

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4518673号
(P4518673)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(51) Int. Cl.		F I	
BO1J 37/02	(2006.01)	BO1J 37/02	IO1A
BO1J 23/66	(2006.01)	BO1J 23/66	Z
BO1J 23/68	(2006.01)	BO1J 23/68	Z
CO7D 301/10	(2006.01)	CO7D 301/10	
CO7D 303/04	(2006.01)	CO7D 303/04	

請求項の数 7 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-569913 (P2000-569913)	(73) 特許権者	590002105 シエル・インターナショナル・リサーチ・ マートスハツペイ・ペー・ヴェー オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー ・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ ーン・30
(86) (22) 出願日	平成11年9月9日(1999.9.9)	(74) 代理人	100062007 弁理士 川口 義雄
(65) 公表番号	特表2002-524246 (P2002-524246A)	(74) 代理人	100105393 弁理士 伏見 直哉
(43) 公表日	平成14年8月6日(2002.8.6)	(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(86) 国際出願番号	PCT/EP1999/006722	(74) 代理人	100113332 弁理士 一入 章夫
(87) 国際公開番号	W02000/015334		
(87) 国際公開日	平成12年3月23日(2000.3.23)		
審査請求日	平成18年8月4日(2006.8.4)		
(31) 優先権主張番号	60/100,195		
(32) 優先日	平成10年9月14日(1998.9.14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒特性の向上した触媒の調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担体の表面に存在するイオン種の濃度を低下させるよう、洗浄、イオン交換、揮発化、沈殿化、イオン封鎖又はそれらの組合せにかけられた - アルミナ含有担体を選択する段階、および

銀および任意に促進物質を前記担体に付着させる段階を含み、前記付着が溶液の測定 pH が少なくとも 12.5 である含浸溶液によって実施される、オレフィンの気相エポキシ化に適した触媒の調製方法。

【請求項 2】

前記含浸溶液の測定 pH が 12.5 から 13.7 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記測定 pH がアルキルアンモニウムヒドロキシド、水酸化金属、及びそれらの組合せから選択された塩基の含浸溶液への添加により生じることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記塩基がテトラエチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化リチウム、及び水酸化セシウムから選択されることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

硫黄、リン、ホウ素、フッ素、IA 群から VII I 群金属、希土類金属およびそれらの

10

20

組合せから選択された1種または複数の促進剤を付着させることをさらに含む請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

I A群金属がカリウム、ルビジウム、セシウム、リチウム、ナトリウム、およびそれらの組合せから選択され、I I A群金属が存在するときは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、およびそれらの組合せから選択され、V I I b群金属が存在するときは、レニウムであり、V I I I群金属が存在するときは、コバルト、鉄、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、およびそれらの組合せから選択されることを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】

請求項1から6のいずれか一項に記載の方法によって調製された触媒を使用し、少なくとも1種の酸化窒素を酸素含有ガスに添加する、オレフィンと酸素含有ガスとの触媒的エポキシ化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、触媒特性、特に初期活性、初期選択性および/または長時間に渡る活性および/または選択性性能が向上した触媒の調製方法に関するものである。

【0002】

発明の背景

触媒を製造するために、担体上に触媒反応性金属を付着させる数多くの方法が知られている。たとえば、1976年8月3日発行の米国特許第3972829号では、触媒前駆体化合物の含浸溶液および有機チオ酸またはメルカプトカルボン酸を使用して触媒反応性金属成分を担体に分配する方法が開示されている。1977年1月25日に公開された米国特許第4005049号では、酸化反応に有用な銀/遷移金属触媒の調製が教示されている。1996年8月8日に公開された国際特許WO96/23585では、銀溶液中のアルカリ金属助触媒の量を増大することによって特性の改善がもたらされることが教示されている。

いずれもエチレンのエポキシ化のための触媒に関する1980年7月15日発行の米国特許第4212772号および1991年2月19日発行の米国特許第4994587号は、それらの実施例でイソプロピルアミンなど弱塩基性の1級アミン、2級ブチルアミン、モノエタノールアミンおよびエチレンジアミンを触媒担体含浸用の銀溶液に使用することを述べている。これらの目的は銀を複合することである。

