

(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2007-519521

(P2007-519521A)

(43) 公表日 平成19年7月19日(2007.7.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 23/44 (2006.01)	BO1J 23/44	Z 4CO48
CO7D 301/12 (2006.01)	CO7D 301/12	4G169
CO7D 303/02 (2006.01)	CO7D 303/02	4HO39
BO1J 37/00 (2006.01)	BO1J 37/00	F
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00	300

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2006-551073 (P2006-551073)
 (86) (22) 出願日 平成16年12月13日 (2004.12.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成18年7月27日 (2006.7.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/041808
 (87) 国際公開番号 W02005/075443
 (87) 国際公開日 平成17年8月18日 (2005.8.18)
 (31) 優先権主張番号 10/769,359
 (32) 優先日 平成16年1月30日 (2004.1.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505341095
 ライオンデル ケミカル テクノロジー、
 エル. ピー.
 LYONDELL CHEMICAL T
 ECHNOLOGY, L. P.
 アメリカ合衆国 19807 デラウェア
 州 グリーンヴィル スウィート 238
 ケネット パイク 4001 トゥー
 グリーンヴィル クロッシング (番地な
 し)
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 宮崎 昭夫
 (74) 代理人 100106138
 弁理士 石橋 政幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の製造

(57) 【要約】

オキシラン化合物の製造用に適するTS-1触媒が、慣用法で生成したTS-1を粉砕などのサイズ減少処理にかけてTS-1の容積加重平均粒子サイズを直径が10ミクロン未満に減少させ、次いでサイズが縮小したTS-1を噴霧乾燥させることによって製造される。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

オキシラン化合物の製造用に好適な T S - 1 触媒粒子の製造方法において、T S - 1 粒子の容積加重平均直径を 10 ミクロン未満に減少させ、この減少 T S - 1 粒子の水性懸濁液を噴霧乾燥させる改良を特徴とする、前記 T S - 1 触媒粒子の製造方法。

【請求項 2】

触媒が請求項 1 記載の方法によって製造されることを特徴とする、オレフィンを触媒反応により過酸化水素とエポキシ化することを含む、オキシラン化合物の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 記載の方法によって製造した T S - 1 上に担持された貴金属を含む触媒の存在下のエポキシ化条件においてオレフィン、水素および酸素を反応させることを含む、オキシラン化合物の製造方法。 10

【請求項 4】

触媒粒子がさらにバインダーも含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記オレフィンがプロピレンである、請求項 2 記載の方法。

【請求項 6】

前記オレフィンがプロピレンである、請求項 3 記載の方法。

【請求項 7】

前記貴金属がパラジウムである、請求項 3 記載の方法。 20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は触媒の製造に関し、特に、場合によりバインダーと共に、T S - 1 を噴霧乾燥することに関し、その特別な改良点は、噴霧乾燥に先立って噴霧乾燥器供給物中の固体粒子の容積加重粒子中央値を 10 ミクロン未満、好ましくは 5 ミクロン未満に減少させることにある。

【背景技術】**【0002】**

酸化プロピレン製造などのある一定の化学的方法において、使用される重要な触媒は T S - 1、すなわちチタンシリカライトである。たとえば米国特許 U S P 6, 441, 204 B 1、U S P 6, 498, 259 B 1、U S P 6, 555, 493 B 2などを参照されたい。 30

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

T S - 1 を乾燥前に 200 ミクロンより下のサイズに最初に粉砕する工程を含む T S - 1 を噴霧乾燥する方法が従来技術、たとえば米国特許 4, 824, 976、6, 551, 546 B 1 に教示されているけれども、今では T S - 1 を噴霧乾燥前に従来の上限の 200 ミクロンより非常に小さい粒子径へのサイズ縮小が酸化プロピレン製造に使用するのに著しく改良された触媒をもたらすことがわかった。 40

【課題を解決するための手段】**【0004】**

本発明にしたがって、在来法で製造した T S - 1 結晶と、任意に付随するバインダーは噴霧乾燥を行う前に容積加重で 10 ミクロン未満、好ましくは 5 ミクロン未満の中央値になるまでに固体粒子をサイズ縮小させるサイズ減少工程にかけられる。

（詳細な説明）

本発明の実施に使用されるチタンシリカライトは周知の方法によって製造される。チタンシリカライト製造の包括的な記述は米国特許 U S P 4, 833, 260 に示されている。

【0005】

そのように製造された粒状のTS-1は過酸化水素とオレフィンを反応させてオキシラン生成物を生成させる触媒として有用である。さらに、TS-1はパラジウムなどの貴金属を含浸させることができ、含浸した生成物は酸素、水素およびオレフィンの反応を触媒作用してオキシラン製品を生成させるのに使用できる。たとえば、日本特許公開番号4-352771、米国特許USP6,281,369、USP6,005,123、USP6,008,388などを参照されたい。

