

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3794070号  
(P3794070)

(45) 発行日 平成18年7月5日(2006.7.5)

(24) 登録日 平成18年4月21日(2006.4.21)

(51) Int. Cl.	F I
<b>BO1J 23/66 (2006.01)</b>	BO1J 23/66 Z
<b>BO1J 37/02 (2006.01)</b>	BO1J 37/02 1O1D
<b>BO1J 37/10 (2006.01)</b>	BO1J 37/10
<b>BO1J 35/10 (2006.01)</b>	BO1J 35/10 3O1J
<b>CO7D 301/10 (2006.01)</b>	CO7D 301/10

請求項の数 14 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-246062	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成8年9月18日(1996.9.18)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開平9-150058		東京都港区芝五丁目33番8号
(43) 公開日	平成9年6月10日(1997.6.10)	(74) 代理人	100057874
審査請求日	平成13年11月7日(2001.11.7)		弁理士 曾我 道照
(31) 優先権主張番号	特願平7-246055	(74) 代理人	100110423
(32) 優先日	平成7年9月25日(1995.9.25)		弁理士 曾我 道治
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100084010
			弁理士 古川 秀利
		(74) 代理人	100094695
			弁理士 鈴木 憲七
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100122437
			弁理士 大宅 一宏

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔性担体にリチウム化合物とセシウム化合物を含有する溶液を含浸後、加熱処理し、次いで、銀化合物及びセシウム化合物を含有する溶液を含浸させ、加熱処理してなることを特徴とするエチレンを酸化してエチレンオキシドを製造するための触媒。

【請求項2】

銀を5～30重量%含有することを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

リチウムを100～2000ppm及びセシウム250～2000ppm含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の触媒。

【請求項4】

セシウムとリチウムの重量比(Li/Cs)が0.1～4であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の触媒。

【請求項5】

多孔性担体に含浸させる全セシウムの10～80%をリチウム化合物と同時に含浸させることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の触媒。

【請求項6】

多孔性担体の表面積が0.6～5m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の触媒。

【請求項7】

10

20

多孔性担体の主成分が - アルミナであることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 8】

リチウム化合物が炭酸リチウム又は重炭酸リチウムであることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 9】

リチウム化合物がカルボン酸のリチウム塩であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 10】

リチウム化合物とセシウム化合物を含有する溶液を含浸後、過熱水蒸気を用いて加熱処理することを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の触媒。 10

【請求項 11】

銀化合物、セシウム化合物及び錯体形成剤としてのアミン化合物を含有する溶液を用いて、銀化合物及びセシウム化合物を含浸させることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 12】

銀化合物及びセシウム化合物を含浸させ加熱処理する際に、過熱水蒸気を用いることを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 13】

エチレンを請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載の触媒の存在下、分子状酸素により気相接触酸化することを特徴とするエチレンオキシドの製造方法。 20

【請求項 14】

多孔性担体にリチウム化合物とセシウム化合物を含有する溶液を含浸後、加熱処理し、次いで、銀化合物及びセシウム化合物を含有する溶液を含浸させ、加熱処理することを特徴とする、エチレンを酸化してエチレンオキシドを製造するための触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレンを分子状酸素により気相接触酸化してエチレンオキシドを製造するための改良された銀触媒及びその製造方法に関する。 30

エチレンオキシドは活性水素化合物に付加重合させて非イオン系界面活性剤の製造に向けられるほか、水を付加させてエチレングリコールとなし、ポリエステルやポリウレタン系高分子の原料、エンジン用不凍液などに使用される。

【0002】

【従来の技術】

エチレンを分子状酸素により気相接触酸化して工業的にエチレンオキシドを製造する際に使用される触媒は銀触媒である。エチレンオキシドを効率よく生産するために、この銀触媒の改良の要請が強く、より高選択性、長寿命の触媒の出現が望まれている。このため、従来から種々の方法が提案されているが、主活性成分である銀と反応促進剤であるアルカリ金属等との組合せ、その配合比の最適化、これらを担持する担体の改良等がその主なものである。 40

【0003】

例えば、特開昭 49 - 30286 号公報には、多孔性の担体に特定量のカリウム、ルビジウム及び / 又はセシウムを銀と同時に堆積せしめた触媒により高い選択性が得られると述べられている。特開昭 53 - 1191 号公報には、銀及び特定量のナトリウム、カリウム、ルビジウム又はセシウムを含有する触媒により活性及び選択性が改良されると述べられている。また、特公昭 60 - 1054 号公報においてナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウムの 2 種以上のアルカリ金属の組合せによる効果が述べられている。

