

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4726349号
(P4726349)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月22日(2011.4.22)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 23/66 (2006.01)	BO1J 23/66 Z
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10 3O1J
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08
CO7D 301/10 (2006.01)	CO7D 301/10
CO7D 303/04 (2006.01)	CO7D 303/04

請求項の数 8 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-236867 (P2001-236867)
 (22) 出願日 平成13年8月3日(2001.8.3)
 (65) 公開番号 特開2003-47851 (P2003-47851A)
 (43) 公開日 平成15年2月18日(2003.2.18)
 審査請求日 平成20年3月17日(2008.3.17)

(73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 100072349
 弁理士 八田 幹雄
 (74) 代理人 100110995
 弁理士 奈良 泰男
 (74) 代理人 100114649
 弁理士 宇谷 勝幸
 (72) 発明者 島 昌秀
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株
 式会社日本触媒内
 (72) 発明者 高田 旬
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株
 式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化エチレン製造用触媒、その製造方法および当該触媒による酸化エチレンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- アルミナ粉体を主骨材とし、完成担体中にアルミニウムが Al_2O_3 換算で 95 ~ 99 質量% (担体)、ケイ素が SiO_2 換算で 0.1 ~ 5 質量% (担体)、カルシウムが CaO 換算で 0.05 ~ 1 質量% (担体) かつカリウムが K_2O 換算で 0.05 ~ 1 質量% (担体) を含有し、かつ BET 比表面積が 0.05 ~ 10 m^2/g 、吸水率が 10 ~ 70 %、平均細孔径が 0.1 ~ 5 μm かつ気孔率が 40 ~ 80 % である担体に銀を担持した銀触媒であって、反応ガスを流通する以前の触媒の単位表面積当たりの銀粒子数が、 $1 \times 10^{11} ~ 7.8 \times 10^{12}$ 個/ m^2 であることを特徴とする酸化エチレン製造用触媒。

【請求項2】

銀担持量が 1 ~ 30 質量% である請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

銀の担体に対する被覆率が、10 ~ 90 % である請求項1 または 2 に記載の触媒。

【請求項4】

リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選択される少なくとも1つの元素を、その含有量が触媒の質量基準で、合算して、0.0001 ~ 5 質量% (酸化物 M_2O として換算) で含有する請求項1 ~ 3 のいずれか一つに記載の触媒。

【請求項5】

- アルミナ粉体を主骨材とし、完成担体中にアルミニウムが Al_2O_3 換算で 95 ~

99質量% (担体)、ケイ素が SiO_2 換算で0.1~5質量% (担体)、カルシウムが CaO 換算で0.05~1質量% (担体)かつカリウムが K_2O 換算で0.05~1質量% (担体)を含有する担体に銀およびアルカリ金属の錯体溶液を担持し、乾燥した後、酸素含有ガスの存在下で60~450の熱処理と、不活性ガス雰囲気中で450~700の高温加熱処理を行うことを特徴とする請求項1~4のいずれか一つに記載の触媒の製造方法。

【請求項6】

酸素含有ガスの存在下で60~450の熱処理を2段階以上で行うことを特徴とする請求項5に記載の触媒の製造方法。

【請求項7】

酸素含有ガスの存在下での該2段階以上の熱処理は、150~250および250~450で行われることを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項8】

請求項1~4のいずれか一つに記載の触媒を用いてエチレンを分子状酸素含有ガスにより気相酸化することを特徴とする酸化エチレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の元素を含有する担体に銀成分を担持し、この後熱処理してなる酸化エチレン製造用触媒、その製造方法および該触媒を用いた酸化エチレンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

エチレンを分子状酸素含有ガスにより気相酸化して酸化エチレンを製造する際に用いる酸化エチレン製造用触媒およびその担体について従来から数多くの文献が紹介されている。

【0003】

例えば、特開昭55-145677号公報には、アルミナ、シリカおよびチタニアの合計含有量が99質量%以上であり、元素の周期表のV a, V I a, V I I a, V I I I, I bおよびI I bの各族の金属含有量が金属酸化物合計量として0.1質量%未満であり、かつp K aが+4.8のメチルレッドにより酸性色を呈しない非酸性担体に銀および必要に応じてさらにアルカリ金属成分またはアルカリ土類金属成分を担持してなる銀触媒を使用することを特徴とする酸化エチレンの製造方法が開示されている。特開昭63-116743号公報には、主として - アルミナよりなり、特定の表面積、吸水率、平均細孔径、シリカ含量およびカルシウム含量を持ち、p K a + 4.8の指示薬によって検知しうる酸性を示す担体が開示されている。