【0003】

文献ではまた、ある種の方法に対して警告を発している。1990年3月13日に発行された米国特許第4908343号では、酸化反応において触媒性能に悪影響を及ぼす銀触媒の量の一部となる、担体から浸出可能な不純物を浸出させる強酸または強塩基のような強い酸および塩基を有する銀溶液を有することに警告を発している。

1982年11月30日発行の米国特許第4361500号は、金属(類)を金属(類)のイオンまたは化合物を含んだ溶液と共に支持体に還元的に付着し、その後支持体を還元することによって少なくとも1種の金属(銀であってよい)を含む固定化触媒の調製方法であって、前記金属(類)をテトラアルキルアンモニウム化合物など少なくとも1種の4級アンモニウム化合物、水酸基である陰イオンまたは有機酸または無機酸の残基の存在下で支持体に添加し、還元が300を超えない温度で水素化によって影響を受け、焼成段階を使用しないことを特徴とする調製方法を開示している。

【0004】

驚くべきことに、金属付着および触媒の触媒特性は含浸溶液の水素イオン活量を低下させることによって非常に改善されることが発見された。

【0005】

発明の概要

10

20

30

40

50

本発明の一実施形態によれば、

- 無機担体を選択する段階、および
- 銀および任意に促進物質を前記担体に付着させる段階を含み、

この付着が、水素イオン活量を少なくとも5倍低下させた含浸溶液によって実施される、オレフィンの気相エポキシ化に適した触媒の調製方法を提供する。

【0006】

特に、含浸溶液の水素イオン活量は、塩基を添加することによって低下させる。

【0007】

この含浸溶液の水素イオン活量は、5から1000倍低下することが好ましい。水性溶媒では、これらの数値は0.5～3の数値のpH上昇に対応する。

【0008】

好ましい実施形態の説明

担体上に触媒反応性金属を付着させるために使用する含浸溶液の水素イオン活量を低下させることによって、活性、選択性および長時間に渡る活性および/または選択性性能などの触媒特性が向上した触媒がもたらされる。この方法は、含浸溶液の使用によって金属が担体に付着されるほとんどの触媒の特性を向上させるように働くと考えられる。

【0009】

触媒は通常、1種または複数の触媒反応性金属の触媒有効量を担体上に付着させて触媒前駆体を形成することによって形成される。一般に、担体は触媒反応性物質を付着または含浸させるために十分な金属または化合物(類)、複合物(類)および/または塩(類)とともに含浸させる。本明細書では、「触媒有効量」とは測定可能な触媒効果をもたらす金属量を意味する。

【0010】

含浸担体、または触媒前駆体は、触媒金属の還元もする雰囲気存在下で乾燥させる。当業界で知られている乾燥方法には、蒸気乾燥、酸素濃度を制御した雰囲気中での乾燥、還元雰囲気中での乾燥、空気乾燥、および適切な勾配温度曲線または段階温度曲線を使用した段階乾燥が含まれる。

【0011】

本発明の方法では、金属付着を水素イオン活量を低下させた含浸溶液の使用によって実施するとき、触媒特性の向上が認められる。本明細書では「水素イオン活量」とは、水素イオン選択電極の電位によって測定されるような水素イオン活量である。本明細書では、水素イオン活量が「低下した」溶液とは、変化した溶液の水素イオン活量が変化しない状態の同溶液の水素イオン活量と比較して低下しているような、塩基を添加することによって水素活性が変化した溶液のことである。溶液を変化させるために選択した塩基は、元の含浸溶液よりも低いpKbを有する塩基または化合物から選択することが可能である。特に、含浸溶液の配合を変化させない、すなわち含浸溶液中の所望する金属濃度および担体に付着した金属濃度を変化させない塩基を選択することが望ましい。有機塩基は含浸溶液の金属濃度を変化させず、その例としてはテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドおよび1,8-ビス-(ジメチルアミノ)-ナフタレンがある。含浸溶液の金属濃度の変化が関係しないならば、金属水酸化物を使用することが可能である。