【0004】

更に、反応促進剤であるアルカリ金属のうちで、セシウムとリチウムの併用も知られてお 50

り、特公昭62-35813号公報や特開昭55-127144号公報などに、セシウム成分とリチウム成分を銀と同時に含浸させてなる触媒が示されている。また、特開平4-317741号公報には、特定物性の多孔性担体にアルカリ金属類を含浸させる場合は、銀と同時に含浸する方法か、特にセシウム成分については担体に銀を担持させ後に含浸させる方法が触媒性能を向上させる方法として好ましいと述べられている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

以上のように、エチレンオキシド製造用触媒については、反応促進剤がアルカリ金属である場合に限ってもいろいろな提案がなされているが、未だ十分に満足すべきレベルに達しているとは言えず、触媒性能改善のための努力が、継続して行われている状況にある。本発明の目的は、従来の触媒に比較してより高い選択率と優れた活性を合わせ持ち、且つ長寿命のエチレンオキシド製造用触媒を提供することにある。

10

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、リチウムとセシウムによる前処理を施した多孔性担体に銀とセシウムを担持した触媒を用いることによりエチレンオキシドについて高い選択率が得られることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は、多孔性担体にリチウム化合物とセシウム化合物を含有する溶液を含浸後、加熱処理し、次いで、銀化合物及びセシウム化合物を含浸させ加熱処理してなることを特徴とするエチレンを酸化してエチレンオキシドを製造するための触媒に存する。

20

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の触媒について詳細に説明する。

(多孔性担体)

本発明の触媒は多孔性担体に触媒主成分として銀を担持させた触媒である。多孔性担体としては、アルミナ、炭化珪素、チタニア、ジルコニア、マグネシア等の多孔性耐火物が挙げられるが、主成分がアルミナであるものが特に好適である。また、多孔性担体には通常10%程度を上限としてシリカ成分を含有させたものであってもよい。

#### 【0008】

本発明においては多孔性担体の諸物性はその触媒活性に大きな影響を与える場合がある。多孔性担体の表面積は、通常 $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.6 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $0.8 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものが望ましい。また、かかる表面積を保持して触媒成分の含浸操作を容易にするという点で、担体の吸水率が好ましくは $20 \sim 50\%$ 、更に好ましくは $25 \sim 45\%$ であるものが望ましい。

30

#### 【0009】

(触媒組成)

本発明の触媒は、全触媒重量に対して、銀を、好ましくは $5 \sim 30$ 重量%、更に好ましくは $8 \sim 20$ 重量%含有する。

また、本発明の触媒は、銀以外にリチウムとセシウムを必須成分とする。かかる成分の触媒中での含有量は、全触媒重量に対して、好ましくは、リチウムが $100 \sim 2000 \text{ ppm}$ 及びセシウム $250 \sim 2000 \text{ ppm}$ であり、更に好ましくは、リチウムが $200 \sim 1000 \text{ ppm}$ 及びセシウム $300 \sim 1600 \text{ ppm}$ である。かかる範囲以外では公知の銀触媒以上の十分な触媒としての効果が得られにくい。また、セシウムとリチウムの含有割合としては、その重量比(Li/Cs)が、好ましくは $0.05 \sim 8$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 4$ である。

40

#### 【0010】

更に、本発明の触媒は、リチウムとセシウム以外のアルカリ金属成分の含有を排除するものではなく、本発明の触媒の特徴を損なわない範囲において、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等を金属原子として通常 $10 \sim 10000 \text{ ppm}$ 程度含有していてもよい。

50

## 【 0 0 1 1 】

また、本発明の触媒の特徴を損なわない範囲において、助触媒成分として作用しうるその他成分も通常10～10000ppm程度含有させてもよく、ベリリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、銅、金等の11族金属、亜鉛、カドミウム、水銀等の12族元素、ホウ素、ガリウム、インジウム、タリウム等の13族元素、ゲルマニウム、スズ、鉛等の14族元素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス等の15族元素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の4族元素、珪素、バナジウム、ニオブ、タンタル等の5族元素、クロム、モリブデン、タングステン等の6族金属、レニウム等の7族金属、スカンジウムイットリウム、サマリウム、セリウム、ランタン、ネオジウム、プラセオジウム、ユーロピウム等の希土類金属などが例示される。以上の任意成分は、後述の触媒調製における前処理工程及び本処理工程のいずれにおいて担体に担持させてもよいが、好ましくは、本処理工程で銀成分と同時含浸する方法が採用される。