【0004】

特開昭62-4444号公報には、アルミニウム化合物と元素の周期律表第I A属金属の塩とを混合し、焼成することで不純物の少ない担体が得られ、この担体を用いた触媒は安定性に優れていることが記載されている。特開平4-363139号公報には、 - アルミナに元素の周期律表I I I a - V I I aおよびI I I b - V b族の第4, 5および6周期の元素を含む担体が開示され、この担体を用いた触媒は高選択性かつ高寿命であることが記載されている。また、特開平5-200289号公報には、銀塩および錯体形成剤としてのアミンを含有する水性溶液を耐火性物質の成形体からなる多孔質担体に含浸し、該担体を過熱水蒸気で加熱して該担体上に銀を析出させて、耐火性物質の成形体からなる多孔質担体に少なくとも銀粒子が担持された触媒が記載されている。

【0005】

本出願人も、 - アルミナの表面に非晶質シリカの被覆層を設けた担体に触媒成分として銀とセシウムとを担持した酸化エチレン製造用触媒 (特開平2-194839号公報)、および - アルミナの表面に非晶質シリカ - アルミナの被覆層を設け、この担体に触媒成分として銀とセシウムとを担持した酸化エチレン製造用触媒 (特開平5-329368号

10

20

30

40

50

公報)を提案している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記特開平2-194839号公報および特開平5-329368号各公報に記載の触媒は触媒性能に優れ、工業的にある程度満足し得るものである。しかしながら、酸化エチレンの生産規模は大きく、選択率が僅か1%向上するだけでも、原料エチレンを著しく節約できるので、より優れた触媒性能を有する酸化エチレン製造用触媒を開発することが望ましい。

【0007】

したがって、本発明の目的は、触媒性能、すなわち活性、選択率および寿命に優れた酸化エチレン製造用触媒を調製することを可能とする酸化エチレン製造用触媒、その製造方法およびこの触媒を用いた酸化エチレンの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意研究の結果、
 - アルミナ粉体を主骨材とし、完成担体中にアルミニウムが Al_2O_3 換算で90~99.7質量%(担体)、ケイ素が SiO_2 換算で0.1~6質量%(担体)、カルシウムが CaO 換算で0.01~2質量%(担体)かつカリウムが K_2O 換算で0.01~2質量%(担体)を含有する担体に銀を担持した銀触媒であって、反応ガスを流通する以前の触媒の単位表面積当たりの銀粒子数が、 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$ 個/ m^2 であることを特徴とする酸化エチレン製造用触媒により解決されることを見出した。

【0009】

上記課題は、
 - アルミナ粉体を主骨材とし、完成担体中にアルミニウムが Al_2O_3 換算で95~99質量%(担体)、ケイ素が SiO_2 換算で0.05~5質量%(担体)、カルシウムが CaO 換算で0.05~1質量%(担体)かつカリウムが K_2O 換算で0.05~1質量%(担体)を含有する担体に銀を担持し、乾燥した後、酸素含有ガスの存在下で60~450の熱処理と、酸素非含有ガスの存在下で450~700の熱処理を行うことを特徴とする上記課題の触媒の製造方法によっても解決される。

【0010】

上記課題は、触媒を用いてエチレン分子状酸素含有ガスにより気相酸化することを特徴とする酸化エチレンの製造方法によっても解決される。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の触媒は、
 - アルミナを主成分として、ケイ素、カルシウム、カリウムを含有する担体に担持した銀触媒であって、反応ガスを流通する以前の触媒の単位表面積当たりの銀粒子数(以下、比銀粒子数という)が $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$ 個/ m^2 であることを特徴とする酸化エチレン製造用触媒である。

【0012】

上記の比銀粒子数が 10^{11} 個/ m^2 未満では、活性点の減少に伴い、活性が著しく低下し、選択率も低下する。一方、比銀粒子数が 10^{13} 個/ m^2 を上回る場合には、活性は増大するものの、担体上に分散する銀と反応促進剤であるアルカリ金属のバランス状態に著しく悪い影響を受けたものと考えられるが、選択率は低下する。

