.3%、Cs 560 ppm/g 触媒、Re 2.4 μmol/g 触媒、W 0.60 μmol/g 触媒、および Li 12 μmol/g 触媒であった。

#### 【0061】

触媒試験

触媒 A および触媒 B を、エチレンおよび酸素を含有している供給原料から酸化エチレンを精製するこれらの能力について試験した。これを行うために、銀 5.29 g を含有する破碎触媒のサンプルを、6.4 mm（1/4 インチ）のステンレス鋼製 U 字管の反応管に装填した。管は、溶融金属バス（熱媒）に漬け、両端をガス流通系に接続した。使用する触媒の重量および入り口ガス流量は、1 時間当たりのガス空間速度が、未破碎触媒に対し

て計算して、 $3300\text{ N l} / (1 \cdot \text{h})$  となるように調節した。入り口ガスの圧力は  $1550\text{ kPa}$  であった。触媒は、試験の前に窒素を使用して  $225^\circ\text{C}$  で2時間処理した。触媒床を「一回通過」操作で通過する試験混合ガスは、エチレン30容積%、酸素8容積%、二酸化炭素5容積%、窒素57容積%、および塩化エチル1.5から6.0百万分率 (ppmv) からなっていた。塩化エチルの濃度は、最大の選択性が得られるように調節した。温度は、反応器出口において酸化エチレンの濃度3.1容積%を達成するように調節した。

#### 【0062】

触媒の初期性能、モル%で表した選択性および  $^\circ\text{C}$  で表した活性を表IIに記載する。活性は、反応器出口における酸化エチレンの濃度が3.1容積%となる温度であり、より低い温度はより高い活性を表す。初期性能は、触媒が試験の初めの2週間に示した性能水準を反映している。

#### 【0063】

活性および選択性は連続操作についても測定した。酸化エチレンの累積生成量  $0.6\text{ kton} / \text{m}^3$  触媒および  $1.4\text{ kton} / \text{m}^3$  触媒以降に得られた結果も表IIに記載する。

#### 【0064】

#### 【表2】

表II

	選択率、mol%	活性、 $^\circ\text{C}$
触媒A*)		
初期性能	89.0	246
0.6kton/m <sup>3</sup> 時の性能	88.0	264
1.4kton/m <sup>3</sup> 時の性能	81.0	278
触媒B**)		
初期性能	87.5	248
0.6kton/m <sup>3</sup> 時の性能	87.0	254
1.4kton/m <sup>3</sup> 時の性能	79.5	268
*)比較用		
**)本発明		

#### 【0065】

触媒Aと触媒Bを比較すると、ドーパントの添加が2回の含浸工程の間に配列される場合には、初期の触媒活性がまずまずの初期の選択性と共に維持されうることが明らかになる。

#### 【0066】

累積酸化エチレン生成量  $0.6\text{ kton} / \text{m}^3$  および  $1.4\text{ kton} / \text{m}^3$  において触

媒 A と触媒 B について得られた性能データは、触媒 B が、安定性に関して触媒 A を上回る利点を提供することを示している。活性の安定性における改善が、表 I I のデータから明らかである。

【 0 0 6 7 】

本発明を現時点において好ましい実施形態に関して説明してきたが、当業者によって妥当な変形形態および変更形態が可能である。かかる変形形態および変更形態は、記載した発明および付属の特許請求の範囲の範囲内である。

【 手 続 補 正 書 】

【 提 出 日 】 平 成 18 年 1 月 31 日 (2006.1.31)

【 手 続 補 正 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 特 許 請 求 の 範 囲

【 補 正 対 象 項 目 名 】 全 文

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

【 請 求 項 1 】

銀を担体に堆積させる前にまたはこれと同時にレニウム共助触媒を担体に堆積させること、および

銀を担体に堆積させた後でレニウム成分を担体に堆積させることを含み、レニウム共助触媒はタングステン、クロム、モリブデン、イオウ、リン、ホウ素およびこれらの混合物の 1 つ以上を含む成分から選択される、