10

## 【 0 0 1 2 】

(触媒の調製、前処理工程)

本発明の触媒は、多孔性担体にリチウム化合物とセシウム化合物を含有する溶液で前処理し、次いで、銀化合物及びセシウム化合物を含有する溶液を含浸させ、加熱処理して調製されるものであるが、以下、初めの多孔性担体にリチウム化合物を含有する溶液で前処理する工程を「前処理工程」、また、前処理後の銀化合物及びセシウム化合物を含浸させ、加熱処理する工程を「本処理工程」と、各々定義することで説明する。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の前処理とは、多孔性担体にリチウム及びセシウムを沈着させる処理であり、多孔性担体にリチウム化合物とセシウム化合物を含有する溶液を含浸させ、これを乾燥処理することをいう。含浸させる方法としては、リチウム化合物とセシウム化合物を含有する溶液中に多孔性担体を浸漬する方法または多孔性担体にリチウム化合物とセシウム化合物の含有溶液を噴霧する方法が挙げられる。なお、該処理は、リチウム化合物とセシウム化合物の両方を含有する溶液で行ってもよいし、リチウム化合物含有溶液での処理とセシウム化合物含有溶液での処理を別々に行ってもよい。乾燥処理としては、含浸処理後、多孔性担体と余剰のリチウム化合物とセシウム化合物の含有溶液を分離後、減圧乾燥、あるいは加熱処理による乾燥等が挙げられる。該加熱処理としては、好ましくは100～300、更に好ましくは130～200での空気、窒素等の不活性ガス、過熱水蒸気を利用する方法が好ましい。特に好ましいのは過熱水蒸気を利用する方法である。

20

30

## 【 0 0 1 4 】

本発明の前処理工程で使用されるリチウム化合物は特に制限はないが、本処理工程で、一旦担体に担持させたりチウム成分の再溶出の起こりにくいという観点から、水への溶解度が比較的低いものが望ましく、炭酸リチウム、重炭酸リチウムあるいは、シュウ酸リチウム、酢酸リチウム等のカルボン酸のリチウム塩が好ましく、炭酸リチウム又は重炭酸リチウムが特に好ましい。また、溶媒としては、使用するリチウム化合物に対して、不活性で、溶解性が高ければ、特に限定なく使用でき、低沸点の有機溶媒、水等が挙げられる。

## 【 0 0 1 5 】

また、本発明で使用されるセシウム化合物の種類は特に限定はなく、セシウムの硝酸塩、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩等が例示される。なお、この場合に使用するリチウム化合物と同一のアニオン塩を使用することが取り扱い上、好ましく、例えば、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩等が好ましい。

40

## 【 0 0 1 6 】

この場合、担体に含浸させる全セシウム量の好ましくは5～95%、更に好ましくは10～80%を、リチウム化合物と同時に前処理工程で含浸加熱処理を行い、担体にリチウムとともにセシウムも沈着担持させる。従って、この前処理工程で担体に担持されるセシウムの含有量は、好ましくは50～1800ppm、更に好ましくは75～1375ppmである。なお、前処理工程でのセシウムの担持量が多すぎると、後述する本処理工程でのセシウム担持量を少なくすることになり、選択性が低下するので、あまり好ましくない。

50

本発明の方法を採用することで、本処理工程のみで全セシウムを含浸させる方法と比較して、より高い選択性を有する触媒を得ることができる。

【0017】

(触媒の調製、本処理工程)

本処理工程は、前記の前処理工程でリチウムとセシウムを担持させた多孔性担体に、銀化合物及びセシウム化合物を含有する溶液を含浸させ加熱処理させる工程である。

【0018】

本処理工程で、銀を担体に沈着担持させるために有利に使用される銀化合物としては、例えばアミン化合物と溶媒中で可溶性錯体を形成し、そして500以下、好ましくは300以下、より好ましくは260以下の温度で分解して銀を析出するものがある。その例としては、酸化銀、硝酸銀、炭酸銀、あるいは、酢酸銀、シュウ酸銀などの各種カルボン酸銀を挙げることができるが、シュウ酸銀が特に好ましい。錯体形成剤としてのアミン化合物は、上記銀化合物を溶媒中で可溶化し得るものが用いられる。かかるアミン化合物としては、例えばピリジン、アセトニトリル、アンモニア、1～6個の炭素を有するアミン類などが挙げられる。中でもアンモニア、ピリジン、ブチルアミンなどのモノアミン、エタノールアミンなどのアルカノールアミン、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミンの如きポリアミンが好ましい。特にエチレンジアミン及び/又は1,3-プロパンジアミンの使用、特にその混合使用が最適である。