【0012】

含浸溶液が少なくとも部分的に水性であるとき、水素活性変化の示度は、pHメータで測定することが可能であるが、得られた測定値は本当の水性と言う定義によるpHではないことが理解される。本明細書では「測定pH」とは、標準pHプローブを使用した非水系pH測定値を意味するものとする。最初の含浸溶液から塩基を添加した溶液への「測定pH」の変化がたとえ小さくても効果的であり、触媒特性の向上は塩基添加に伴って「測定pH」変化が増加するにつれて継続する。塩基添加が多くても触媒性能に悪影響を与えないようである。しかし、水酸化物添加が多いと製造上の難点となる含浸溶液の泥化の原因となることがわかった。塩基添加が少なすぎると、水素イオン活量には影響がない。

【0013】

10

20

30

40

50

述べてきたように、この方法は担体上に触媒反応性金属を付着または含浸するために含浸溶液を使用しており、触媒の触媒特性の少なくとも1つを改善するために有効である。本明細書では「触媒特性の向上」とは、低下した水素イオン活量を有さない同様の含浸溶液から作成された触媒と比較して、触媒の特性が向上していることを意味する。触媒特性には、触媒活性、選択性、長時間に渡る活性および/または選択性性能、制御しやすさ(暴走に対する抵抗性)、変換率および作用率が含まれる。

【0014】

付着段階の前に担体表面上に存在するイオン化種の濃度を低下させることによって、特性のさらなる向上を実現することが可能である。担体は通常、たとえば、アルミナ-、シリカ-、またはチタニアをベースとした化合物、またはアルミナ-シリカ担体などそれらの組合せなど無機物質である。一般に無機型担体上に存在するイオン化種には、ナトリウム、カリウム、アルミン酸塩、溶解性ケイ酸塩、カルシウム、マグネシウム、アルミノケイ酸塩、セシウム、リチウム、およびそれらの組合せが含まれる。望ましくないイオン化種濃度の低下が、(i)イオン化種をイオン化し、その種を除去するために効果的な手段、または(ii)イオン化種を不溶性にする手段、または(iii)イオン化種を固定させる手段のいずれかによって実現することが可能である。しかし、酸または塩基など攻撃的な溶媒の使用は、担体を溶解し、バルクから多すぎる物質を抽出し、孔に酸または塩基性部位を発生させる傾向があるので勧められない。濃度を低下させる効果的な手段には、担体の洗浄、イオン交換、揮発化、沈殿化、または不純物のイオン隔離、イオン化種を表面上で不溶性にする反応を生じさせることおよびそれらの組合せが含まれる。洗浄およびイオン交換溶液の例には、水性および/または有機溶媒をベースにした溶液が含まれ、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、酢酸アンモニウム、炭酸リチウム、酢酸バリウム、酢酸ストロンチウム、クラウンエーテル、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミドおよびそれらの混合物もまた含まれることが可能である。形成された担体は処理可能であるか、または担体の形成に使用された物質は担体を製造する前に処理することが可能である。形成された担体は処理可能であるか、または担体の形成に使用された物質は担体を製造する前に処理することが可能である。担体が形成される前に担体材料が処理されるとき、形成された担体の表面を再処理することによってさらに向上が認められることが可能である。イオン化種の除去に続いて、この担体を任意に乾燥する。除去方法が水性溶液での洗浄によるとき、乾燥することが好ましい。

【0015】

例として、この方法をエポキシ化触媒としても知られているエポキシドの気相生成に適した触媒についてさらに詳細に記載する。

【0016】

まず、担体を選択する。エポキシ化の場合、担体は一般的に、たとえば - アルミナなどアルミナをベースとした担体などの無機物質である。

【0017】

- アルミナ含有担体の場合、B.E.T.法によって測定された比表面領域が $0.03 \text{ m}^2/\text{g}$ から $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは約 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ から $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ から $3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、通常の水吸収技法によって測定された水の細孔容積が 0.1 から $0.75 \text{ ml}/\text{g}$ の量であるものが好まれる。比表面領域を判定するB.E.T.法は、Brunauer, S., Emmett, P.Y.およびTeller, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309~16 (1938)に詳述されている。

