

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6824909号
(P6824909)

(45) 発行日 令和3年2月3日 (2021. 2. 3)

(24) 登録日 令和3年1月15日 (2021. 1. 15)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 35/10 (2006. 01)
B O 1 J 23/68 (2006. 01)
C O 4 B 38/00 (2006. 01)
C O 7 D 303/04 (2006. 01)
C O 7 B 61/00 (2006. 01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 G
 B O 1 J 23/68 Z
 C O 4 B 38/00 3 O 3 Z
 C O 7 D 303/04
 C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 27 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2017-561884 (P2017-561884)
 (86) (22) 出願日 平成28年6月2日 (2016. 6. 2)
 (65) 公表番号 特表2018-528058 (P2018-528058A)
 (43) 公表日 平成30年9月27日 (2018. 9. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/035381
 (87) 国際公開番号 W02016/196709
 (87) 国際公開日 平成28年12月8日 (2016. 12. 8)
 審査請求日 平成31年4月4日 (2019. 4. 4)
 (31) 優先権主張番号 62/169, 706
 (32) 優先日 平成27年6月2日 (2015. 6. 2)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 62/169, 766
 (32) 優先日 平成27年6月2日 (2015. 6. 2)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 591105890
 サイエントフィック・デザイン・カンパ
 ニー・インコーポレーテッド
 S C I E N T I F I C D E S I G N C
 O M P A N Y I N C O R P O R A T E D
 アメリカ合衆国 07643-1901
 ニュージャージー州 リトル フェリー
 インダストリアル アヴェニュー 49
 (74) 代理人 110002583
 特許業務法人平田国際特許事務所
 (72) 発明者
 ブーハネク、ヴォイチュフ エル.
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 O
 7481、ウィッコフ、ヴァンス アヴェ
 ニュー 494

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善した細孔構造を有する多孔質体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 80% が α-アルミナを含み、 $0.3 \text{ mL/g} \sim 1.2 \text{ mL/g}$ の細孔容積と $0.3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積とを有し、7 以下の屈曲度、4 以下の歪度、及び 30 m d a r c y s (約 $2.96 \times 10^{-14} \text{ m}^2$) 以上の浸透率のうち少なくとも 1 つを備えた細孔構造を有することを特徴とする、多孔質体。

【請求項 2】

前記細孔容積の少なくとも 90% は、細孔径が $20 \mu\text{m}$ 以下の細孔である、請求項 1 に記載の多孔質体。

【請求項 3】

前記細孔容積の少なくとも 85% は、径が $1 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$ の細孔である、請求項 1 に記載の多孔質体。

【請求項 4】

前記細孔容積の 15 パーセント未満が、径が $1 \mu\text{m}$ 未満の細孔である、請求項 1 に記載の多孔質体。

【請求項 5】

前記細孔容積の少なくとも 80% は、径が $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の細孔である、請求項 1 に記載の多孔質体。

【請求項 6】

SiO_2 として測定した含有量が 0.2 重量% 未満のシリカと、 Na_2O として測定し

た含有量が0.2重量%未満のナトリウムを更に含む、請求項1に記載の多孔質体。

【請求項7】

40ppm以下の酸浸出性ナトリウムを更に含有する、請求項1に記載の多孔質体。

【請求項8】

前記細孔構造は、前記屈曲度及び前記歪度を有する、請求項1に記載の多孔質体。

【請求項9】

少なくとも80%が α -アルミナを含み、 $0.3\text{ mL/g} \sim 1.2\text{ mL/g}$ の細孔容積と $0.3\text{ m}^2/\text{g} \sim 3.0\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積とを有し、7以下の屈曲度、4以下の歪度、及び、 30 mda r c y s (約 $2.96 \times 10^{-14}\text{ m}^2$)以上の浸透率のうち少なくとも1つを備えた細孔構造を有する担体と、

10

前記担体上及び／又は内部に沈着した触媒量の銀と、

前記担体上に沈着した1種類以上の促進量の助触媒と、を含むことを特徴とする、銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項10】

前記1種類以上の助触媒は、第1族アルカリ金属助触媒、1種類以上の遷移金属、1種類以上の第2族アルカリ土類金属、又は、それらの組み合わせを含む、請求項9に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項11】

前記1種類以上の遷移金属は、周期表において第4～10族に属する元素からなる群から選択される、請求項10に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