担体に銀、レニウム成分およびレニウム共助触媒を含む触媒を調製する方法。

【 請 求 項 2 】

レニウムが、触媒の重量に対する量として計算して、0.01 から 50 mmol / kg、特に 0.1 から 10 mmol / kg の範囲内の量で堆積される、請求項 1 に記載の方法。

【 請 求 項 3 】

レニウム共助触媒が、元素として計算して触媒の重量に対して全量で 0.01 から 50 mmol / kg、特に 0.1 から 10 mmol / kg の範囲内の量で堆積される、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

【 請 求 項 4 】

銀が、触媒の重量に対して 100 から 400 g / kg の範囲内の量で堆積される請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

【 請 求 項 5 】

担体に堆積された銀、レニウム成分およびレニウム共助触媒を含み、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の触媒を調製する方法によって得られる触媒。

【 請 求 項 6 】

請求項 5 に記載の触媒の存在下においてオレフィンを酸素と反応させることによってオレフィン酸化物を調製する方法。

【 請 求 項 7 】

請求項 6 に記載のオレフィン酸化物を調製する方法によってオレフィン酸化物を得ること、および

オレフィン酸化物を 1, 2 - アルカンジオール、1, 2 - アルカンジオールエーテルまたは 1, 2 - アルカノールアミンに変換することを含む、

1, 2 - アルカンジオール、1, 2 - アルカンジオールエーテルまたは 1, 2 - アルカノールアミンを製造するためのオレフィン酸化物の使用方法。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inter. Application No. PC/JP2005/010996															
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B01J23/68 B01J37/02 C07D301/10 C07C213/04																	
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 7 B01J C07D																	
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX																	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 2004/101144 A (SHELL OIL COMPANY; MATUSZ, MAREK; RICHARD, MICHAEL, ALAN; LOCKEMEYER,) 25 November 2004 (2004-11-25) example E page 17, line 24 - line 26</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 4 766 105 A (LAURITZEN ET AL) 23 August 1988 (1988-08-23) cited in the application column 14, line 15 - line 37 claims 2,21</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 5 663 385 A (KEMP ET AL) 2 September 1997 (1997-09-02) column 12, line 1 - line 20 claims 1,2</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">----- -/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	P, X	WO 2004/101144 A (SHELL OIL COMPANY; MATUSZ, MAREK; RICHARD, MICHAEL, ALAN; LOCKEMEYER,) 25 November 2004 (2004-11-25) example E page 17, line 24 - line 26	1-8	X	US 4 766 105 A (LAURITZEN ET AL) 23 August 1988 (1988-08-23) cited in the application column 14, line 15 - line 37 claims 2,21	1-7	X	US 5 663 385 A (KEMP ET AL) 2 September 1997 (1997-09-02) column 12, line 1 - line 20 claims 1,2	1-7	----- -/-		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
P, X	WO 2004/101144 A (SHELL OIL COMPANY; MATUSZ, MAREK; RICHARD, MICHAEL, ALAN; LOCKEMEYER,) 25 November 2004 (2004-11-25) example E page 17, line 24 - line 26	1-8															
X	US 4 766 105 A (LAURITZEN ET AL) 23 August 1988 (1988-08-23) cited in the application column 14, line 15 - line 37 claims 2,21	1-7															
X	US 5 663 385 A (KEMP ET AL) 2 September 1997 (1997-09-02) column 12, line 1 - line 20 claims 1,2	1-7															
----- -/-																	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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. "S" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 21 July 2005		Date of mailing of the international search report 29/07/2005															
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentleam 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Besselmann, S															

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern      Application No  
PCT/JP2005/010996

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 380 697 A (MATUSZ ET AL) 10 January 1995 (1995-01-10) cited in the application example D; table 1	1-7
X	EP 0 716 884 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V; SHELL INTERNATIONALE R) 19 June 1996 (1996-06-19) examples D,F	1,3-7
X	US 4 845 296 A (AHMED ET AL) 4 July 1989 (1989-07-04) cited in the application the whole document	8



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern Application No  
 PCT/US2005/010996