【0018】

ある種の - アルミナ含有担体が特に好ましい。これらの - アルミナ担体は比較的一定な細孔直径を有し、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ から $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ から $2 \text{ m}^2/\text{g}$ のB.E.T.比表面領域および 0.10 から $0.55 \text{ ml}/\text{g}$ の水の細孔容積を有することによってより十分に特徴づけられる。このような担体の製造者には、Norton Chemical Process Products Corporation

10

20

30

40

50

および United Catalysts, Inc. (UCI) が含まれる。

【0019】

この担体は、一般に、担体上に望ましい付着を生じさせるため十分適切な溶媒に溶解した金属化合物(類)、複合体(類)および/または塩(類)で含浸される。過剰な含浸溶液を使用する場合、含浸された担体はその後含浸溶液から分離され、付着した金属化合物は金属状態まで還元される。本発明の方法では、含浸溶液の水素イオン活量は付着または含浸方法を開始する前に低下させる。エポキシ化触媒の一般的な含浸溶液は、かなりの塩基性から始まるので、さらに水素イオン活量を低下させるために強塩基が使用される。有機塩基など、含浸溶液の配合を変化させない塩基を選択することが特に望ましいが、含浸溶液の金属濃度の変化が問題ない場合は、金属塩基を使用することが可能である。強塩基の例には、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどアルキルアンモニウム-ヒドロキシド、および水酸化リチウムおよび水酸化セシウムなど水酸化金属が含まれる。組み合わせた塩基もまた使用することが可能である。所望する含浸溶液配合物および金属付加を維持するために、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなど有機塩基が好ましい。これらの塩基添加の望ましい濃度は、含浸系は水性ではないので「測定pH」は本当のpHではないことが理解されるが、一般に約0.5から約3の範囲の「測定pH」変化を引き起こす。

10

【0020】

過剰の含浸溶液を使用する場合、その含浸担体は付着金属化合物が還元される前に、続いて溶液から分離される。このような成分を含まない触媒と比較したとき触媒の1つまたは複数の触媒特性の向上をもたらすために有効に作用する成分である促進剤もまた、触媒反応性金属の付着前後または同時に担体に付着されることが可能である。

20

【0021】

前記のイオン化種濃度を低下させる段階を使用する場合、担体表面に存在するイオン化種の濃度は、付着または含浸段階の前に低下させる。たとえば、 γ -アルミナ担体上に存在するイオン化種には一般に、ナトリウム、カリウム、アルミン酸塩、可溶性ケイ酸塩、カルシウム、マグネシウム、アルミノケイ酸塩、およびそれらの組合せが含まれる。ケイ酸塩、およびある種のその他の陰イオンは特に望ましくないエポキシ化触媒のイオン化種であることが発見された。ケイ酸塩の溶解速度は誘導結合高周波プラズマ(ICP)技法によって測定可能で、表面上のシリコン種の量はX線光電子分光法(XPS)によって測定可能である。しかし、ケイ酸塩が溶解するのと同様の溶液にナトリウムが溶解するので、ナトリウムの溶解率はイオン種除去の簡便な確認方法となる。他の測定技法には、処理溶液の電気伝導率を測定する方法がある。

30

【0022】

所望しないイオン化種の濃度は、イオン化種をイオンにしてこの種を除去したり、またはイオン化種を不溶性にしたり、またはイオン化種を固定させたりするために有効な任意の手段によって低下させることができる。表面上の所望しないイオン化種の濃度を低下させるのに有効な手段には、洗浄、イオン交換、揮発化、沈殿化、イオン封鎖、不純物制御およびそれらの組合せが含まれる。アルミナをベースとした担体の洗浄は、洗浄またはイオン交換によって効率的かつ経済的に実現することができる。存在する所望しないイオン化種、特に陰イオン性イオン化種、特にイオン化ケイ酸塩の濃度を減少させることのできる任意の溶液を使用することが可能である。その後担体は任意に乾燥させるが、除去方法が洗浄によるときは、乾燥することが勧められる。

40

【0023】

担体上に所望する付着を生じさせるために十分適切な溶媒に溶解した金属イオンまたは化合物(類)、複合体(類)および/または塩(類)で担体を含浸する。銀が付着物質のとき、一般的な付着は全触媒の重量に基づいて、銀が1から40wt%、好ましくは1から30wt%である。含浸された担体は、続いて溶液から分離され、付着した金属(類)化合物は金属銀に還元される。