20

【請求項12】

前記1種類以上の遷移金属は、モリブデン、レニウム、タングステン、クロム、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、バナジウム、トリウム、タンタル及びニオブからなる群から選択される、請求項11に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項13】

前記1種類以上の遷移金属は、レニウム、モリブデン、タングステン、又は、それらの組み合わせを含む、請求項10に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項14】

前記第1族アルカリ金属助触媒は、セシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム及びルビジウムからなる群から選択される、請求項10に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

30

【請求項15】

前記第1族アルカリ金属助触媒は、リチウム及びセシウムを含む、請求項14に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項16】

前記1種類以上の助触媒は、促進効果のあるレニウム、セシウム及びリチウムの組み合わせを含む、請求項9に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項17】

前記銀の触媒量は、10～50重量%である、請求項9に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項18】

40

前記細孔容積の少なくとも90パーセントは、細孔径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔である、請求項9に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項19】

前記細孔容積の少なくとも85%は、径が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 6\text{ }\mu\text{m}$ の細孔である、請求項9に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項20】

前記細孔容積の15パーセント未満が、径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の細孔である、請求項9に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項21】

前記細孔容積の少なくとも80%は、径が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の細孔である、請求項9に

50

記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項 2 2】

前記担体は、 SiO_2 として測定した含有量が0.2重量%未満のシリカと、 Na_2O として測定した含有量が0.2重量%未満のナトリウムを含む、請求項9に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項 2 3】

前記担体は、40 ppm以下の水洗浄した酸浸出性ナトリウムを含む、請求項9に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項 2 4】

前記担体は、血小板形態のアルミナ微結晶を20容量%未満含有する、請求項9に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項 2 5】

前記細孔構造は、前記屈曲度及び前記歪度を有する、請求項9に記載の銀系エチレンエポキシ化触媒。

【請求項 2 6】

少なくとも80%が α -アルミナを含み、 $0.3 \text{ mL/g} \sim 1.2 \text{ mL/g}$ の細孔容積と $0.3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積とを有し、7以下の屈曲度、4以下の歪度、及び、 30 mda r c y s (約 $2.96 \times 10^{-14} \text{ m}^2$)以上の浸透率のうち少なくとも1つを備えた細孔構造を有する担体と、

前記担体上及び／又は内部に沈着した少なくとも1種類の触媒量の触媒活性金属と、を含むことを特徴とする、触媒組成物。

【請求項 2 7】

前記担体は、 SiO_2 として測定した含有量が0.2重量%未満のシリカと、 Na_2O として測定した含有量が0.2重量%未満のナトリウムを含む、請求項26に記載の触媒組成物。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、参照によりその内容及び開示が本明細書に組み込まれる2015年6月2日出願の米国特許仮出願番号第62/169,706号及び62/169,766号の利益を主張するものである。

【技術分野】

【0002】

本発明は、多孔質体に関し、特に、例えば、フィルタ、メンブレン又は触媒担体などとして様々な用途に使用することができる多孔質体に関する。

【背景技術】

【0003】

化学工業分野や化学工学分野では、分離又は反応を起こす又は促進することができる、及び／又は、かかる分離又は反応を起こす領域を提供することができるセラミック多孔質体をはじめとする多孔質体の使用に依存することが多い。分離又は反応の例には、気体及び液体の濾過、吸着、逆浸透、透析、限外濾過や、不均一触媒が含まれる。かかる多孔質体の望ましい物理的及び化学的特性は個々の用途によって異なるが、最終的に利用される用途にかかわらず、このような多孔質体にとって一般的に望ましいとされる特性がある。

【0004】

例えば、多孔質体自体が、望ましくない、意図しない、又は有害な形で、多孔質体の周囲で、上で、又は内部で生ずる分離又は反応に関与することのないように、多孔質体は実質的に不活性であってもよい。反応又は分離される成分が多孔質体を通過する又は多孔質体内部に拡散することが望ましい用途では、拡散抵抗が低い（例えば、有効拡散率が高い）と効果的である。

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一部の用途では、多孔質体は、反応又は分離空間に供給されることから、所望の反応物質をより多く充填及び分散するために、また、反応又は分離を起こすことができる表面積を大きくするために、細孔容積が大であること及び／又は表面積が大であることが望ましい。また、こういった用途では、運搬又は配置の際に損傷しない、すなわち、破碎したり、欠けたり、割れたりしないような設備の健全性を必要となる。しかし、多孔質体において高機械的強度と高細孔容積の組み合わせを達成することは容易ではない。気孔率が高くなるほど、強度は急激に低下するからである。

