

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5581058号
(P5581058)

(45) 発行日 平成26年8月27日(2014.8.27)

(24) 登録日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(51) Int. Cl. F I
B O 1 J 23/68 (2006.01) B O 1 J 23/68 Z
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-548948 (P2009-548948)	(73) 特許権者	000004628 株式会社日本触媒
(86) (22) 出願日	平成21年1月8日 (2009.1.8)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/050146	(74) 代理人	110000671 八田国際特許業務法人
(87) 国際公開番号	W02009/088040	(72) 発明者	橋本 高明 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内
(87) 国際公開日	平成21年7月16日 (2009.7.16)	(72) 発明者	島 昌秀 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内
審査請求日	平成23年10月31日 (2011.10.31)	(72) 発明者	仙頭 準 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願2008-4807 (P2008-4807)		
(32) 優先日	平成20年1月11日 (2008.1.11)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンオキシド製造用触媒およびエチレンオキシドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- アルミナを主成分とする担体と、
 前記担体に担持されてなる、銀ならびにアルカリ金属およびレニウムを含む触媒成分と、
 を含むエチレンオキシド製造用触媒であって、

(1) 酸素昇温脱離法(O₂-TPD法)により150~250 の温度領域に観測される第1脱離ピーク温度(T1[])が215 未満であり；

(2) 酸素昇温脱離法(O₂-TPD法)により250~400 の温度領域に観測される第2脱離ピーク温度(T2[])の前記T1に対する比(T2/T1)が1.7未

10

満である；
 ことを特徴とする、エチレンオキシド製造用触媒。

【請求項2】

- アルミナを主成分とする担体と、
 前記担体に担持されてなる、銀ならびにアルカリ金属およびレニウムを含む触媒成分と、
 を含むエチレンオキシド製造用触媒であって、

銀ならびにアルカリ金属およびレニウムを含む触媒成分を担体に担持し、乾燥した後、
 2段階以上焼成を行うことにより得られ、

(1) 酸素昇温脱離法(O₂-TPD法)により150~250 の温度領域に観測さ

20

れる第1脱離ピーク温度(T_1 [])が215 未満であり;

(2)酸素昇温脱離法(O_2 -TPD法)により250~400 の温度領域に観測される第2脱離ピーク温度(T_2 [])の前記 T_1 に対する比(T_2/T_1)が1.7未満である;

ことを特徴とする、エチレンオキシド製造用触媒。

【請求項3】

前記焼成が、空気雰囲気中、次いで不活性ガス雰囲気中で行われる、請求項2に記載のエチレンオキシド製造用触媒。

【請求項4】

前記 T_2 が290~360 である、請求項1~3のいずれか1項に記載のエチレンオキシド製造用触媒。 10

【請求項5】

前記 T_1 が180 以上210 未満である、請求項1~4のいずれか1項に記載のエチレンオキシド製造用触媒。

【請求項6】

前記 T_2 の前記 T_1 に対する比(T_2/T_1)が1.65未満である、請求項1~5のいずれか1項に記載のエチレンオキシド製造用触媒。

【請求項7】

請求項1~6のいずれか1項に記載のエチレンオキシド製造用触媒の存在下で、エチレンを分子状酸素含有ガスにより気相酸化する段階を有する、エチレンオキシドの製造方法 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレンオキシド製造用触媒およびエチレンオキシドの製造方法に関する。詳細には、本発明は、触媒活性、選択性および触媒寿命に優れ、長期に亘って高い選択率でエチレンオキシドを製造しうる触媒およびこの触媒を用いたエチレンオキシドの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】 30

エチレンを銀触媒の存在下で分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化してエチレンオキシドを製造することは工業的に広く行われている。この接触気相酸化に用いる銀触媒については、その担体、担持方法、反応促進剤の種類やその添加量などに関し、多くの技術が提案されている。

【0003】

ここで、反応促進剤としては、アルカリ金属が有効であることが知られている。例えば、特開昭63-126552号公報(実施例1)、特開平9-150058号公報、特開2003-320255号公報には、アルカリ金属とレニウムとを併用することにより、触媒の選択性を向上させる技術が開示されている。