【0024】

50

1種または複数の促進剤を金属の付着前後または同時に付着させることが可能である。エポキシ化触媒用の促進剤は一般に、硫黄、リン、ホウ素、フッ素、I A群からV I I I群の金属、希土類金属、およびそれらの組合せから選択される。促進剤物質は一般に、適切な溶媒に溶解した促進剤の化合物(類)および/または塩(類)である。

【0025】

オレフィンエポキシ化酸化触媒のためには、I A群金属は一般にカリウム、ルビジウム、セシウム、リチウム、ナトリウム、およびそれらの組合せから選択され、カリウムおよび/またはセシウムおよび/またはルビジウムが好ましい。セシウムおよびカリウム、セシウムおよびルビジウム、またはセシウムおよびリチウムなど、セシウムと少なくとも1種の追加的なI A群金属との組合せが一層好ましい。I I A群金属は一般にマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、およびそれらの組合せから選択され、V I I I群遷移金属は一般にコバルト、鉄、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、およびそれらの組合せから選択され、希土類金属は一般に、ランタン、セリウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、およびそれらの混合物から選択される。その他の促進剤の非限定的例には、過レニウム酸塩、硫酸塩、モリブデン酸塩、タンゲステン酸塩、クロム酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、硫酸陰イオン、フッ素陰イオン、I I I B群からV I B群のオキシアニオン、I I I群からV I I B群から選択された元素のオキシアニオン、ハロゲン化物の陰イオンアルカリ金属塩、およびI I I A群からV I I A群およびI I I B群からV I I B群から選択されたオキシアニオンが含まれる。I A群金属促進剤の量は一般に、全触媒重量から金属として表すと10 ppmから1500 ppmの範囲であり、V I I b群金属は全触媒重量から金属として表すと3600 ppm未満である。

10

20

【0026】

本発明のその他の実施形態は、記載した通りの方法によって作成された触媒を提供する。

【0027】

記載した通りに得られたエポキシ化触媒は、エポキシド、特にエチレンオキシドの気相生成のために使用される。一般的なエポキシ化方法には、反応物への触媒の添加が含まれる。変換される供給原料、一般にエチレン、酸素、二酸化炭素、窒素および塩化エチルの混合物を高温高压で触媒床に通過させる。触媒は供給原料をエチレンオキシドを含む排出流生成物に変換させる。酸化窒素(NO_x)もまた、触媒変換性能を高めるために供給原料に添加することが可能である。

30

【0028】

以下の実施例は本発明を例示するものである。

【0029】

実施例

担体

表Iは実施例に使用した担体を示す表である。

【0030】

【表1】

表 I

担体	A	B
B.E.T.表面積 (m ² /g) ^(a)	0.84	0.97
水吸収率 (%)	39.7	46.2
破碎力 (kg) ^(b)	6.53	8.07
総細孔容積 (ml/g) ^(c)	0.408	0.460
細孔直径中央値 (ミクロン) ^(c)	1.8	2.7
SiO ₂ (%w)	0.5	0.8
ハルク酸-溶脱 Na (ppmw)	438	752
ハルク酸-溶脱 K (ppmw)	85	438
ハルク酸-溶脱 Ca (ppmw)	207	508
ハルク酸-溶脱 Al (ppmw)	744	1553
ハルク酸-溶脱 SiO ₂ (ppmw)	808	1879
アルファ-アルミナ (%w)	残	残

^a Brunauer、Emmett および Teller、loc.cit.の方法。

^b 平面破碎力、単一ペレット

^c Micromeritics Autopore9200 または 9210 (接触角 130°、Hg の表面張力 0.473N/m) を使用して水銀侵入 3.8×10^8 Pa によって測定。