【0006】

上記を考慮して、流体輸送特性、特に、ガス拡散特性が高く、設備の健全性も高い細孔構造を有する多孔質体を提供する必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

分離を起こす又は促進することができる、又は、反応を起こすことができる、及び／又は、かかる分離又は反応を起こす領域を提供することができる多孔質体を提供する。本発明の一実施形態では、多孔質体は、少なくとも80%が α -アルミナを含み、 $0.3\text{ mL/g} \sim 1.2\text{ mL/g}$ の細孔容積と $0.3\text{ m}^2/\text{g} \sim 3.0\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する。更に、多孔質体は、7以下の屈曲度、4以下の歪度、及び、 30 m d a r c y s (約 $2.96 \times 10^{-14}\text{ m}^2$) 以上の浸透率のうち少なくとも1つを備えた細孔構造を有する。

【0008】

本発明の多孔質体は、例えば、フィルタ、メンブレン又は触媒担体としてなど、様々な用途に使用することができる。一実施例では、本発明の多孔質体は、銀系エポキシ化触媒用の担体として使用される。かかる実施形態では、銀系エポキシ化触媒は、少なくとも80%が α -アルミナを含み、 $0.3\text{ mL/g} \sim 1.2\text{ mL/g}$ の細孔容積と $0.3\text{ m}^2/\text{g} \sim 3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 表面積を有し、7以下の屈曲度、4以下の歪度 (constriction)、及び、 30 m d a r c y s (約 $2.96 \times 10^{-14}\text{ m}^2$) 以上の浸透率のうち少なくとも1つを備えた細孔構造を有する担体を含む。触媒は、担体上及び／又は内部に沈着した触媒量の銀と、担体上及び／又は内部に沈着した1種類以上の促進量の助触媒を更に含む。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1A】図1Aは、多孔質体1 (PB1) 及び多孔質体3 (PB3) の積算細孔容積曲線を示す。

【図1B】図1Bは、PB1及びPB3のlog微分細孔容積曲線を示す。

【図2A-2B】図2A及び図2Bは、倍率 $\times 1500$ (図2A) 及び $\times 5000$ (図2B) のPB1のSEM画像である。

【図3A-3B】図3A及び図3Bは、倍率 $\times 1500$ (図3A) 及び $\times 5000$ (図3B) のPB3のSEM画像である。

【図4A】図4Aは、PB1及び多孔質体4 (PB4) の積算細孔容積曲線を示す。

【図4B】図4Bは、PB1及びPB4のlog微分細孔容積曲線を示す。

【図5A-5B】図5A及び図5Bは、倍率 $\times 1500$ (図5A) 及び $\times 5000$ (図5B) のPB4のSEM画像である。

【図6A】図6Aは、多孔質体5 (PB5) 及び多孔質体6 (PB6) の積算細孔容積曲線を示す。

【図6B】図6Bは、PB5及びPB6のlog微分細孔容積曲線を示す。

【図7A-7B】図7A及び図7Bは、倍率 $\times 1500$ (図7A) 及び $\times 5000$ (図7B) のPB5のSEM画像である。

【図8A-8B】図8A及び図8Bは、倍率 $\times 1500$ (図8A) 及び $\times 5000$ (図8B) のPB6のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明に関する以下の詳述及び図面を参照し、本発明を更に詳しく説明する。以下の説明では、本発明の様々な実施形態が理解されるように、様々な具体的詳細、例えば、特定の構造、構成要素、材料、寸法、加工工程、技術などを記載する。しかし、当業者であれば、これら具体的詳細がなくとも本発明の様々な実施形態を実施できるであろうことを理解するであろう。本発明で使用される用語「約」は、概して、その数値から±10%、±5%、±2%、±1%又は±0.5%以内であることを示す。

【0011】

以下の典型例で説明する多孔質体、例えば、オレフィンのエポキシ化用の触媒担体の微細構造には、(1) 積算細孔容積曲線又はlog微分細孔分布として表される細孔径分布、(2) 細孔径の範囲と材料全体の最高容積に対する比細孔容積又は細孔容積率、(3) BET表面積、(4) 全細孔容積、(5) セラミック微細構造を構成する微結晶の形態(例えば、血小板や繊維)、及び、(6) 全体の純度又は表面の純度のいずれかで表される担持体の純度、といった測定可能な特徴及びこれらの様々な組み合わせが含まれる。