10

【0019】

銀化合物の含浸方法としては、銀化合物をアミン化合物との水溶液の形として用いることが最も現実的であるが、アルコールなどを加えた水溶液としても用い得る。最終的には触媒成分として5～30重量%の銀が担持されるように含浸液中の銀濃度は決定される。また、含浸の後、要すれば減圧、加熱、スプレー吹き付けなどを併せて行うこともできる。アミンは銀化合物を錯化するために必要な量(通常アミノ基2個が銀1原子に対応する)で加えられる。この場合アミン化合物は、上記必要量より5～30%過剰に加えるのが、反応性の面から好ましい。

20

【0020】

本処理工程で使用されるセシウム化合物は、前記の前処理工程の説明で掲げたものを使用すればよい。セシウム化合物は銀化合物水溶液中に溶解し、銀と同時に担体上に担持すればよい。この本処理工程で担体に担持されるセシウムの含有量は好ましくは200～2000ppm、更に好ましくは225～1525ppmである。本処理工程でのセシウムの担持量が少なければ、選択性が低下し、逆に多すぎる(即ち全セシウム量が多くなる)と活性、選択性が低下する。

30

なお、本発明ではリチウム化合物を前処理工程で含浸させることを特徴の一つとしているが、本処理工程でリチウム化合物の一部を含浸させることを排除するものではない。

【0021】

含浸後の加熱処理は、銀が担体上に析出するのに必要な温度と時間を測定して実施する。担体上に銀ができるだけ均一に、微細な粒子で存在するように析出する条件を選ぶことが最も好ましい。一般的に加熱処理は、高温、長時間となるほど、析出した銀粒子の凝集を促進するので好ましくない。好ましい加熱処理は、130～300で、加熱した空気(又は窒素などの不活性ガス)又は、過熱水蒸気を使用して、5分から30分の短時間行われる。好ましい上記熱処理は、触媒調製工程の時間短縮という観点からも望ましく、他に過熱水蒸気を使用すると、担体上の銀の分布が均一になり触媒性能も向上するので特に好ましい。

40

【0022】

(反応方法)

本発明の触媒を用いてエチレンをエチレンオキシドに転換する反応は、慣用操作で実施できる。反応圧力は通常0.1～3.6MPa(0～35kg/cm<sup>2</sup>G)であり、反応温度は通常180～350、好ましくは200～300である。反応原料ガスの組成は、一般に、エチレンが1～40容量%、分子状酸素が1～20容量%の混合ガスが用いら

50

れ、また、一般に希釈剤、例えばメタンや窒素等の不活性ガスを一定割合、例えば1～70容量%で存在させることができる。分子状酸素含有ガスとしては、通常、空気あるいは工業用酸素が用いられる。更に、反応改変剤として、例えばハロゲン化炭化水素を0.1～50ppm程度、反応原料ガスに加えることにより触媒中のホットスポットの形成を防止でき、且つ触媒の性能、殊に触媒選択性を大幅に改善させることができる。

【0023】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例等に用いた担体の物性を以下の表-1に示す。

【0024】

【表1】

表-1

担体	表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	吸水率 (%)	平均 細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	シリカ 含有量 (%)
A	1.04	32.3	1.4	3.0
B	1.05	36.3	1.5	0.07
C	1.11	40.6	1.2	0.42
D	0.93	28.0	1.2	1.3
E	1.09	42.8	1.2	5.9
F	1.20	35.9	1.5	6.0
G	1.55	34.1	1.1	2.6
H	1.55	33.8	1.1	6.0
I	1.49	34.8	1.2	2.6

【0025】

実施例1

(1) 担体の前処理

- アルミナ担体A(表面積 $1.04\text{m}^2/\text{g}$ 、吸水率32.3%、平均細孔径 $1.4\mu\text{m}$ 、シリカ3%、 $8\times 3\times 8\text{mm}$ のリング状)50gを炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )0.94gと炭酸セシウム( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )0.087gが溶解した水溶液100mlに浸漬させ、余分な液を切り、次いで、これを150の過熱水蒸気にて15分間、2m/秒の流速で加熱し、リチウムとセシウム成分を含浸させた担体を調製した。