【0013】

本発明の触媒に用いられる担体は、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、カルシウム化合物およびカリウム化合物を加え、さらには通常、有機結合剤、気孔形成剤および水を加えてよく混合したものを、1000~2000、好ましくは、1300~1700の範囲の温度で焼成して得られるものである。この焼成操作により
 - アルミナの外表面およびその気孔の内表面上に非晶質シリカ-カルシウム-カリウムの被覆層が形成され、エチレンオキドを生成するのに適切な銀粒子および反応促進剤としてのアルカリ金属の配置が可能になると考えられる。

10

20

30

40

50

【0014】

上記アルミニウム化合物は、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 θ -アルミナ、シリカ-アルミナ等が挙げられ、特に、 δ -アルミナが好適であるが、 γ -アルミナ以外のアルミニウム化合物を添加してもよい。 δ -アルミナそれ自体には特に制限はなく、一般に δ -アルミナとして用いられているものであればいずれでも使用することができるが、特にその1kg当りのアルカリ金属含量が1~70ミリモル(mmol)(本発明では1~70mmol/kg(δ -アルミナ)と表示する)の範囲にあるものが好ましい。上記 δ -アルミナとしては、水酸化アルミニウム、 δ -アルミナ、 θ -アルミナなどの δ -アルミナ前駆体を熱処理することにより得られるが、特にパイヤー法焼成アルミナが好適に用いられ、 Al_2O_3 含有量が98質量%以上、好ましくは99.5質量%以上が好適であり、かつCaO含有量が0.01~1.0質量%、好ましくは0.02~0.5質量%が好適である。アルミナ結晶自体が粉体粒子を形成していても、微細なアルミナ結晶が粉体粒子を形成していてもよい。アルミナ粉体粒子径が50~100 μm であるのが好ましく、アルミナ結晶が粒子を形成している場合は、アルミナ結晶径が0.1~5 μm であるのが好適である。またBET比表面積が0.5~20 m^2/g 、好ましくは0.7~4 m^2/g であるものが、その上さらに1700℃で2時間焼成による線収縮率が12~20%のものが好適に用いられる。なお、「1700℃で2時間焼成による線収縮率」とは、 δ -アルミナを結晶の大きさまで粉碎した試料を1ton/cm²の圧力で成形し、この成形体を1700℃で2時間焼成したときの線収縮率を意味する。

10

【0015】

上記ケイ素化合物としては、カルシウム化合物、カリウム化合物および鉄化合物とともに焼成することにより、シリカ-カルシウム-カリウムの非晶質層を形成し得るものであればいずれでも使用することができる。その代表例としては、シリカ、長石、粘土、窒化ケイ素、炭化ケイ素、シリカ-アルミナ、ムライト、シラン、ケイ酸塩、アルミノケイ酸塩などを挙げることができる。これらは単独でも、あるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。また、合成品でも、天然物でもよい。ケイ素化合物の形態についても特に制限はなく、粉体、ゾル、溶液などのいずれの形態で添加してもよい。これらケイ素化合物が粉体の場合、1~300nm、好ましくは1~20nmの粒径を有するケイ素化合物が好適に用いられる。これらケイ素化合物のなかでも、1~300nm、好ましくは1~20nmの粒径を有するコロイド状のシリカが好適に用いられる。このコロイド状のシリカはゾルとして用いるのが分散の容易さから好ましい。コロイド状のシリカは、ケイ酸ソーダ水溶液を酸で中和して、一旦ゲルとした後、解膠する方法、ケイ酸ソーダ水溶液をイオン交換により脱ソーダ化する方法によって得ることができる。

20

30

【0016】

上記カルシウム化合物としては、水酸化カルシウムが焼成操作後の灰分が少ないので好適に用いられる。

【0017】

上記カリウム化合物としては、水酸化カリウムが焼成操作後の灰分が少ないので好適に用いられる。

【0018】

上記有機結合剤としては、酸化エチレン製造用触媒の担体の調製に一般に用いられている有機結合剤を用いることができる。その代表例としては、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、コーンスターチなどを挙げることができる。これらのうち、メチルセルロースおよびコーンスターチが焼成操作後の灰分が少ないので好適に用いられる。