【0012】

本発明の出願人は、上述した多孔質体の特徴分析方法は、その多孔質体の細孔構造を正しく特徴分析する確実な方法ではないと判断した。細孔径分布又は細孔径の範囲と比細孔容積では、多孔性微細構造を正確に特徴付けるには不十分だからである。換言すれば、全く同じ積算曲線及びその導関数、例えば、log微分細孔径分布が、全く異なる微細構造を表す場合もある。

【0013】

上記について、図1A、図1B、図2A、図2B、図3A及び図3Bを参照して説明する。特に、図1Aは水銀圧入ポロシメトリによって測定された多孔質体1(PB1)及び多孔質体3(PB3)の積算細孔容積曲線を示し、図1Bはlog微分細孔容積曲線を示す。PB1及びPB3は本発明の多孔質体であり、実施例1においてより詳細に説明する。両曲線は、測定精度内、即ち、±0.01mL/g以内で重なっている。先行技術の教示では、両曲線は、固有の多孔質セラミックの性能を持つ同じ多孔質構造を示しているということになる。しかし、PB1及びPB3は、図2A、図2B、図3A、図3B及び表2に示すように、非常に異なる多孔質構造を持ち、別の特性を有している。PB1は、厚い壁で隔てられた少数の大きな細孔を含み、PB3よりも屈曲度と歪度が大きく、このため有効拡散率が低い。逆に、PB3は、薄い壁で隔てられた多数の小さい細孔を含み、PB1よりも屈曲度と歪度が小さく、有効拡散率が高い。

【0014】

フィルタ、メンブレン又は触媒担体の用途で用いられる多孔質体を正確に特徴分析するためには、細孔構造及びその流体輸送に関わる特性も見極めなければならない。

【0015】

多孔質体を介した拡散ガスの輸送を判断するにあたって非常に重要なパラメータに、屈曲度と歪度がある。屈曲度は、多孔質体中の流路の実際の長さ、その多孔質体における最も短い幅との比によって決まる(例えば、B. Ghanbarian et al., Soil Sci. Soc. Am. J., 77, 1461-1477 (2013) 参照)。歪度は、大きな細孔と小さな細孔の面積比の関数である。よって、屈曲度及び/又は歪度を低くすれば、多孔質体を介した拡散輸送が促進される、すなわち、例えば、触媒用途において非常に重要な有効拡散率が高くなる。

【0016】

多孔質体を通過することで圧力が低下する場合、浸透率が重要となる。浸透率は、多孔質体を通り抜けて流れる流体の能力を示すものであり、Vを流体の流速、kを浸透率、μを流体の動的粘度、ΔPを厚さΔxの多孔質体における圧力差とする式1に示すダルシーの法則により表すことができる。

【数 1】

$$V = \frac{k \Delta P}{\mu \Delta x} \cdots (\text{式 1})$$

【0017】

このように、浸透率値が高いほど、収着、濾過又は触媒作用などの用途において重要となる多孔質体中の流体の圧力駆動流が促進される。

【0018】

驚くべきことに、上述した多孔質体の流体輸送を決定する特性は、多孔質構造、特に、オレフィンのエポキシ化用の触媒担体に関連するものを特徴分析する文献において見出すことができない。さらに、特に触媒性能に関して高い特性を多孔質体に持たせることができる細孔構造を提供するために必要な屈曲度、歪度又は浸透率の値を示す文献はなかった。本発明は、流体輸送特性、特に、有効ガス拡散率が高く、且つ、設備の健全性も高い細孔構造を有する多孔質体を提供する。

10

【0019】

特に明記しない限り、本願では、以下の測定法を用いた。

【0020】

積算細孔容積曲線及びlog微分細孔容積曲線は、その原理がLowell et al. 「Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density (多孔性固体及び粉末の特性分析：表面積、細孔径及び密度)」Springer、2006に記載される水銀(Hg)圧入ポロシメトリにより、多孔質体の代表試料から得た。装置は、ジョージア州ノークロス所在Micromeritics Instruments社のAutoPore IV 9500 シリーズのポロシメータを使用した。水銀圧入圧力は、140 μm ～3.6 nmの細孔径に相当する1.5～60,000 psiの範囲であった。計算に使用した水銀パラメータは、表面張力480 dynes/cm、密度13.53 g/mL、及び、接触角140°であった。