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004101144	A	25-11-2004	US 2004224841 A1 US 2004260103 A1 WO 2004101144 A1	11-11-2004 23-12-2004 25-11-2004
US 4766105	A	23-08-1988	AT 69977 T AU 592478 B2 AU 8053987 A BG 60854 B1 BR 8705810 A CA 1304346 C CN 87107194 A ,B CS 8806977 A2 CS 8707729 A2 DE 3774999 D1 DK 560087 A EG 18719 A EP 0266015 A1 ES 2028860 T3 FI 874786 A ,B, GR 3003662 T3 HU 47046 A2 IE 60557 B1 IL 84232 A IN 169589 A1 JP 2619660 B2 JP 63126552 A KR 9611047 B1 MA 21096 A1 MX 170627 B NO 874528 A ,B, NZ 222342 A PH 25304 A PL 268522 A1 PT 86038 A ,B RO 100109 A2 SG 126392 G SU 1831369 A3 TR 26675 A US 4820675 A US 4808738 A YU 180088 A1 YU 197887 A1 ZA 8708013 A	15-12-1991 11-01-1990 05-05-1988 31-05-1996 31-05-1988 30-06-1992 27-07-1988 12-09-1990 13-06-1990 16-01-1992 01-05-1988 30-12-1993 04-05-1988 16-07-1992 01-05-1988 16-03-1993 30-01-1989 27-07-1994 21-06-1992 16-11-1991 11-06-1997 30-05-1988 16-08-1996 01-07-1988 31-08-1993 02-05-1988 27-09-1989 30-04-1991 08-12-1988 01-11-1987 02-12-1991 19-02-1993 30-07-1993 05-07-1994 11-04-1989 28-02-1989 28-02-1990 31-12-1988 29-06-1988
US 5663385	A	02-09-1997	US 5545603 A DE 69521329 D1 DE 69521329 T2 WO 9613329 A1 EP 0789622 A1 ES 2158133 T3 JP 10507964 T	13-08-1996 19-07-2001 08-11-2001 09-05-1996 20-08-1997 01-09-2001 04-08-1998
US 5380697	A	10-01-1995	AT 164784 T AU 680299 B2 AU 7695194 A BR 9407417 A CA 2171213 A1 CN 1133571 A ,C	15-04-1998 24-07-1997 27-03-1995 12-11-1996 16-03-1995 16-10-1996

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat	Application No
PCT/us2005/010996	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5380697	A		CZ 9600729 A3	11-09-1996
			DE 69409536 D1	14-05-1998
			DE 69409536 T2	30-07-1998
			DK 717659 T3	21-12-1998
			WO 9507139 A1	16-03-1995
			EP 0717659 A1	26-06-1996
			ES 2114225 T3	16-05-1998
			FI 961030 A	06-03-1996
			JP 9502129 T	04-03-1997
			NO 960915 A	06-05-1996
			NZ 273597 A	28-10-1996
			PH 30949 A	23-12-1997
			PL 313355 A1	24-06-1996
			RU 2126296 C1	20-02-1999
			SG 81876 A1	24-07-2001
			SK 30496 A3	01-10-1996
			TR 28524 A	30-09-1996
			ZA 9406841 A	24-04-1995
EP 0716884	A	19-06-1996	DE 69520409 D1	26-04-2001
			DE 69520409 T2	06-09-2001
			EP 0716884 A2	19-06-1996
			ES 2155111 T3	01-05-2001
			JP 8224477 A	03-09-1996
US 4845296	A	04-07-1989	NONE	

## フロントページの続き

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

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ロックメイヤー, ジョン・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・３  
４０３

(72)発明者 イエイツ, ランドール・クレイトン

アメリカ合衆国、テキサス・７７４７８、シュガー・ランド、メープル・ダウンズ・レイン・１６  
３１０

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BC04B BC06A BC06B BC32A BC32B BC58A BC59A BC60A

BC60B BC64A BC64B BD03A BD07A BD08A CB07 CB08 CB70 CB71

CB77 FA02 FB14 FB19 FC08

4H039 CA63 CC40 CF10