40

【0019】

本発明の担体中のアルミニウム含量は、 Al_2O_3 換算で、完成担体1g当り900mg~997mgである(本発明では95~99質量%(担体)と表示する)。担体中に9.9質量%より多くアルミナが存在すると、銀の化学的性質に影響を及ぼす酸点が発現しにくくなるため、好ましくない。完成担体中のアルミニウム含量は、 Al_2O_3 換算で、完

50

成担体中 $9.5 \sim 9.9$ 質量% (担体)、より好ましくは $9.7 \sim 9.8$ 質量% (担体) である。

【0020】

本発明の担体中のケイ素含量は、 SiO_2 換算で、 $0.01 \sim 6$ 質量% (担体)、 $0.1 \sim 5$ 質量% (担体)、より好ましくは $0.2 \sim 3$ 質量% (担体) である。ケイ素含量が 0.1 質量% (担体) より少なかつたり、あるいは 5 質量% (担体) を超えると、酸化エチレン選択率および/または触媒活性が低下して本発明の目的を達成することができない。

【0021】

本発明の担体中のカルシウム含量は、 CaO 換算で、 $0.05 \sim 1$ 質量% (担体)、より好ましくは $0.1 \sim 0.3$ 質量% (担体) である。カルシウム含量が 0.05 質量% (担体) より少なかつたり、あるいは 1 質量% (担体) を超えると、酸化エチレン選択率および/または触媒活性が低下して本発明の目的を達成することができない。

10

【0022】

本発明の担体中のカリウム含量は、 K_2O 換算で、 $0.05 \sim 1$ 質量% (担体)、より好ましくは $0.1 \sim 0.3$ 質量% (担体) である。カリウム含量が 0.05 質量% (担体) より少なかつたり、あるいは 1 質量% (担体) を超えると、酸化エチレン選択率が低下して本発明の目的を達成することができない。

【0023】

当該担体中のアルミニウム、ケイ素、カルシウムおよびカリウムの含量は、蛍光X線分析等によって、測定することができる。

20

【0024】

本発明の触媒に用いる担体の調製方法は、特に限定されないが、一例を挙げれば、アルミニウム化合物に、ケイ素化合物、カルシウム化合物、カリウム化合物、鉄化合物および有機結合剤を混合し、押出成形した後、 $1000 \sim 2000$ の温度で焼成すればよい。具体的には、例えば、 γ -アルミナに、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、カルシウム化合物、カリウム化合物および有機結合剤を添加し、さらに必要に応じて水を加えてニーダなどの混練機を用いて十分に混合した後、押出成形、造粒、乾燥し、 $1000 \sim 2000$ 、好ましくは $1200 \sim 1700$ 、より好ましくは $1300 \sim 1600$ の温度で焼成する。さらに焼成後、常温まで冷却した後、水で洗浄する。上記押出成形は湿式でも乾式でもよいが、通常、湿式の押出成形を行う。また、上記乾燥は、通常、 $80 \sim 900$ の範囲の温度で行うが、省略してもよい。上記洗浄は煮沸洗浄が好ましく、その洗浄液の比抵抗が $10000 \text{ cm} (25)$ 以上となるように洗浄することが好適であるが、省略してもよい。

30

【0025】

なお、有機結合剤とともに、桃、杏、クルミなどの殻、種子などを均一粒径に揃えたもの、あるいは粒子径が均一で焼成により消失する物質などを気孔形成剤として一緒に用いてもよい。

【0026】

本発明触媒の担体の形状には特に制限はなく、通常、球状、ペレット状、リング状などの粒状で用いられる。また、その大きさについては、その平均相当直径は、通常、 $3 \sim 20$ mm であり、好ましくは $5 \sim 10$ mm である。

40

【0027】

本発明の触媒の担体の比表面積は、通常、 $0.05 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。比表面積が低すぎると焼結が過度に進行しているため十分な吸水率が得られず、触媒成分の担持が困難になり、逆に比表面積が高すぎると細孔径が小さくなり、生成物であるエチレンオキシドの逐次酸化が促進される。吸水率は、通常、 $10 \sim 70\%$ であり、好ましくは $20 \sim 60\%$ 、より好ましくは $30 \sim 50\%$ である。吸水率が低すぎると触媒成分の担持が困難になり、逆に高すぎると十分な担体の強度が得られない。平均細孔径は、通常、 $0.1 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.2 \sim 3 \text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 0.9 \text{ }\mu\text{m}$ である。平均細孔径が