20

【0021】

水銀圧入データから多孔質体の細孔容積を測定したところ、吸水率測定値と一致していた。

30

【0022】

本発明では、多孔質体の吸水率を測定では、多孔質体の代表試料10 gをフラスコに入れ、5分間で約0.1 torrまで真空排気した。次に、圧力を約0.1 torrに保ちつつ、脱イオン水を真空のフラスコ内に吸引し、多孔質体を覆った。約5分後に真空を開放して大気圧に戻し、迅速に水を細孔内に完全に浸透させた。その後、含浸試料から余分な水を排水した。吸水率は、細孔中の水の総重量（すなわち、試料の湿潤質量－乾燥質量）を室温における乾燥試料の重量で割ることによって計算した。

【0023】

また、多孔質体の屈曲度、歪度及び浸透率などの他の細孔構造パラメータも、以下のように入水銀圧入データから計算した。

40

【0024】

屈曲度 ξ は、 D_{avg} を加重平均孔径、 k を浸透率、 ρ を物質の真密度、 I_{tot} を全比細孔容積とする式2から計算した(AutoPore V Operator Manual, Micromeritics, 2014参照)。

【数 2】

$$\xi = \sqrt{\frac{D_{avg}^2}{4 \cdot 24k(1 - \rho I_{tot})}} \cdots (\text{式 2})$$

【0025】

歪度 σ は、Carnigliaの式から計算した ξ を屈曲度、 τ を屈曲度係数とする式

50

3から計算した (AutoPore V Operator Manual, Micromeritics, 2014 参照)。

【数 3】

$$\sigma = \frac{\xi}{\tau} \cdots (式 3)$$

【0026】

ダルシーの法則 (上記の式 1) で定義される浸透率は、ダルシーとポアズイユの式を組み合わせることによって計算することができる (例えば、Lowell et al. 「Characterization of Porous Solids and Powders」Springer, 2006 参照)。任意の細孔形状係数を f とすると、浸透率 k は、 τ を屈曲度係数、 P を材料の気孔率、 d を細孔直径とする式 4 によって表される。

10

【数 4】

$$k = \frac{P^3 d^2}{16 f \tau (1-P)^2} \cdots (式 4)$$

【0027】

屈曲度及び細孔容積が測定されると、 P を材料の気孔率、 D を拡散率、 D_{eff} を有効拡散率、 ξ を屈曲度とする式 5 から有効拡散率を計算することができる (D. W. Green, R. H. Perry, Perry's Engineering Handbook, 8th Edition, McGraw-Hill, 2007)。

20

【数 5】

$$D_{eff} = \frac{PD}{\xi} \cdots (式 5)$$

【0028】

多孔質固体中の有効拡散率 D_{eff} の絶対値を計算するには、材料の気孔率及び屈曲度に加え、式 5 におけるガス拡散率 D の絶対値を得なければならない。しかし、異なる多孔質固体 (例えば、本発明の実施例) の有効拡散特性との比較では、標準的物質 (本発明の比較例) に対して正規化された有効拡散率の相対数を計算することができる。ガス拡散率 D がいずれの場合においても同じであると仮定すると、必要となる知識は多孔質材料の多孔性と屈曲度のみである (式 6 参照)。

30

【数 6】

$$\frac{D_{eff,1}}{D_{eff,0}} = \frac{P_1 \xi_0}{\xi_1 P_0} \cdots (式 6)$$

【0029】

全気孔率は、試料の全容積で空隙容量を割ったものとして定義されものであり、担体材料の理論密度を用いて、水銀ポロシメトリ又は吸水率から計算することができる。

40

【0030】

多孔質体の比表面積は、Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309-16 (1938) に詳細が記載される BET 法を用いた窒素吸着によって測定した。

【0031】

多孔質体の粒子圧壊強度は、形成された触媒及び触媒担体の単一ペレット破壊強度の標準試験法 (ASTM 規格 ASTM D 4179) を用いて測定した。

【0032】

多孔質体の摩耗測定は、触媒及び触媒担体の摩耗及び摩滅の標準試験法 (ASTM 規格 ASTM D 4058) を用いて行った。

50

【0033】

走査電子顕微鏡法（SEM）を用いて、本発明の多孔質体の細孔構造を特徴分析した。小型のDual-Beam FIB-SEM（Zeiss社製Auriga）を用いてSEM写真を得た。1.33kV及び約5mmの作動距離で各多孔質体のペレットの断面（破断面）を調べた。試料上には導電性被覆をスパッタしなかった。