【0004】 40

具体的には、特開昭63-126552号公報には、銀、レニウム、セシウムを含有する触媒が開示されており、初期選択性の向上が示されている。しかしながら、長期間に亘って選択性が向上する旨の開示はない。

【0005】

また、特開平9-150058号公報には、アルカリ金属化合物(リチウム化合物)とセシウム化合物を含有する溶液で担体を前処理し、次いで銀化合物およびセシウム化合物を含有する溶液を含浸させた後に加熱処理して触媒を製造する技術が開示されており、活性および選択率の向上が示されている。しかしながら、やはり長期間に亘って選択性が向上する旨の開示はない。

【0006】 50

さらに、特開2003-320255号公報には、ハロゲン、銀、アルカリ金属およびレニウムを含む活性成分を担体に担持した触媒が開示されており、かような構成とすることで高い選択性を長期間維持することができるとしている。しかしながら、具体的にどの程度の期間に亘って高い選択性が維持されたかについての記載がなく、その耐久性は十分とは言い難い。

【0007】

銀触媒の触媒活性、選択性および触媒寿命はすでに高いレベルに達しているが、なおこれらの物性の向上が求められている。例えば選択率を例にとれば、エチレンオキシドの生産規模は大きいことから、選択率が僅か1%向上するだけでも、原料エチレンの使用量が著しく節約され、その経済的効果は大きい。このような事情から、より優れた触媒性能を有する銀触媒の開発が当該技術分野の研究者の継続的なテーマとなっている。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上述した従来技術の技術およびその問題点に鑑みてなされたものであり、優れた触媒性能を有し、長期に亘って高選択率でエチレンオキシドを製造しうる触媒およびこの触媒を用いたエチレンオキシドの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上述した課題を解決すべく鋭意研究を行った。その結果、酸素昇温脱離(O₂-Temperature Programmed Desorption)法(以下、単に「O₂-TPD法」とも称する)により観測される2つの脱離ピーク温度が所定の関係を満足するような触媒を採用することで、エチレンに対する活性が高く、かつエチレンオキシドを高選択率で製造可能なエチレンオキシド製造用触媒が提供されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

20

【0010】

すなわち、本発明の一形態は、 - アルミナを主成分とする担体と、前記担体に担持されてなる、銀ならびにアルカリ金属および/またはレニウムを含む触媒成分とを含むエチレンオキシド製造用触媒であって、(1)O₂-TPD法により150~250の温度領域に観測される第1脱離ピーク温度(T1[])が215未満であり；(2)O₂-TPD法により250~400の温度領域に観測される第2脱離ピーク温度(T2[])の前記T1に対する比(T2/T1)が1.7未満であることを特徴とする、エチレンオキシド製造用触媒である。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、優れた触媒性能を有し、長期に亘って高選択率でエチレンオキシドを製造しうる触媒およびこの触媒を用いたエチレンオキシドの製造方法が提供されうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

40

【0013】

本発明の一形態は、 - アルミナを主成分とする担体と、前記担体に担持されてなる、銀ならびにアルカリ金属および/またはレニウムを含む触媒成分とを含むエチレンオキシド製造用触媒であって、(1)O₂-TPD法により150~250の温度領域に観測される第1脱離ピーク温度(T1[])が215未満であり；(2)O₂-TPD法により250~400の温度領域に観測される第2脱離ピーク温度(T2[])の前記T1に対する比(T2/T1)が1.7未満であることを特徴とする、エチレンオキシド製造用触媒である。

【0014】

本発明のエチレンオキシド製造用触媒は、上述した通り、触媒のO₂-TPD法により

50

観測される2つの脱離ピーク温度が所定の関係を満足するものであればよく、その他の形態（担体の形状や触媒成分の具体的な形態など）は特に制限されない。

【0015】

昇温脱離法（TPD法）とは、試料に特定の分子（原子）を吸着させた後に加熱し、これにより脱離してくる分子（原子）を温度の関数として測定する手法である。TPD法は通常、試料における上記特定の分子（原子）の吸着状態（吸着エネルギー、吸着量など）や試料表面での反応を解析する目的で用いられる。