【0006】

TS-1すなわちチタンシリカライト触媒は、一般にオキシラン製品を生成させる実際反応中、適当な液体中で固体触媒粒子のスラリーすなわち懸濁液として使用される。TS-1と協同するシリカやアルミナなどのバインダーを供給して触媒粒子の物理特性を改善することが往々にして有利となる。

10

【0007】

噴霧乾燥技術はTS-1触媒粒子を製造するため従来方法で用いられている。上記に関連している米国特許USP4,824,976およびUSP6,551,546を参照されたい。

【0008】

噴霧乾燥前に普通に製造されそしてまたバインダーと混合されているTS-1は、容積加重粒子径中央値が10~15ミクロンまたはそれよりかなり大きい硬い塊を相当程度含んでいることがわかった。さらにそのような比較的大きな塊は、そのような塊を含有するTS-1の噴霧乾燥で得られる触媒生成物に著しく非同質性を与え、機械的強度を弱める原因になることがわかった。

20

【0009】

本発明にしたがって、TS-1自身またはバインダーとの混合物で噴霧乾燥に先立って先ず容積加重粒子径中央値を10ミクロン未満、好ましくは5ミクロン未満に減少させる粉碎などのサイズ減少工程にかけられる。次いでサイズが減少された材料をオレフィンをオキシラン誘導体に転化させるための触媒としてすぐれた効用を有する均一な粉体製品を形成させるために噴霧乾燥する。

【0010】

本発明にしたがって実施される噴霧乾燥以前のサイズ減少は、ボールミル粉碎、ジェットミル粉碎またはサイズ減少のための従来公知のすべての方法またはそれらの組合せを含むことができる。このサイズ減少操作は既知の気体式技術にしたがって水を添加しないで行われる。

30

【0011】

大事なことは、TS-1またはTS-1とバインダー混合物の容積加重粒子径中央値を噴霧乾燥前に10ミクロン未満、好ましくは5ミクロン未満に減少させることである。

【0012】

サイズを減少されたTS-1は、水性媒体中に分散され、既知の技法にしたがって噴霧乾燥される。後続のエポキシ化反応に使用するため、約30~40ミクロンの容積加重粒子径中央値を有する製品を製造するのに適当な条件下で噴霧乾燥を行うことが一般に有利である。所望の製品を製造するため調節できる噴霧乾燥の変数には供給スラリーの液滴サイズ、乾燥器への供給速度ならびに乾燥用空気温度および蒸発速度がある。

40

【0013】

発明者らは、供給速度が速ければ速い程液滴が大きく、かつ、得られる粒子が大きいことを実験的に見出した。これは高い供給速度でディスク上を回転するスラリー層を濃縮することで起り、噴霧化工程中で薄膜や液滴を濃縮する。また、供給速度が速ければ速い程、粒子間および液滴間、ならびに液滴/粒子の衝突割合が大きい；乾燥器中の液滴および粒子の密度は供給速度とともに上昇し、粒子間衝突がおそらくおき易くなる。発明者らはより大きな粒子はサイズだけの効用で本来的に弱くなり、表面積/容積比が小さいと乾燥中の粒子が表面の孔を吹く水蒸気の流出発散によって膨むことを見出した。これは形の悪

50

いことと弱い粒子の原因となる。これらの考察により概略6インチ直径の噴霧化用回転盤に対してはスラリー供給速度が0.15~0.20ガロン/分に制限される。0.8ガロン/分までの高い供給速度が用いられたが、この場合粒子の形はひどく悪く、かつ、強度が非常に劣化した。

【0014】

良好な製品はたとえば700~800°Fの空気供給温度で作られている。総体的に、供給空気温度が高い程、乾燥器中の水蒸発領域が熱く蒸発速度が速い。しかしながら蒸発が速過ぎる場合は粒子が水蒸気の圧力によって内部応力を受けて亀裂が生じ、粒子の側面に孔が吹き通されるかあるいは粒子の本体が分解してポップコーンのような碎片となる。したがって850°F以下、好ましくは800°Fまたはより良好には700°Fの空気供給温度が必要とされる。

10

【0015】

ここに使用されるTS-1は、たとえば米国特許USP4,833,260に記載されているように慣用方式で形成される。本発明にしたがって、随意にシリカなどのバインダーと混合物であるTS-1は、容積加重粒子径中央値を10ミクロン未満、好ましくは5ミクロン未満に減少させる粉碎などのサイズ縮小手段にかけられ、そのあとサイズが減少された粒子を噴霧乾燥させて、たとえば酸化プロピレンなどのオキシラン製造用触媒として有用な製品を形成させる。