50

大きすぎると活性が低下し、逆に小さすぎるとガスの滞留により生成物である酸化エチレンの逐次酸化が促進される。気孔率は、通常、40～80%であり、好ましくは50～70%である。気孔率が低すぎると担体比重が過度に大きくなり、逆に高すぎると十分な担体の強度が得られない。

【0028】

本発明の酸化エチレン製造用触媒は、酸化エチレン製造用触媒の調製に一般に用いられている方法にしたがって調製することができる。担体に担持する触媒成分は、銀単独でも、あるいは銀とアルカリ金属、例えばセシウムなどの反応促進剤との組み合わせでもよい。本発明の「銀成分を担持」とするとは、銀単独のほかに、銀と反応促進剤とを担持する態様を包含する。

10

【0029】

好ましくは、例えば、銀を形成させるための銀化合物単独、または銀化合物および銀錯体を形成するための錯化剤、もしくはさらに必要に応じて用いる反応促進剤を含む水溶液を調製し、これに担体を含浸し、乾燥、熱処理する。この後、さらに高温加熱処理することがより好ましい。

【0030】

この乾燥は、60～120の温度で、空気などの酸素含有ガス、または窒素などの不活性ガス雰囲気中で行うことができ、特に不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

【0032】

この熱処理は、空気などの酸素含有ガス、または窒素などの不活性ガス雰囲気中で60～450の温度で行うのが好ましく、1段階でも良いが、2段階以上で行うことが好ましい。特に、第1段階目は、酸素含有ガス雰囲気中、150～250で0.02～1.0時間が適当である。その後さらに第2段階目として、酸素含有ガス雰囲気中で250～450で0.02～1.0時間処理したものがより好適である。

20

【0033】

この高温加熱処理は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどから選択される不活性ガス雰囲気中で450～700で0.1～1.0時間で処理することが好ましい。

【0034】

上記酸素含有ガス雰囲気は、例えば、空気雰囲気、酸素濃度を調節したガス雰囲気が挙げられる。

30

【0035】

上記不活性ガス雰囲気は、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴンなどから選択される不活性ガス雰囲気、水素、一酸化炭素などから選択される還元性ガス雰囲気、あるいは、不活性ガスと還元性ガスの混合ガス雰囲気が挙げられる。

【0036】

上記銀化合物の代表例としては、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を挙げることができる。錯化剤の代表例としては、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を挙げることができる。反応促進剤の代表例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムのアルカリ金属、タリウム、硫黄、クロム、モリブデン、タングステンなどを挙げることができるがアルカリ金属が好ましい。これらは単独でも、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

40

【0037】

本発明の酸化エチレン製造用触媒としては、触媒成分として銀とセシウムなどの反応促進剤とを担持したものが好ましい。銀の担持量は、触媒の質量基準で、通常、1～30質量%であり、好ましくは5～20質量%である。リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムのアルカリ金属およびタリウムよりなる群から選択される少なくとも1つの元素を反応促進剤として用いる場合、合算して、触媒の質量基準で、通常0.001～5質量%（酸化物M₂Oとして換算）、好ましくは、0.001～3質量%、より好ましくは0.01～2質量%、さらに好ましくは0.1～1質量%である。また、銀の

50

担体に対する被覆率は、低過ぎると担体露出面の増加に伴い逐次酸化を起こす異性化活性点が増加するため、選択率に悪影響を及ぼし、一方、高過ぎると反応中の銀の凝集が甚だしく、いずれの場合も好ましくない。銀の担体に対する被覆率は、10～90%が好適であり、より好ましくは15～80%、さらに好ましくは20～60%である。本発明において、銀の担体に対する被覆率は、半球近似で算出されるものとし、下記式で示される。