【0016】

詳細には、 O_2 -TPD法では、試料に上記特定の分子（原子）としての酸素分子（ O_2 ）を吸着させた後、試料を入れたフロー型セルにヘリウムガスなどの純キャリアガスを流通させる。そして、試料を一定の昇温速度で加熱する。すると、吸着していた O_2 が加熱によりキャリアガス中へ脱離してくる。この脱離特性を、熱伝導度検出器（TCD；Thermal Conductivity Detector）およびセル内の温度計（熱電対）を用いてモニターする。そして最終的には、 O_2 脱離の信号強度（縦軸）を試料温度（横軸）に対してプロットすることで、熱脱離スペクトルが得られるのである。本発明における脱離ピーク温度とは、この熱脱離スペクトルにおけるピーク温度を意味する。なお、熱脱離スペクトルを得るための O_2 -TPD法の具体的な手法としては、後述する実施例に記載の手法を採用するものとする。

【0017】

本発明のような、 γ -アルミナを主成分とする担体に銀ならびにアルカリ金属および/またはレニウムを含む触媒成分が担持されてなる触媒の熱脱離スペクトルにおいては、150～250の温度領域に1つ目のピークが観測され（第1ピーク脱離温度）、250～400の温度領域に2つ目のピークが観測される（第2ピーク脱離温度）。

【0018】

そして、本発明の触媒においては、第1ピーク脱離温度（ T_1 []）は215未満であり、好ましくは213未満であり、より好ましくは210未満である。 T_1 が215以上であると、エチレンオキシドの製造において長期に亘って高選択率を維持するという本発明の作用効果が得られなくなってしまう。なお、第1ピーク脱離温度の下限値について特に制限はないが、一般的には180以上であり、より好ましくは185以上である。

【0019】

また、本発明の触媒において、 T_2 の T_1 に対する比（ T_2/T_1 ）は1.7未満であり、好ましくは1.68未満であり、より好ましくは1.65未満である。 T_2 の T_1 に対する比（ T_2/T_1 ）が1.7以上であると、エチレンオキシドの製造において長期に亘って高選択率を維持するという本発明の作用効果が得られなくなってしまう。なお、 T_2 の T_1 に対する比（ T_2/T_1 ）の下限値について特に制限はないが、一般的には1.3以上であり、より好ましくは1.4以上である。

【0020】

なお、第2ピーク脱離温度（ T_2 []）の絶対値についても特に制限はなく、 T_1 および T_2/T_1 が上述した数値範囲を満足するような値であればよい。一例を挙げると、 T_2 は、好ましくは270～380であり、より好ましくは280～370であり、さらに好ましくは290～360である。 T_2 がかような範囲内の値であれば、エチレンオキシドの製造において長期に亘って高選択率を維持するという本発明の作用効果がより一層顕著に発揮されうる。

【0021】

続いて、本発明の触媒の具体的な構成について説明する。ただし、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、以下に記載する具体的な形態のみに制限されることはない。

【0022】

まず、担体の組成について、 γ -アルミナを主成分とすること以外は特に制限されない

10

20

30

40

50

。ここで、担体が「 γ -アルミナを主成分とする」とは、担体における γ -アルミナの含有量が、担体の全質量100質量%に対して90質量%以上であることを意味する。担体における γ -アルミナの含有量は、好ましくは95質量%以上であり、より好ましくは98質量%以上である。 γ -アルミナを主成分とするものであればその他の組成は特に制限されないが、担体は、例えばアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物や遷移金属の酸化物を含有しうる。これらの含有量についても特に制限はないが、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物の含有量は、酸化物換算で好ましくは0~5質量%であり、より好ましくは0.01~4質量%である。また、遷移金属の酸化物の含有量は、酸化物換算で好ましくは0~5質量%であり、より好ましくは0.01~3質量%である。