【 0 0 3 1 】

実施例 1 a、3、4、5、6、7、9 a、10、11 a、13 の担体洗浄手順

担体洗浄は、担体 100 グラムを沸騰した脱イオン水 300 グラムに 15 分間浸漬して実施した。その後この担体を取り出し、新たな沸騰水 300 グラムにさらに 15 分間入れた。この手順をもう 1 回繰り返す、全部で 3 回の浸漬を行い、その時点で担体を水から分離し、よく換気したオープンで 150 で 18 時間乾燥した。次いで乾燥した担体を以下の実施例に概略した手順による触媒調製用に使用した。

【 0 0 3 2 】

含浸溶液

銀 - アミン - 稼酸塩保存溶液は以下の手順で調製した。

【 0 0 3 3 】

試薬等級水酸化ナトリウム 415 g を脱イオン水 2340 ml に溶解し、温度を 50 に調節した。

【 0 0 3 4 】

高純度「Spectropure」硝酸銀 1699 g を脱イオン水 2100 ml に溶解し、温度を 50 に調節した。

【 0 0 3 5 】

水酸化ナトリウム溶液を攪拌しながら、溶液温度を 50 に維持してゆっくり硝酸銀溶液に添加した。この混合液を 15 分間攪拌して、次いで温度を 40 に下げた。

【 0 0 3 6 】

水を混合段階で生じた沈殿から除去し、ナトリウムおよび硝酸イオンを含んだ水の伝導率を測定した。除去した量に等しい量の新鮮な脱イオン水を銀溶液に添加した。この溶液を 40 で 15 分間攪拌した。除去した水の伝導度が $90 \mu\text{mho}/\text{cm}$ 未満になるまでこ

の方法を繰り返した。次いで新鮮な脱イオン水 1500 ml を添加した。

【0037】

高純度の稼酸二水合物 630 g を増加分約 100 g に添加した。温度は 40 に維持し、pH は 7.8 を上回るように維持した。

【0038】

水を混合物から除去すると、高濃度の銀含有スラリーが残留した。この稼酸銀スラリーを 30 まで冷却した。

【0039】

温度が 30 以上にならないよう維持しながら、92% w エチレンジアミン（脱イオン水 8%）699 g を添加した。得られた溶液は銀を約 27 ~ 33% w 含んでいた。

10

【0040】

十分な 45% w 水性 CsOH および水をこの溶液に添加して、銀 14.5% w および所望するセシウム添加を有する最終的触媒を得た（実施例参照）。

【0041】

pH 測定手順

銀溶液の pH 測定は、Metrohm モデル 744 pH メータを使用し、モデル 6.0220.100 コンビネーション電極および温度補償用 Pt 100 モデル 6.1110.100 抵抗温度計を使用して行った。このメータは、各使用前に市販の緩衝液でキャリブレーションした。一般的な測定では、触媒含浸に使用する添加銀溶液 50 ml を、プラスチックシリンジに直列に設置した 2 ミクロンフィルタに通して 100 ml のガラスビーカーに濾過した。pH プロブを磁石で攪拌している溶液に沈め、3 分後に得られた示度を平衡 pH として記録した。このプロブを各測定毎に脱イオン水で洗浄して、キャリブレーションを確認した。電極膜に AgCl 固形物の蓄積がおこらないように特に注意を払った。このような蓄積は、製造者の推奨通りに、プロブを水酸化アンモニウム溶液に浸漬することによって除去した。

20

【0042】

実施例 1 a（比較 - Base Case 担体 A、洗浄）

触媒前駆体は、まず担体を担体洗浄することによって担体 A から調製した。洗浄後、洗浄した担体 A 約 30 グラムを 3.33 kPa 真空下に周囲温度で 1 分間置いた。次いで含浸溶液約 50 グラムを導入して担体を浸漬させ、真空を 3.33 kPa でさらに 3 分間維持した。セシウムの充填量は 450 ppm / 最終触媒グラムだった。その後真空を緩め、過剰な含浸溶液を触媒前駆体から 500 rpm で 2 分間の遠心分離によって除去した。次いで触媒前駆体を 240 で 4 分間、空気流 11.3 m³ / hr 中で振盪しながら乾燥した。