【0038】

【数1】

銀の担体に対する被覆率 (%) =

$$\left[\text{触媒比表面積 (m}^2/\text{g)} - \text{担体比表面積 (m}^2/\text{g)} \right] /$$

$$\text{担体比表面積 (m}^2/\text{g)} \times 100$$

10

【0039】

本発明のエチレンを気相酸化して酸化エチレンを製造する方法は、触媒として上記の酸化エチレン製造用触媒を用いる点を除けば、従来から一般に用いられている方法によって行うことができる。

【0040】

具体的には、例えば、エチレン0.5～40容量%、酸素3～10容量%、炭酸ガス5～30容量%、残部が窒素、アルゴン、水蒸気などの不活性ガス、メタン、エタンなど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、塩化ジフェニルなどの有機ハロゲン化物を含む原料ガスを1000～30000 hr⁻¹ (STP)、好ましくは3000～8000 hr⁻¹ (STP)の空間速度、0.2～4 MPa、好ましくは1.5～4 MPaの圧力、180～300、好ましくは200～260の温度で上記の酸化エチレン製造用触媒に接触させる。

20

【0041】

なお、上記残余ガス中のエタンは3容量%以下が好ましく、さらに0.5容量%以下が好適である。

【0042】

また、上記残余ガス中の有機ハロゲン化物は100 ppm以下が好ましく、さらに10 ppm以下が好適である。

30

【0043】

また、エチレン21容量%、酸素7容量%、二酸化炭素6容量%、メタン50容量%、アルゴン14容量%、窒素1.7容量%、エタン0.3容量%、エチルクロライド3 ppmの組成からなる反応ガスを流通し、エチレン転化率が原料ガスに対し3%の場合の100時間経過後の触媒の平均銀粒子径が、上記組成のガスを流通前の触媒の平均粒子数に対して、0.5～0.9倍に減少することによって安定化された触媒が寿命性能に良く、これは担体表面、銀および反応ガス条件に適合した銀の形態をとっているものと考えられる。

【0044】

【実施例】

40

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

【0045】

実施例1

- アルミナ粉体A (アルミナ平均結晶径: 1 μm、アルミナ平均粒子径: 65 μm、BET比表面積: 1.5 m²/g、1700 で2時間焼成による線収縮率: 15%) 94質量部、アルミナゾル (日産化学株式会社製、アルミナゾル-200、以下、単にアルミナゾルという) を3.5質量部 (Al₂O₃として)、シリカゾル (日産化学株式会社製、スノーテックス-O、以下、単にシリカゾルという) を2.2質量部 (SiO₂として)、水酸化カルシウム0.2質量部 (CaOとして)、水酸化カリウム0.1質量部 (K₂Oとして)、メチルセルロース6質量部およびコーンスターチ6質量部、クルミ殻 (平均

50

粒径100～170 μm、以下、単にクルミ殻という)30質量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水40質量部を加えて十分混合した。この混合物をリング状に押出成形した後、造粒、乾燥し、1500 で2時間焼成して担体(A)を得た。

【0046】

この担体は、アルミニウム含量が97.5質量%(担体)、シリカ含量が2.2質量%(担体)、カルシウム含量が0.2質量%(担体)かつカリウム含量が0.1質量%(担体)であった。また、平均相当直径は8mm、BET比表面積は0.58 m²/g、吸水率は39%、平均細孔径は0.7 μmかつ気孔率は60%であった。

【0047】

上記のようにして得られた担体を純水で3回煮沸洗浄し、乾燥させた。この洗浄担体210gにシュウ酸銀57.3g、モノエタノールアミン38.6ml、水41.4mlおよび硝酸セシウム0.22gからなる錯体溶液を含浸させた後、加熱、濃縮し、さらに120 で40分間乾燥した後、空気気流で170 で30分間、270 で30分間加熱した後常温まで放冷し、さらに窒素雰囲気下600 で1時間熱処理して、酸化エチレン製造用触媒(a)を得た。

【0048】

触媒(a)のBET比表面積は0.88 m²/gであり、また、比銀粒子数は、3.2 × 10¹²個/m²であった。

【0049】

実施例2

- アルミナ粉体Aを93質量部(Al₂O₃として)、アルミナゾルを2質量部(Al₂O₃として)、シリカゾルを4.8質量部(SiO₂として)、水酸化カルシウム0.1質量部(CaOとして)、水酸化カリウム0.1質量部(K₂Oとして)、メチルセルローズ6質量部およびコーンスターチ6質量部、クルミ殻30質量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水40質量部を加えて十分混合した。この混合物をリング状に押出成形した後、造粒、乾燥し、1300 で2時間焼成して担体(B)を得た。