【0023】

担体はまた、シリカ（酸化ケイ素）を通常含有する。担体におけるシリカの含有量についても特に制限はないが、好ましくは0.1~5質量%であり、より好ましくは0.3~3質量%である。

【0024】

なお、上述した担体の組成や各成分の含有量は、蛍光X線分析法を用いて決定されうる。

【0025】

担体の形状は特に制限されず、リング状、球状、円柱状、ペレット状のほか、従来公知の知見が適宜参照されうる。また、担体のサイズ（平均直径）についても特に制限はなく、好ましくは3~20mmであり、より好ましくは5~10mmである。

【0026】

担体の粒径に関しても特に制限はないが、担体の一次粒子径は、好ましくは0.01~100 μ mであり、より好ましくは0.1~20 μ mであり、さらに好ましくは0.5~10 μ mであり、特に好ましくは1~5 μ mである。また、担体の二次粒子径は、好ましくは0.1~1,000 μ mであり、より好ましくは1~500 μ mであり、さらに好ましくは10~200 μ mであり、特に好ましくは30~100 μ mである。

【0027】

担体の比表面積についても特に制限はないが、好ましくは0.03~10m²/gであり、より好ましくは0.5~5.0m²/gであり、さらに好ましくは1.0~3.0m²/gである。担体の比表面積が0.03m²/g以上であれば、吸水率が十分に確保され、触媒成分の担持が容易となる。一方、担体の比表面積が10m²/g以下であれば、担体の細孔径がある程度大きい値に維持され、製造された触媒を用いたエチレンオキシド製造時のエチレンオキシドの逐次酸化が抑制されうる。なお、担体の比表面積の値としては、後述する実施例に記載の手法により得られる値を採用するものとする。

【0028】

担体の細孔容積も特に制限されないが、好ましくは0.2~0.6mL/gであり、より好ましくは0.3~0.5mL/gであり、さらに好ましくは0.35~0.45mL/gである。担体の細孔容積が0.2mL/g以上であれば、触媒成分の担持が容易となるという点で好ましい。一方、担体の細孔容積が0.6mL/g以下であれば、担体の強度が実用的な程度に確保されうるという点で好ましい。なお、担体の細孔容積の値としては、水銀圧入法により、200 ψ にて少なくとも30分間脱気した担体をサンプルとし、測定装置としてオートポアII9420W（株式会社島津製作所製）を用い、1.0~60,000 ψ の圧力範囲及び60個の測定ポイントで測定される値を採用するものとする。

【0029】

担体の有する細孔のサイズも特に制限されないが、平均細孔直径は、好ましくは0.1~10 μ mであり、より好ましくは0.2~4.0 μ mであり、さらに好ましくは0.3~3.0 μ mである。平均細孔直径が0.1 μ m以上であれば、エチレンオキシド製造時の生成ガスの滞留に伴うエチレンオキシドの逐次酸化が抑制されうる。一方、平均細孔直径が10 μ m以下であれば、担体の強度が実用的な程度に確保されうる。なお、平均細孔

10

20

30

40

50

直径の値としては、担体の細孔容積の測定方法として上述した手法（水銀圧入法）と同様の手法により測定される値を採用するものとする。

【0030】

担体の吸水率についても特に制限はないが、好ましくは10～70%であり、より好ましくは20～60%であり、さらに好ましくは30～50%である。担体の吸水率が10%以上であれば、触媒成分の担持が容易となる。一方、担体の吸水率が70%以下であれば、担体の強度が実用的な程度に確保されうる。なお、担体の吸水率の値としては、後述する実施例に記載の手法により得られる値を採用するものとする。

【0031】

本発明の触媒は、上述した担体に触媒成分が担持されてなる構成を有する。そして、本発明の触媒は、まず、触媒成分として銀を必須に含有する。そして、銀に加えて、一般に反応促進剤として用いられる触媒成分であるアルカリ金属およびレニウムの少なくとも一方をさらに必須に含有する。アルカリ金属として具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられる。これらのアルカリ金属および/またはレニウム（反応促進剤）は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。これらのうち、本発明においては、反応促進剤としてセシウム、レニウムが好適に用いられる。なお、上述した以外の従来公知の触媒成分がさらに用いられてもよい。