【0034】

上述したように、本発明は、流体輸送特性が高く、且つ、設備の健全性も高い細孔構造を有する多孔質体を提供する。本発明の多孔質体は、 α -アルミナ粒子を主成分として含有するため、多孔質セラミック体と呼んでもよい。典型例では、本発明の多孔質体は、少なくとも80%が α -アルミナを含み、残部は他の酸化物及び／又は非酸化物及び不可避的不純物である。より典型的には、本発明の多孔質体は、85%～99%が α -アルミナを含み、残部は他の酸化物及び／又は非酸化物及び不可避的不純物である。

10

【0035】

本発明の多孔質体は、典型例では、細孔容積が0.3mL/g～1.2mL/gである。より典型的には、本発明の多孔質体は、細孔容積が0.35mL/g～0.9mL/gである。本発明の一部の実施形態では、本発明の多孔質体は、吸水率が30%～120%であり、より典型的には35%～90%の範囲にある。

【0036】

本発明の多孔質体は、典型例では、表面積が0.3m²/g～3.0m²/gである。一実施形態では、本発明の多孔質体は、表面積が0.5m²/g～1.2m²/gである。別の実施形態では、本発明の多孔質体は、表面積が1.2m²/gよりも大きく3.0m²/g以下である。

20

【0037】

本発明の多孔質体は、単峰性であっても多峰性であってもよく、例えば、二峰性とすることができる。本発明の多孔質体は、少なくとも1つの細孔モード径が0.01 μ m～100 μ mの範囲にある細孔径分布を有する。本発明の一実施形態では、多孔質体の細孔容積の少なくとも90%が、細孔径が20 μ m以下の細孔である。本発明の更に別の実施形態では、多孔質体の細孔容積の少なくとも85%が、径が1 μ m～6 μ mの細孔である。本発明のまた更なる実施形態では、多孔質体の細孔容積の15パーセント未満、好ましくは10%未満が、径が1 μ m未満の細孔である。本発明の更に別の実施形態では、多孔質体の細孔容積の少なくとも80%が、径が1 μ m～10 μ mの細孔である。本発明の特定の態様では、1 μ mより小さい細孔は基本的に存在しない。

30

【0038】

一実施形態では、本発明の多孔質体は、0.01 μ m～1 μ mである第1の細孔の集合と、1 μ mより大きく10 μ mまでである第2細孔の集合を有する二峰性であってもよい。かかる実施形態では、第1の細孔の集合が多孔質体の全細孔容積の15%未満を構成し、第2細孔の集合が多孔質体の全細孔容積の85%以上を構成してもよい。更に別の実施形態では、第1の細孔の集合が多孔質体の全細孔容積の10%未満を構成し、第2細孔の集合が多孔質体の全細孔容積の90%以上を構成してもよい。

【0039】

本発明の多孔質体は、典型例では、全気孔率が55%～83%である。より典型的には、本発明の多孔質体は、全気孔率が58%～78%である。

40

【0040】

本発明の多孔質体は、典型例では、平均粒子圧壊強度が10N～150Nである。より典型的には、本発明の多孔質体は、平均粒子圧壊強度が40N～105Nである。一部の実施形態では、本発明の多孔質体は、摩耗値を40%未満、好ましくは25%未満とすることができる。本発明の一部の実施形態では、多孔質体は、摩耗を10%未満とすることができる。

【0041】

本発明の一部の実施形態では、多孔質体は、初期時点でアルカリ金属含有量が低い。「

50

アルカリ金属含有量が低い」とは、多孔質体が含有するアルカリ金属が2000ppm以下、典型的には30ppm～300ppmであることを意味する。多孔質体の製造工程中に添加するアルカリ金属をほぼゼロとすることで、アルカリ金属含有量の低い多孔質体を得ることができる。「アルカリ金属をほぼゼロとする」とは、多孔質体の製造工程中には、微量のアルカリ金属のみが多孔質体を構成する他の成分からの不純物として存在することを意味する。別の実施形態では、多孔質体の形成に使用される多孔体前駆体材料に様々な洗浄工程を起こすことにより、アルカリ金属含有量の低い多孔質体を得ることができる。洗浄工程は、塩基、酸、水又は他の溶媒を用いた洗浄を含むことができる。