【0050】

この担体は、アルミニウム含量が95質量%(担体)、シリカ含量が4.7質量%(担体)、カルシウム含量が0.2質量%(担体)かつカリウム含量が0.1質量%(担体)であった。また、平均相当直径は8mm、BET比表面積は0.64 m²/g、吸水率は45%、平均細孔径は0.9 μmかつ気孔率は62%であった。

【0051】

上記のようにして得られた担体を純水で3回煮沸洗浄し、乾燥させた。この洗浄担体210gにシュウ酸銀63.2g、モノエタノールアミン42.6ml、水37.4mlおよび硝酸セシウム0.24gからなる錯体溶液を含浸させた後、加熱、濃縮し、さらに120 で30分間乾燥した後、空気気流で230 で30分間、430 で30分間加熱した後常温まで放冷し、さらに窒素雰囲気下530 で4時間熱処理して、酸化エチレン製造用触媒(b)を得た。

【0052】

触媒(b)のBET比表面積は0.95 m²/gであり、また、比銀粒子数は、4.1 × 10¹²個/m²であった。

【0053】

実施例3

- アルミナ粉体B(アルミナ平均結晶径:50 μm、アルミナ平均粒子径:50 μm、BET比表面積:2.8 m²/g、1700 で2時間焼成による線収縮率:15%)を92質量部、アルミナゾルを7.5質量部(Al₂O₃として)、シリカゾルを1.0質量部(SiO₂として)、水酸化カルシウム0.3質量部(CaOとして)、水酸化カリウム0.2質量部(K₂Oとして)、メチルセルローズ6質量部およびコーンスターチ6質量部、クルミ殻30質量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水40質量部を加えて十分混合した。この混合物をリング状に押出成形した後、造粒、乾燥し、1400

10

20

30

40

50

で2時間焼成して担体(C)を得た。

【0054】

この担体は、アルミニウム含量が98.5質量%(担体)、シリカ含量が1.0質量%(担体)、カルシウム含量が0.3質量%(担体)かつカリウム含量が0.2質量%(担体)であった。また、平均相当直径は8mm、BET比表面積は1.5m²/g、吸水率は41%、平均細孔径は0.6μmかつ気孔率は61%であった。

【0055】

上記のようにして得られた担体を純水で3回煮沸洗浄し、乾燥させた。この洗浄担体210gにシュウ酸銀57.3g、モノエタノールアミン38.6ml、水41.4mlおよび硝酸セシウム0.22gからなる錯体溶液を含浸させた後、加熱、濃縮し、さらに1200で40分間乾燥した後、空気気流で170で30分間、270で30分間加熱した後常温まで放冷し、さらに窒素雰囲気下600で4時間熱処理して、酸化エチレン製造用触媒(c)を得た。

【0056】

触媒(c)のBET比表面積は、2.2m²/gであり、かつ比銀粒子数は、7.8×10¹²個/m²であった。

【0057】

比較例1

担体(A)を純水で3回煮沸洗浄し、乾燥させた。この洗浄担体210gにシュウ酸銀0.573g、モノエタノールアミン0.4ml、水79.6mlおよび硝酸セシウム0.22gからなる錯体溶液を含浸させた後、加熱、濃縮し、さらに1200で40分間乾燥した後、空気気流で170で30分間、270で30分間加熱して、酸化エチレン製造用触媒(d)を得た。

【0058】

触媒(d)の比銀粒子数は、3.4×10¹⁰個/m²であった。

【0059】

比較例2

- アルミナ粉体Aを70質量部、チタニア粉体(BET比表面積:7.5m²/g)25質量部、アルミナゾルを3.5質量部(Al₂O₃として)、シリカゾルを1質量部(SiO₂として)、水酸化カルシウム0.2質量部(CaOとして)、水酸化カリウム0.05質量部(K₂Oとして)、メチルセルロース6質量部およびコーンスターチ6質量部、クルミ殻30質量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水40質量部を加えて十分混合した。この混合物をリング状に押出成形した後、造粒、乾燥し、1500で2時間焼成して担体(D)を得た。