10

【0032】

銀や反応促進剤の担持量については特に制限はなく、エチレンオキシドの製造に有効な量で担持すればよい。例えば、銀の場合、その担持量はエチレンオキシド製造用触媒の質量基準で1～30質量%であり、好ましくは5～20質量%である。また、反応促進剤の担持量は、エチレンオキシド製造用触媒の質量基準で、通常0.001～2質量%であり、好ましくは0.01～1質量%であり、より好ましくは0.1～0.7質量%である。より詳細には、本発明の作用効果をより一層発揮させるという観点から、触媒成分としてアルカリ金属が用いられる場合のアルカリ金属の担持量（2種以上のアルカリ金属が用いられる場合の合計担持量）は、触媒の質量基準で、好ましくは0.03～1.0質量%であり、より好ましくは0.05～0.5質量%である。また、触媒成分としてレニウムが用いられる場合のレニウムの担持量は、触媒の質量基準で、好ましくは0.002～0.2質量%であり、より好ましくは0.01～0.1質量%である。

20

【0033】

本発明のエチレンオキシド製造用触媒は、触媒のO₂-TPD法により観測される脱離ピーク温度が上述した規定を満足するように調節される点を除けば、従来公知のエチレンオキシド製造用触媒の製造方法に従って調製されうる。

30

【0034】

以下、本発明のエチレンオキシド製造用触媒を製造する手法の一例を説明するが、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、下記の手法のみに限定されるわけではない。

【0035】

まず、担体を準備する。担体の調製方法としては、次のような調製方法を採用することで、担体の物性が制御されることが知られている。すなわち、1) - アルミナを主成分とする母粉体に、所望のサイズおよび量の気孔形成剤を添加する方法、2) 物性の異なる少なくとも2種の母粉体を所望の混合比で調合する方法、3) 担体を所望の温度にて所望の時間焼成する方法、などが知られており、これらを組み合わせた手法も知られている。これらの調製方法については、例えば、「多孔質体の性質とその応用技術」竹内雍監修、株式会社フジ・テクノシステム発行（1999年）に記載されている。また、特開平5-329368号公報、特開2001-62291号公報、特開2002-136868号公報、特許第2983740号公報、特許第3256237号公報、特許第3295433号公報なども参照されうる。

40

【0036】

次いで、担体に触媒成分（銀並びにアルカリ金属および/またはレニウム）を担持させ

50

るための溶液を調製する。具体的には、銀化合物と、アルカリ金属を含有する化合物および/またはレニウム含有化合物とを、水などの溶媒に添加する。この際、必要に応じて、錯体を形成するための錯化剤をさらに溶媒に添加してもよい。銀化合物としては、例えば、硝酸銀、炭酸銀、シュウ酸銀、酢酸銀、プロピオン酸銀、乳酸銀、クエン酸銀、ネオデカン酸銀などが挙げられる。また、アルカリ金属を含有する化合物としては、アルカリ金属の硝酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、ハロゲン化物、酢酸塩、硫酸塩などが挙げられ、レニウム含有化合物としては、過レニウム酸アンモニウム、過レニウム酸ナトリウム、過レニウム酸カリウム、過レニウム酸、塩化レニウム、酸化レニウムなどが挙げられる。さらに、錯化剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどが挙げられる。これらの各種化合物や錯化剤は、それぞれ、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

10

【0037】

次いで、上記で得られた溶液を、同じく上記で準備した担体に含浸させる。この際、反応促進剤は、上述したように銀イオンが溶解した水溶液に同様に溶解させて銀と同時に担体に含浸させてもよいし、銀を担持する前または銀を担持した後に担体に担持してもよい。銀とは別に担持させる場合には、担持用の溶液（例えば、水溶液）を別途準備し、これに担体を担持させればよい。