30

【0043】

実施例 2 a（比較 - Base Case 担体 A、非洗浄）

担体 A は実施例 1 a で記載したように含浸したが、担体を担体洗浄しなかった。セシウムの充填量は 400 ppm / 最終触媒グラムだった。

【0044】

実施例 3

実施例 1 a で記載したように担体 A を担体洗浄して含浸した。セシウムの充填量は 500 ppm / 最終触媒グラムだった。さらに、水性テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAH) を充填量 117.8 ミクロモル OH⁻ / ml Ag 溶液で保存含浸溶液に添加し、水素イオン活量を「測定 pH」13.7 まで低下させた。

40

【0045】

実施例 4

触媒は、実施例 1 a と同様の方法で調製した。セシウムの充填量は 720 ppm / 最終触媒グラムだった。さらに、TEAH を水に溶解して充填量 117.8 ミクロモル OH⁻ / ml Ag で保存溶液に添加し、水素活性を「測定 pH」13.2 に低下させ、NH₄ReO₄ を水に溶解し、保存溶液に添加して最終触媒 1.5 ミクロモル Re / グラムを得た

50

。

【0046】

実施例5

担体A500gを担体洗浄した後、沸騰した5%w水性TEAH1500mlに15分間浸漬した。次いでこの担体を溶液から分離して、担体洗浄手順に従って沸騰水で繰り返し洗浄した。次いで実施例2aに記載した手順によって、「測定pH」13.6でこの担体を使用して触媒を調製した。セシウムの充填量は400ppm/最終触媒グラムだった。

。

【0047】

実施例6

実施例1aに記載したように担体Aを担体洗浄して含浸した。セシウムの充填量は430ppm/最終触媒グラムだった。さらに、LiNO₃およびLiOHを保存含浸溶液に添加し、水素イオン活量を「測定pH」12.5まで低下させた。

10

【0048】

実施例7

実施例1aに記載したように担体A触媒を担体洗浄して含浸した。セシウムの充填量は450ppm/最終触媒グラムだった。さらに、LiOHを水に溶解し、保存含浸溶液に添加して水素イオン活量を「測定pH」13.2まで低下させた。

【0049】

実施例8a(比較)

実施例7に記載したように担体A触媒を含浸した。しかし、担体は担体洗浄しなかった。セシウムの充填量は400ppm/最終触媒グラムだった。

20

【0050】

実施例9a(比較)

銀溶液を実施例7に記載したように調製した。この溶液の「測定pH」は13.2だった。「測定pH」が12.0になるまでCO₂をゆっくり溶液に泡立てた。この溶液を使用して実施例1に記載したように触媒を調製した。

【0051】

実施例10

触媒を実施例1aと同様の方法で調製した。セシウムの充填量は650ppm/最終触媒グラムだった。さらに、LiOHを水に溶解して、保存含浸溶液に添加し、水素イオン活量を「測定pH」13.2まで下げ、NH₄ReO₄を水に溶解して保存含浸溶液に添加し、1.5マイクロモルRe/最終触媒グラムを得た。

30

【0052】

実施例11a(比較 - Base Case 担体B、洗浄)

実施例1aに記載したように触媒を調製するために担体Bを使用した。セシウムの充填量は450ppm/触媒グラムだった。

【0053】

実施例12a(比較 - Base Case 担体B、非洗浄)

実施例1aに記載したように担体Bを含浸したが、担体は担体洗浄を行わなかった。セシウムの充填量は500ppm/最終触媒グラムだった。

40

【0054】

実施例13

実施例1aに記載したように触媒を調製するために担体Bを使用した。セシウムの充填量は550ppm/最終触媒グラムだった。さらに、LiOHを水に溶解して、保存含浸溶液に添加し、水素イオン活量を「測定pH」が13.2になるまで低下させた。

【0055】

実施例14a(比較)

実施例13に記載したように触媒を調製したが、担体は担体洗浄を行わなかった。セシウムの充填量は500ppm/最終触媒グラムだった。

50

【 0 0 5 6 】

実施例 1 a ~ 1 4 a の触媒を使用して、エチレンおよび酸素からエチレンオキシドを生成した。破碎触媒 3 から 5 グラムを内径 6 . 3 5 m m のステンレススチール U 型管に添加した。この U 管を熔融金属浴（熱媒体）に浸漬し、端をガス流系に接続した。使用した触媒の重量および投入ガス流速は、ガスの時間当たりの空間速度が 1 時間あたり触媒 1 m l に対してガス 6 8 0 0 m l を実現するように調節した。投入ガス圧は 1 4 5 0 0 k P a だった。