【0016】

本発明の例証として次の実施例が提供される。

20

実施例1

40重量%の水酸化テトラプロピルアンモニウム(TPAOH)水溶液400gを水で25重量%に希釈し、氷浴中で冷却した。冷却攪拌したテトラエチルオルトシリケート(TEOS)364gに冷却したテトラエチルオルトチタネート(TEOT)8gを混合を続けながら徐々に加えた。25重量%のTPAOH溶液をTEOS/TEOT混合物にゆっくり加え、得られた混合物を室温に戻す。次いでこの混合物を金属のオートクレーブに入れ、温度を170°Cまでゆっくり上げてTS-1の結晶を生成させながら170°Cに3日間保持した。得られたスラリーをオートクレーブから回収し、TS-1結晶を濾過により分離して水で洗浄した。TS-1結晶を110°Cで乾燥し、550°Cで焼した。

【0017】

か焼したTS-1は20ミクロンをかなり超す容積加重粒子径中央値を有し、通常、容積加重粒子は100ミクロンをかなり超す粒子径を有する。随意にバインダーと混合された乾燥TS-1粒子は、必要に応じて固体リサイクルと一緒に、容積加重平均粒子径が5ミクロン未満に減少するまで空気媒体によって狭いプレート間隔を有するセラミックジェットミルを通過する。これはMalvern(モルバン)粒子径分析計または同等物あるいは走査電子顕微鏡を使用してチェックされる。

30

【0018】

攪拌機を有するタンク(水槽)中に80ポンドの水、か焼してジェットミルにかけた16ポンドのTS-1、および4ポンドの無定形シリカ(このものは高純度で平均粒子径が5nm(ナノメータ)のコロイドシリカである)を混合する。得られたスラリーは、可変速ポンプおよび移動ラインを通過して8フィート直径のNiro Atomizer Corporationの噴霧乾燥器にステンレス鋼翼噴霧盤によって連続的に供給される。噴霧乾燥器は上部の円筒部およびこの円筒部と隣接する下部の円錐部からなる。天然ガス(メタン)燃焼によって800°F(427°C)に予熱された空気が噴霧乾燥器頂部に供給される。噴霧乾燥された粒子は回転星型排出弁を通過して乾燥器の円錐部基部の容器に集められ、この容器の口は回転式排出弁の底部フランジに留められている。消費された加熱空気は乾燥器の円錐部側面から出て行き、水洗浄器、バッグフィルターおよびバッグハウス(bag house)を通して空気の流れを維持する第2のファンによって大気中に排出する。噴霧乾燥された製品は容積加重で40ミクロンの粒子径中央値および数量加重で25ミクロンの粒子径中央値を有する。直径が10ミクロン未満の製品はほとんどない

40

50

かまたは全然ない。この粒子は僅かの部分が小さなくぼみまたはへこみ穴を有する多孔性の球である。形態上裂け目や他の欠陥は走査電子顕微鏡で測定してまれである。噴霧乾燥したTS-1の理論的組成は、完全乾燥後、80重量%TS-1と20重量%無定形シリカである。

【0019】

次に酸化プロピレン製造用触媒を形成させるため噴霧乾燥した材料にPdを加える。噴霧乾燥されたTS-1組成物は110 で乾燥され、酸素含有雰囲気中550 でか焼される。乾燥してか焼した噴霧乾燥TS-1組成物の70gを、脱イオン水250g中にパラジウムテトラミンジクロライドモノハイドレート(palladium tetramine dichloride monohydrate)の0.259gを含む溶液と最小限の機械的攪拌を使用して混合する。この混合物を30 に加熱し、16時間浸漬してPdイオン交換を行う。次いで公称10ミクロンフィルターを使用して液から固体を分離するためこの混合物を濾過する。濾過した固体を脱イオン水で3回洗浄し、オープン中、減圧下50 で乾燥後110 に加熱して2時間保持する。乾燥した製品を2 /分の割合で300 まで温度を上げ、300 に4時間保持してか焼する。得られた固体を冷却し、窒素ガスでフラッシュする。この触媒を50 で4時間、窒素中4%の水素ガスと接触させて還元する。装置を窒素で流して水素を除去する。理論的なPd量は0.149重量%であり、仕上げ触媒の実験的Pd量は0.10重量%である。

10

【0020】

噴霧乾燥に先行する粒子サイズの減少結果として、噴霧乾燥後のTS-1の活性が大いに増加する。さらに、噴霧乾燥した触媒のエポキシ化活性は予想したよりも高い。酸化プロピレンの容積-比生産率が増加し、これにより装置のコストに関係のある生産率が増加する。