【0038】

続いて、上記担体を乾燥し、焼成する。乾燥は、空気、酸素、または不活性ガス（例えば、窒素）の雰囲気中で、80～120の温度で行うことが好ましい。また、焼成は、空気、酸素、または不活性ガス（例えば、窒素）の雰囲気中で、150～700の温度で、好ましくは200～600の温度で0.1～100時間程度行うことが好ましい。なお、焼成は、1段階のみ行われてもよいし、2段階以上行われてもよい。好ましい焼成条件としては、1段階目の焼成を空気雰囲気中で150～250にて0.1～10時間行い、2段階目の焼成を空気雰囲気中で250～450にて0.1～10時間行う条件が挙げられる。さらに好ましくは、かような空気雰囲気中での焼成後にさらに、不活性ガス（例えば、窒素、ヘリウム、アルゴンなど）雰囲気中で450～700にて0.1～10時間、焼成を行うとよい。

20

【0039】

本発明の他の形態によれば、本発明のエチレンオキシド製造用触媒の存在下で、エチレンを分子状酸素含有ガスにより気相酸化する段階を有する、エチレンオキシドの製造方法が提供される。

30

【0040】

本発明のエチレンオキシドの製造方法は、触媒として本発明のエチレンオキシド製造用触媒を使用する点を除けば、常法に従って行われうる。

【0041】

例えば、工業的製造規模における一般的な条件、すなわち反応温度150～300、好ましくは180～280、反応圧力2～40 kg/cm² G、好ましくは10～30 kg/cm² G、反応温度150～300、好ましくは180～280、空間速度1,000～30,000 hr⁻¹ (STP)、好ましくは3,000～8,000 hr⁻¹ (STP)が採用される。触媒に接触させる原料ガスとしては、エチレン0.5～40容量%、酸素3～10容量%、炭酸ガス5～30容量%、残部の窒素、アルゴン、水蒸気等の不活性ガスおよびメタン、エタン等の低級炭化水素類からなり、さらに反応抑制剤としての二塩化エチレン、塩化ジフェニル等のハロゲン化物を0.1～10容量ppm含有するものが挙げられる。本発明の製造方法において使用される分子状酸素含有ガスとしては、空気、酸素および富化空気が挙げられる。

40

【実施例】**【0042】**

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術

50

的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、本実施例において、担体の各種パラメータの測定は以下の手法により行われた。

【0043】

<担体の比表面積の測定>

担体を粉砕した後、0.85～1.2mmの粒径に分級したものの約0.2gを正確に秤量した。秤量したサンプルを200℃にて少なくとも30分間脱気し、BET(Brunauer-Emmet-Teiler)法により測定した。

【0044】

<担体中のシリカ含有量の測定>

蛍光X線分析法により測定した。

10

【0045】

<担体の吸水率の測定>

日本工業規格(JIS R 2205(1998年度))に記載の方法に準拠して、以下の手法により測定した。

【0046】

a) 破碎前の担体を、120℃に保温した乾燥機中に入れ、恒量に達した際の質量を秤量した(乾燥質量: W1(g))。

【0047】

b) 上記a)で秤量した担体を水中に沈めて30分以上煮沸した後、室温の水中にて冷却し、飽水サンプルとした。

20

【0048】

c) 上記b)で得た飽水サンプルを水中から取り出し、湿布ですばやく表面を拭い、水滴を除去した後に秤量した(飽水サンプル質量: W2(g))。

【0049】

d) 上記で得られたW1およびW2を用い、下記数式1に従って、吸水率を算出した。

【0050】

【数1】

[数式1]

$$\text{吸水率(\%)} = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100$$

30

【0051】

(実施例1)

シュウ酸銀14.6g、硝酸セシウム0.1444g、過レニウム酸アンモニウム0.0246gを約14mlの水に溶解し、さらにエチレンジアミン6.8mlを添加した。この溶液を - アルミナ担体(比表面積1.5m²/g、シリカ含有量0.7質量%、吸水率41.7%)52gに含浸した後、空気気流中300℃で0.25時間、熱処理を施した。次いでさらに窒素気流中550℃で3時間、熱処理を施し、触媒Aを得た。触媒Aにおけるセシウムおよびレニウムの含有量は、触媒の質量基準でそれぞれ0.158質量%および0.025質量%であった。