【0060】

担体(D)を純水で3回煮沸洗浄し、乾燥させた。この洗浄担体210gにシュウ酸銀0.573g、モノエタノールアミン0.4ml、水79.6mlおよび硝酸セシウム0.22gからなる錯体溶液を含浸させた後、加熱、濃縮し、さらに1200で40分間乾燥した後、空気気流で170で30分間、270で30分間加熱して、酸化エチレン製造用触媒(e)を得た。

【0061】

触媒(e)の比銀粒子数は、4.4×10¹⁰個/m²であった。

【0062】

比較例3

- アルミナ粉体Aを85質量部(Al₂O₃として)、アルミナゾルを2質量部(Al₂O₃として)、シリカゾルを7質量部(SiO₂として)、水酸化カルシウム3質量部(CaOとして)、水酸化カリウム3質量部(K₂Oとして)、メチルセルロース6質量部およびコーンスターチ6質量部、クルミ殻30質量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水40質量部を加えて十分混合した。この混合物をリング状に押出成形した後、造粒、乾燥し、940で4時間焼成して担体(E)を得た。

10

20

30

40

50

【0063】

この担体は、アルミニウム含量が87質量%（担体）、シリカ含量が7質量%（担体）、カルシウム含量が3質量%（担体）かつカリウム含量が3質量%（担体）であった。また、平均相当直径は8mm、BET比表面積は0.82m²/g、吸水率は4.6%、平均細孔径は0.9μmかつ気孔率は64%であった。

【0064】

上記のようにして得られた担体を純水で3回煮沸洗浄し、乾燥させた。この洗浄担体210gにシュウ酸銀63.2g、モノエタノールアミン42.6ml、水37.4mlおよび硝酸セシウム0.27gからなる錯体溶液を含浸させた後、加熱、濃縮し、さらに120で30分間乾燥した後、空気気流で230で30分間、430で30分間加熱した後常温まで放冷し、さらに窒素雰囲気下530で4時間熱処理して、酸化エチレン製造用触媒（f）を得た。

10

【0065】

触媒（f）の比銀粒子数は、 2.6×10^{10} 個/m²であった。

【0066】

実施例4

触媒（a）～（f）を各々粉碎し、600～850μmに篩分け、その1.2gを内径3mm、管長600mmのステンレス鋼製の反応管に充填し、これに下記条件下にてエチレンの気相酸化を行った。エチレン転化率が原料ガスに対して3%の場合の120時間後および2400時間後の酸化エチレン選択率および触媒層の反応温度を表1に示した。

20

【0067】

<反応条件>

空間速度：6200hr⁻¹

反応圧力：2.1MPa

原料ガス：エチレン21容量%、酸素7容量%、二酸化炭素6容量%、メタン50容量%、アルゴン14容量%、窒素1.7容量%、エタン0.3容量%およびエチルクロライド6ppm

【0068】

【表1】

使用触媒	反応ガス流通前の比銀粒子数 (個/m ²)	120時間反応後		2400時間反応後		
		選択率 (%)	反応温度 (°C)	比銀粒子数 (個/m ²)	選択率 (%)	反応温度 (°C)
a	3.2×10^{12}	81.2	234	2.4×10^{11}	80.7	238
b	4.1×10^{12}	81.1	232	8.3×10^{11}	80.7	235
c	7.8×10^{12}	81.2	230	4.2×10^{12}	80.8	232
d	3.4×10^{10}	79.0	241	2.0×10^{10}	77.4	248
e	4.4×10^{10}	78.2	243	2.3×10^{10}	76.2	255
f	2.6×10^{10}	79.5	247	1.5×10^{10}	76.5	256

30

40

【0069】

【発明の効果】

本発明の酸化エチレン製造用触媒は、触媒性能、特に選択率、寿命性能が一段と優れたものである。

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

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開昭58-070838(JP,A)
特開2001-062291(JP,A)
特表平10-503709(JP,A)
特開昭55-145677(JP,A)
特開昭63-116743(JP,A)
特開昭62-004444(JP,A)
特開平04-363139(JP,A)
特開平05-200289(JP,A)
特開平02-194839(JP,A)
特開平05-329368(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74
C07D 301/00-329/00
C07B 61/00