【0042】

本発明の別の実施形態では、多孔質体は、アルカリ金属含有量がほぼゼロである多孔質体について上述した値を超えるアルカリ金属含有量を有する。かかる実施形態では、多孔質体は、典型例では、その表面に測定可能なレベルのナトリウムを含有する。担体表面におけるナトリウム濃度は、多孔質体を構成する他の成分におけるナトリウム値と、焼成の諸条件によって異なる。本発明の一実施形態では、多孔質体は、表面におけるナトリウム含有量が、多孔質体の全質量に対して2ppm～150ppmである。本発明の別の実施形態では、多孔質体は、表面におけるナトリウム含有量が、担体の全質量に対して5ppm～70ppmである。上記ナトリウム含有量は、担体表面に存在するものであり、硝酸により浸出させることができる、すなわち、除去することができるもの（以下、酸浸出性ナトリウムと称する）を意味する。

【0043】

本発明の多孔質体中に存在する量の酸浸出性ナトリウムは、100℃の硝酸10%脱イオン水を用いて触媒又は担体から抽出することができる。抽出方法は、触媒又は担体の試料10グラムを10W%の硝酸100mLで30分間沸騰させて（1気圧、すなわち、101.3kPaで）抽出し、既知の方法、例えば、原子吸光分光法を用いて抽出物全体中の関連する金属を判定することを含む（例えば、米国特許第5,801,259号及び米国特許出願公開第2014/0100379号A1参照）。

【0044】

本発明の一実施形態では、多孔質体は、 SiO_2 として測定した含有量が0.2重量%未満、好ましくは0.1重量%未満のシリカと、 Na_2O として測定した含有量が0.2重量%未満、好ましくは0.1重量%未満のナトリウムを含んでもよい。一部の実施形態では、本発明の多孔質体は、40ppm以下の酸浸出性ナトリウムを含んでもよい。本発明のまた更なる実施形態では、多孔質体は、20容量%未満の血小板形態のアルミナ微結晶を含有してもよい。一部の実施形態では、本発明の多孔質体中に存在する血小板形態のアルミナ微結晶は、10容量%未満である。

【0045】

上記の物性に加え、本発明の多孔質体は、7以下の屈曲度、4以下の歪度、及び、30mdarcs（約 $2.96 \times 10^{-14} \text{m}^2$ ）以上の浸透率のうち少なくとも1つを備えた細孔構造を有する。かかる細孔構造を有する多孔質体は、流体輸送特性が高く、且つ、設備の健全性も高い。一部の実施形態では、かかる細孔構造を有する多孔質体は、銀系エポキシ化触媒の担体として使用される場合、高い触媒特性を示すことができる。典型例では、本発明の多孔質体の細孔構造は、7.0以下の屈曲度及び／又は4以下の歪度を有する。

【0046】

本発明の一実施形態では、多孔質体は、屈曲度が7以下である細孔構造を有する。別の実施形態では、本発明の多孔質体は、屈曲度が6以下である細孔構造を有する。更に別の実施形態では、本発明の多孔質体は、屈曲度が5以下である細孔構造を有する。更なる実施形態では、本発明の多孔質体は、屈曲度が3以下である細孔構造を有する。本発明の多孔質体の屈曲度の下限は、1（理論的限界）である。一部の実施形態では、屈曲度は、1～7の間の任意の数値とすることができる。

【0047】

本発明の一実施形態では、多孔質体は、歪度が4以下の細孔構造を有する。別の実施形態では、本発明の多孔質体は、歪度が3以下、さらには2以下の細孔構造を有する。本発明の多孔質体の歪度の下限は1である。一部の実施形態では、歪度は、1～4の間の任意の数値とすることができる。

【0048】

本発明の更に別の実施形態では、多孔質体は、低屈曲度と高気孔率との組み合わせにより、2～4倍改善された有効ガス拡散率を有する。

【0049】

一実施形態では、本発明の多孔質体は、浸透率が $30 \text{ m d a r c y s } (\text{約 } 2.96 \times 10^{-14} \text{ m}^2)$ 以上の細孔構造を有する。別の実施形態では、本発明の多孔質体は、浸透率が $200 \text{ m d a r c y s } (\text{約 } 1.97 \times 10^{-13} \text{ m}^2)$ 以上の細孔構造を有する。