20

【0021】

このようにして製造された触媒が既知の方法にしたがって酸化プロピレンの製造を触媒作用させるのに使用される。実例として、上述したその場で仕上がった触媒の10重量%を含む懸濁液が形成される。モル比で約2対1対1.3の水素、酸素およびプロピレンがこの懸濁液に供給され、約65、850psig(ポンド/インチ²、ゲージ)の圧力で反応させて酸化プロピレンを生成させる。反応混合物は既知の方法にしたがって製品酸化プロピレンを回収するため使われる。

30

【0022】

上述の実験方法は、TS-1製造に際してTi化合物の量を変えることによってTiの割合を変化させること；使用するTPAOHの相対量を変化させること；既にか焼した場合は噴霧乾燥の前にTS-1にPdを適用する(含浸させる)こと；噴霧乾燥製品とともに残った水酸化テトラプロピルアンモニウム鑄型を有するTS-1を噴霧乾燥させ、その後鑄型を除去するためか焼すること；無定形アルミナや無定形アルミナとシリカの混合物などの他のバインダーを使用すること；パラジウムの後に加えることができる金などの追加触媒成分を使用すること；硝酸亜鉛や酸化亜鉛などの他の物質をTS-1と一緒に噴霧乾燥することができ、その場合か焼が亜鉛を酸化亜鉛に変化させること；などを含む幾多の方法で変えることができる。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2004/041808
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D301/06 B01J23/00		
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) IPC 7 C07D B01J		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 106 803 A (HASENZ AHL ET AL) 22 August 2000 (2000-08-22) examples 3,5	1-7
A	US 4 824 976 A (CLERICI ET AL) 25 April 1989 (1989-04-25) cited in the application example 1	1-7
A	US 6 551 546 B1 (GROSCH GEORG HEINRICH ET AL) 22 April 2003 (2003-04-22) cited in the application examples 4,5	1-7
<input 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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 June 2005		Date of mailing of the international search report 20/06/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bakboord, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int
ernational Application No
PCT/US2004/041808

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6106803	A	22-08-2000	DE 19731627 A1	28-01-1999
			BR 9802594 A	12-12-2000
			DE 59810974 D1	22-04-2004
			EP 1382391 A1	21-01-2004
			EP 0893158 A1	27-01-1999
			ES 2218730 T3	16-11-2004
			TW 513384 B	11-12-2002
			ZA 9806547 A	03-02-1999
US 4824976	A	25-04-1989	IT 1190605 B	16-02-1988
			IT 1190606 B	16-02-1988
			AT 78475 T	15-08-1992
			DE 3780476 D1	27-08-1992
			DE 3780476 T2	17-12-1992
			EP 0230949 A2	05-08-1987
			ES 2033693 T3	01-04-1993
			GR 3005253 T3	24-05-1993
			JP 2118264 C	06-12-1996
			JP 8016105 B	21-02-1996
			JP 62185081 A	13-08-1987
			US 4937216 A	26-06-1990
			US 6551546	B1
DE 19859561 A1	29-06-2000			
AU 3333699 A	01-11-1999			
CA 2327765 A1	21-10-1999			
CN 1305395 A ,C	25-07-2001			
CN 1533837 A	06-10-2004			
WO 9952626 A1	21-10-1999			
EP 1481728 A1	01-12-2004			
EP 1071506 A1	31-01-2001			
ID 26018 A	16-11-2000			
JP 2002511335 T	16-04-2002			
ZA 200005466 A	20-11-2001			

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, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100127454

弁理士 緒方 雅昭

(72)発明者 オニムス、 ウィルソン エイチ .

アメリカ合衆国 1 9 0 4 3 ペンシルベニア州 ホルムズ メイプル アヴェニュー 1 5 4

(72)発明者 クッカー、 バーナード

アメリカ合衆国 1 9 3 5 5 ペンシルベニア州 マルヴァーン クルップ ロード 1 0 8

(72)発明者 モーラレイス、 エドリック

アメリカ合衆国 1 9 3 8 2 ペンシルベニア州 ウエスト チェスター ヴァリ ドライヴ 1 6 2 5

Fターム(参考) 4C048 AA01 BB02 BC01 CC01 UU03 XX05

4G169 AA01 AA03 AA08 BA02A BA02B BA04A BA04B BA20A BA20B BC32A

BC33A BC69A BC72B CB07 CB73 DA08 EA02X EA02Y EB18X EB18Y

FA01 FB05 FB06 FB08 FB15 FB30 FB31 FB44 FB57 FC05

FC10

4H039 CA63 CC40 CF10