40

【0052】

(実施例2)

シュウ酸銀14.6g、硝酸セシウム0.1313g、過レニウム酸アンモニウム0.0246gを約14mlの水に溶解し、さらにエチレンジアミン6.8mlを添加した。この溶液を - アルミナ担体(比表面積1.5m²/g、シリカ含有量0.7質量%、吸水率41.7%)52gに含浸した後、空気気流中300℃で0.25時間、熱処理を施した。次いでさらに窒素気流中550℃で3時間、熱処理を施し、触媒Bを得た。触媒Bにおけるセシウムおよびレニウムの含有量は、触媒の質量基準でそれぞれ0.143質量%および0.025質量%であった。

【0053】

50

(実施例3)

シュウ酸銀14.6g、硝酸セシウム0.0844g、過レニウム酸アンモニウム0.0246gを約14mlの水に溶解し、さらにエチレンジアミン6.8mlを添加した。この溶液を - アルミナ担体(比表面積 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、シリカ含有量0.7質量%、吸水率41.7%)52gに含浸した後、空気気流中300で0.25時間、熱処理を施し、触媒Cを得た。触媒Cにおけるセシウムおよびレニウムの含有量は、触媒の質量基準でそれぞれ0.092質量%および0.025質量%であった。

【0054】

(比較例1)

シュウ酸銀14.6g、硝酸セシウム0.0938g、過レニウム酸アンモニウム0.0246gを約14mlの水に溶解し、さらにエチレンジアミン6.8mlを添加した。この溶液を - アルミナ担体(比表面積 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、シリカ含有量0.7質量%、吸水率41.7%)52gに含浸した後、空気気流中300で0.25時間、熱処理を施した。次いでさらに窒素気流中550で3時間、熱処理を施し、触媒Dを得た。触媒Dにおけるセシウムおよびレニウムの含有量は、触媒の質量基準でそれぞれ0.102質量%および0.025質量%であった。

【0055】

(比較例2)

シュウ酸銀14.6g、硝酸セシウム0.1876g、過レニウム酸アンモニウム0.0315gを約14mlの水に溶解し、さらにエチレンジアミン6.8mlを添加した。この溶液を - アルミナ担体(比表面積 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、シリカ含有量0.7質量%、吸水率41.7%)52gに含浸した後、空気気流中300で0.25時間、熱処理を施した。次いでさらに窒素気流中550で3時間、熱処理を施し、触媒Eを得た。触媒Eにおけるセシウムおよびレニウムの含有量は、触媒の質量基準でそれぞれ0.205質量%および0.032質量%であった。

【0056】

(TPD法による脱離ピーク温度の測定)

上記の実施例1~3並びに比較例1および2で得た触媒A~Eについて、以下に説明するTPD法を用いて、脱離ピーク温度を測定した。

【0057】

まず、触媒の前処理として、 $850\sim 1180\ \mu\text{m}$ の粒径に粉碎した触媒3gを、内径7.5mm、管長300mmのステンレス製反応器に充填して充填層とした。次いで、この充填層にエチレン23容量%、酸素6.7容量%、塩化エチレン6.4容量ppm、残余が窒素からなるガスを導入し、反応圧力0.5kg·G、空間速度 5500 hr^{-1} の条件で、エチレン転化率が4.6容量%となるようにして、10時間反応を行った。

【0058】

一方、TPD測定装置(日本ベル株式会社製、触媒分析装置、BEL-CAT)を準備した。反応後の触媒0.5gを石英ガラス製TPD試料管に入れて触媒層とし、内部をヘリウムガスで置換した。その際、触媒層の中心に位置するように熱電対を設置した。次いで、ヘリウムガスを60ml/分の供給速度で供給しながら50まで昇温させた。その後、酸素(O_2)ガスを60ml/分の供給速度で供給しながら19分間かけて240まで昇温させ、昇温後60分間240に保持した。次いで、酸素(O_2)ガスを60ml/分の供給速度で供給しながら40分間かけて50まで降温させ、降温後はヘリウムガスの供給(供給速度60ml/分)に切り替えた。