【0026】

(2) シュウ酸銀の調製

硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )228gとシュウ酸カリウム( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ )135gを各々1リットルの水に溶解した後、水溶液中で60に加熱しながら徐々に混合し、シュウ酸銀の白色沈殿を得た。濾過後、蒸留水により沈殿を洗浄した。

【0027】

(3) 銀アミン錯体溶液の調製

10

20

30

40

50

(2) で得たシュウ酸銀 ( $\text{AgC}_2\text{O}_4$ 、含水率 19.47%) の一部 (12.3 g) を、エチレンジアミン 3.42 g、プロパンジアミン 0.94 g、及び水 4.54 g よりなるアミン混合水溶液に徐々に添加して溶解させ、銀アミン錯体溶液を調製した。この銀アミン錯体溶液に、攪拌しながら塩化セシウム ( $\text{CsCl}$ ) 1.14 重量% と硝酸セシウム ( $\text{CsNO}_3$ ) 1.98 重量% を含有する混合水溶液 1 ml を添加した。該混合液に、更に、水酸化バリウム八水和物 ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) の 0.66 重量% 水溶液 1 ml を添加した。

#### 【0028】

##### (4) 銀触媒の調製

(1) で調製したリチウムとセシウムが含浸された - アルミナ担体 50 g を、(3) で得たセシウム及びバリウムを含有するこの銀アミン錯体溶液に、エバポレーター中で減圧下、40 の加温中で含浸した。この含浸担体を 200 の過熱水蒸気にて 15 分間、2 m/秒の流速で加熱し、触媒を得た。該触媒における銀 (Ag)、セシウム (Cs)、リチウム (Li) 及びバリウム (Ba) の担持率は 12%、595 ppm、500 ppm、50 ppm であった。

#### 【0029】

##### (5) エチレンの酸化反応

上記方法で調製した触媒を、6 ~ 10 メッシュに碎き、その 3 ml を内径 7.5 mm の SUS 製反応管に充填し、反応ガス (エチレン 30%、酸素 8.5%、塩化ビニル 1.5 ppm、二酸化炭素 6.0%、残り窒素) を、 $\text{GHSV } 4300 \text{ hr}^{-1}$ 、圧力 0.8 MPa ( $7 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ ) で流し、反応を行った。反応を開始して 1 週間経過後の、酸素転化率が 40% になるときの反応温度  $T_{40}$  ( ) と酸素転化率が 40% となるときのエチレン基準の酸化エチレンの選択率  $S_{40}$  (%) を表 - 2 に示す。

#### 【0030】

##### 実施例 2

リチウムの担持量が 300 ppm となるように前処理工程での炭酸リチウムの含浸量を変更した以外は実施例 1 と同様の方法で触媒を調製し反応を行った。反応結果を表 - 2 に示す。

#### 【0031】

##### 実施例 3

リチウムの担持量が 700 ppm となるように前処理工程での炭酸リチウムの含浸量を変更した以外は実施例 1 と同様の方法で触媒を調製し反応を行った。反応結果を表 - 2 に示す。

#### 【0032】

##### 実施例 4、5

前処理工程と本処理工程で担持させるセシウムの量を表 - 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様の方法で触媒を調製し反応を行った。反応結果を表 - 2 に示す。

#### 【0033】

##### 比較例 1、2

担体にリチウムを担持せず、かつ、前処理工程ではセシウムを担持させず、本処理工程で担持させるセシウムの量を表 - 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様の方法で触媒を調製し反応を行った。反応結果を表 - 2 に示す。

#### 【0034】

##### 比較例 3

前処理工程と本処理工程で担持させるセシウムの量を表 - 2 に示すように変更した以外は比較例 1 と同様の方法で触媒を調製し反応を行った。反応結果を表 - 2 に示す。

#### 【0035】

##### 比較例 4

リチウムの担持量が 500 ppm となるように本処理工程で硝酸リチウムを含浸させた以外は比較例 1 と同様の方法で触媒を調製し反応を行った。反応結果を表 - 2 に示す。なお