【 0 0 5 7 】

（ 1 回通過操作で ）（ 始動を含めて ）全試験実施の間に触媒床を通過したガス混合物は、エチレン 2 5 %、酸素 7 . 0 %、二酸化炭素 5 %、窒素 6 3 %、および塩化エチル 2 . 0 から 6 . 0 p p m v から成っている。

10

【 0 0 5 8 】

最初の反応物（熱媒体）温度は 1 8 0 だった。この温度は時間あたり 1 0 の割合で 1 8 0 から 2 2 5 に上昇させ、次いで排出ガス流中の一定エチレンオキシド濃度が 1 . 5 % v を実現するように調節した。触媒が全体で少なくとも 1 ~ 2 日間流れにあるとき、通常この変換濃度での性能データが得られる。供給ガス組成、ガス流速、および供給および生成ガス組成物の判定に使用された分析機器のキャリブレーションの僅かな違いによって、所与の触媒で測定された選択性および活性は毎試験操作ごとに僅かに変化する可能性がある。

【 0 0 5 9 】

エチレンオキシド 1 . 5 % での選択性についての最初の性能値を測定し、表 I I に報告した。

20

【 0 0 6 0 】

【表 2】

表 I I. 触媒の性能特性

実施例	担体	予備含浸条件	塩基添加	含浸溶液 「測定 pH」	選択性 (%)	温度 (°C)
1a	A	水で洗浄	なし	11.2	82.7	229
2a	A	洗浄せず	なし	11.2	81.3	237
3	A	水で洗浄	TEAH	13.7	82.7	225
4	A	水で洗浄	TEAH	13.2	89.4	245
5	A	TEAH洗浄+水で 洗浄	TEAH	13.6	82.7	222
6	A	水で洗浄	LiNO ₃ + LiOH	12.5	82.7	225
7	A	水で洗浄	LiOH	13.2	82.7	227
8a	A	洗浄せず	LiOH	13.2	82.0	227
9a	A	水で洗浄	LiOH+CO ₂	12.0	82.8	231
10	A	水で洗浄	LiOH	13.2	86.2	234
11a	B	水で洗浄	なし	11.2	82.5	226
12a	B	洗浄せず	なし	11.2	82.0	232
13	B	水で洗浄	LiOH	13.2	82.9	226
14a	B	洗浄せず	LiOH	13.2	83.3	230

【 0 0 6 1 】

付着溶液の水素イオン活量を低下させたとき、触媒特性の顕著な向上が認められることが理解できる。この効果は、2種の異なる担体が含浸溶液の「測定 pH」の増加によって向上を示した実施例で例示されたように、ある種の担体に対して特異的なものではない。このことはまた、担体 A を強塩基溶液で抽出した実施例 5 のように大幅に変更した担体についても当てはまる。さらに実施例 9 a で認められたように、この溶液がより酸性の pH へ「押しもどされる」とき、この逆が本当となるようである。これらの実施例では、(水素イオン活量を増加させることにより)より酸性の pH が得られた触媒に対して性能に有害であることが示されているが、系の pH を復活させるとこの損失は取り戻すことができる。触媒金属を担体に付着させる前に担体を洗浄するとき、さらに向上が認められる。レニウムなど選択性促進不純物を含浸溶液に添加した実施例 4 および 10 に最も良く例示されたように、pH 効果の現象が特定の触媒配合に限定されるものではないこともまた明らかである。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100117053

弁理士 相馬 貴昌

(72)発明者 ロックマイヤー, 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

審査官 磯部 香

(56)参考文献 米国特許第04994587(US, A)
特開昭54-015491(JP, A)
国際公開第96/023585(WO, A1)
特開平08-224477(JP, A)
国際公開第97/013579(WO, A1)
特表平09-500571(JP, A)
国際公開第98/000413(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 37/02

B01J 23/66

B01J 23/68

C07D 301/10

C07D 303/04

C07B 61/00

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)