【0059】

その後、10/分の昇温速度で500まで昇温させ、この際の酸素の脱離量を熱伝導度検出器(TCD; Thermal Conductivity Detector)を用いて検出した。そして、 $150\sim 250$ の温度領域に観察される脱離ピーク温度を第1脱離ピーク温度(T_1 [])とし、 $250\sim 400$ の温度領域に観察される脱離ピーク温度を第2脱離ピーク温度(T_2 [])とした。また、これらの測定と併せて、

10

20

30

40

50

T2 []のT1 []に対する比(T2/T1)を算出した。結果を下記の表1に示す。

【0060】

【表1】

	触媒	第1脱離ピーク温度 (T1[°C])	第2脱離ピーク温度 (T2[°C])	T2/T1
実施例1	触媒A	203	319	1.57
実施例2	触媒B	205	310	1.51
実施例3	触媒C	204	298	1.46
比較例1	触媒D	220	284	1.29
比較例2	触媒E	195	339	1.74

10

【0061】

(触媒の選択率の測定：加速試験)

各実施例および各比較例において得られた触媒について、以下の手法により加速試験を行い、触媒の耐久性を評価した。

【0062】

まず、各実施例および各比較例において得られた触媒を、それぞれ600~850μmの粒径に粉碎し、粉碎後の各触媒0.3gを、850~1180μmの粒径に粉碎したイナート(ノープロ製、F24)0.9gとともに、外部が加熱型の二重管式ステンレス製反応器(内径3mm、管長300mm)に充填して充填層を形成した。次いで、当該充填層に、エチレン25容量%、酸素7.6容量%、二酸化炭素6.0容量%、二塩化エチレン3容量ppm、残余はメタンと、微量の窒素、アルゴンおよびエタンからなるガスを導入し、反応圧力25kg・G、空間速度22000hr⁻¹の条件で、エチレン転化率が5容量%となるようにして、反応を行った。反応開始から10日目に選択率および反応度を測定した。また、反応開始から50日目に選択率を測定した。測定結果を下記の表2に示す。なお、エチレンオキシド製造時の転化率および選択率は、それぞれ下記の数式2および数式3に従って算出される。

20

30

【0063】

【数2】

[数式2]

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{反応したエチレンのモル数}}{\text{原料ガス中のエチレンのモル数}} \times 100$$

[数式3]

$$\text{選択率 (\%)} = \frac{\text{エチレンオキシドに変化したエチレンのモル数}}{\text{反応したエチレンのモル数}} \times 100$$

40

【0064】

【表 2】

	触媒	10日目		50日目 選択率 [%]
		選択率 [%]	反応温度 [°C]	
実施例1	触媒A	81.5	258	81.2
実施例2	触媒B	81.3	265	80.9
実施例3	触媒C	81.0	248	80.4
比較例1	触媒D	77.9	279	77.2
比較例2	触媒E	76.8	276	76.0

10

【0065】

上記表 2 に示す結果から、各比較例において得られた触媒と比較して、各実施例において得られた触媒では、より低い反応温度でも高い選択率が得られる。また、かような高い選択率が長期に亘って維持されうる。従って、本発明によれば、優れた触媒性能を有し、長期に亘って高選択率でエチレンオキシドを製造しうる触媒が提供されうる。そして、当該触媒を用いたエチレンオキシドの製造方法によれば、長期に亘って高収率でエチレンオキシドを製造することが可能となる。

フロントページの続き

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特開平05 - 084440 (JP, A)
特開平04 - 298241 (JP, A)
特開平03 - 207447 (JP, A)
特開昭63 - 126552 (JP, A)
特開2007 - 301554 (JP, A)
特開2002 - 136868 (JP, A)
特開2001 - 062307 (JP, A)
特表平09 - 502129 (JP, A)
特表2007 - 503305 (JP, A)
特表2006 - 521380 (JP, A)
特表2000 - 508969 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74