10

20

30

40

50

、硝酸リチウムの代わりに炭酸リチウムの使用を試みたが、銀アミン錯体溶液中への炭酸リチウムの溶解度が低く、リチウムを500 ppm相当担持させることができなかった。

【0036】

比較例5

リチウム原子の担持量が500 ppmとなるように本処理工程で硝酸リチウムを含浸させた以外は比較例3と同様の方法で触媒を調製し反応を行った。反応結果を表-2に示す。

【0037】

【表2】

表-2

	担持させた リチウム量 (ppm)		担持させた セシウム量 (ppm)		T <sub>40</sub> (°C)	S <sub>40</sub> (%)
	前処理 工程	本処理 工程	前処理 工程	本処理 工程		
実施例1	500	0	200	395	229.3	81.6
実施例2	300	0	200	395	229.1	81.5
実施例3	700	0	200	395	228.1	81.6
実施例4	500	0	100	632	236.1	81.6
実施例5	500	0	300	316	227.0	81.7
比較例1	0	0	0	595	235.0	80.5
比較例2	0	0	0	395	224.0	78.4
比較例3	0	0	200	395	240.2	81.1
比較例4	0	500	0	595	247.1	80.4
比較例5	0	500	200	395	244.4	78.1

【0038】

実施例6～16

担体の種類、セシウムの担持段階と担持量を表-3に示すように変更した以外は実施例1と同様の方法で触媒を調製し反応を行った。反応結果を表-3に示す。

【0039】

【表3】

10

20

30

40



表-3

	担体	担持させた リチウム量 (ppm)		担持させた セシウム量 (ppm)		T <sub>40</sub> (°C)	S <sub>40</sub> (%)
		前処理 工程	本処理 工程	前処理 工程	本処理 工程		
実施例6	B	500	0	100	395	225.9	81.3
実施例7	C	500	0	100	395	225.7	81.6
実施例8	D	500	0	100	395	231.8	81.4
実施例9	E	500	0	200	395	230.4	81.5
実施例10	F	500	0	300	395	227.9	81.5
実施例11	G	500	0	200	552	222.0	81.8
実施例12	G	500	0	200	710	227.2	81.9
実施例13	G	500	0	300	474	223.6	81.9
実施例14	G	500	0	300	631	229.0	81.8
実施例15	H	500	0	200	552	214.8	81.4
実施例16	H	500	0	200	715	229.1	81.4

## 【0040】

## 実施例17

セシウムの担持段階と担持量を表-4に示すように変更し、かつ、銀アミン錯体溶液中に、更に過レニウム酸アンモニウムを添加した以外は実施例1と同様の方法で触媒を調製し反応を行った。該触媒における銀(Ag)、セシウム(Cs)、リチウム(Li)及びレニウム(Re)の担持率は12%、870ppm、500ppm、370ppmであった。反応結果を表-4に示す。

本実施例の触媒ではレニウム成分添加の影響で反応温度がT<sub>40</sub>が高くなっているが、選択率(S<sub>40</sub>)の顕著な向上が認められる。

## 【0041】

## 実施例18

担体Aの代わりに担体Iを用い、本処理工程で用いる銀アミン錯体溶液中に、所定量の硝酸セシウム(CsNO<sub>3</sub>)、タングステン酸リチウム(Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)及び硝酸リチウム(LiNO<sub>3</sub>)を添加した以外は、実施例1と同様の方法で調製し、反応を行った。Ag、Cs、W及びLiの担持率は、20%、937ppm、468ppm、667ppmであった。反応結果を表-4に示す。

## 【0042】

## 【表4】

10

20

30

40

表-4

	担体	担持させた リチウム量 (ppm)		担持させた セシウム量 (ppm)		T <sub>40</sub> (°C)	S <sub>40</sub> (%)
		前処理 工程	本処理 工程	前処理 工程	本処理 工程		
実施例17	A	500	0	200	670	256.0	87.9
実施例18	I	455	212	91	846	226.1	82.7

10

【0043】

【発明の効果】

本発明の触媒を用いることにより、従来の触媒と比較して温和な条件下で高い選択率でエチレンオキシドを製造することができる。

20

## 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 100103997

弁理士 長谷川 暁司

(72)発明者 岩倉 具敦

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 今元 孝子

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 仲代 克己

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開昭62-004444(JP,A)

特開平04-317741(JP,A)

特開平06-296867(JP,A)

特開平08-224477(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00~38/74

C07D301/10

JSTPlus(JOIS)

CAplus(STN)