10

【0050】

本発明の多孔質体の調製には、まず、 α -アルミナ粉末、非シリケート結合剤、燃焼材、溶媒及び潤滑剤からなる前駆体混合物を準備する。非シリケート結合剤は、例えば、ペーマイト ($\gamma\text{-AlOOH}$) である。通常、非シリケート結合剤は、脱イオン水又は他の溶媒中に分散される。本発明では、前駆体混合物に使用される α -アルミナ粉末は、粒径が $0.1 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$ の粉碎 α -アルミナ粉末である。多孔体前駆体混合物の全ての成分を均質に混合する。

【0051】

本発明で使用することができる主な燃焼材は、粒径が $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の任意の従来の燃焼材からなる。主な燃焼材として使用できる燃焼材の例の一部としては、セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシエチルセルロースなどの置換セルロース、ステアリン酸塩（例えば、ステアリン酸メチルやステアリン酸エチルなどの有機ステアリン酸エステル）、ワックス、粒状ポリオレフィン（例えば、ポリエチレンやポリプロピレン）、クルミ殻粉等があり、多孔質体の調製に用いられる焼成温度で分解可能なものである。一例として、粒径が $3 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ のポリエチレンを、主な燃焼材として使用することができる。別の例としては、粒径が $1 \mu\text{m} \sim 9 \mu\text{m}$ のパラフィン又は PTFE を主な燃焼材として使用することができる。

20

【0052】

一部の実施形態では、未粉碎の α -アルミナ粉末を前駆体混合物に添加してもよい。他の実施形態では、未粉碎の α -アルミナ粉末は、粉碎 α -アルミナ粉末と共に上記の前駆体混合物に添加することができる。本発明で使用することができる未粉碎の α -アルミナ粉末は、平均粒径を $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲としてもよい。未粉碎の α -アルミナ粉末を使用する場合、粉碎 α -アルミナ粉末と未粉碎の α -アルミナ粉末の重量比は、約 0.25 : 1 ～ 約 5 : 1 とすることができる。

30

【0053】

必要であれば、補助燃焼材を前駆体混合物に添加することができる。補助燃焼材を使用する場合、その粒径は、上記の主な燃焼材の粒径よりも大きい。補助燃焼材は、主な燃焼材と同じ燃焼材であっても、異なる燃焼材であってもよい。一例として、粒径が $3 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ のグラファイトを補助燃焼材として使用することができる。別の例としては、粒径が $1 \mu\text{m} \sim 9 \mu\text{m}$ のパラフィン又は PTFE を補助燃焼材として使用することができる。補助燃焼材を用いる場合、主な燃焼材と補助燃焼材の重量比は、1.1 ～ 5.4 の範囲とすることができる。

40

【0054】

上記前駆体混合物には、従来の潤滑剤、例えば、ペトロラタムなどを使用することができる。本発明のこの時点で加えることができる潤滑剤の量は、本発明の多孔質体の形成に使用される潤滑剤の量の全体であっても一部であってもよい。

【0055】

本発明の一部の実施形態では、前述の未粉碎の α -アルミナ粉末よりも粒径が大きい別の未粉碎の α -アルミナ粉末を前駆体混合物に添加してもよい。別の未粉碎の α -アルミ

50

ナ粉末を用いる場合、粉碎 α -アルミナ粉末と別の未粉碎の α -アルミナ粉末の重量比は、約0.2:1~約5:1とすることができる。一部の実施形態では、別の潤滑剤を前駆体混合物に添加することができる。

【0056】

次に、上記の前駆体混合物を、所望の形状の多孔質体に形成する。形状は多様に変更してもよく、最終的に形成して得られる多孔質体の所望の用途に基づいて選択することができる。前駆体混合物は、通常、プレス、押出、成形、キャスティング成形などによって形成される。本発明の一実施形態では、中空円筒形状を形成できる押出機ダイを使用して押し出しを行い、これを略等しい長さに切断してもよい。そして、切断後の押出物を、いずれかの従来の乾燥手段により乾燥する。続いて、乾燥した押出物は、水分を取り除き、10
燃焼材と他に存在する充填剤の大部分を燃尽させるために、加熱炉に移すことができる。燃焼材の種類に応じ、10℃/h~100℃/hの間で加熱速度を変えて100℃~1000℃の温度で熱処理を行うことができる。その後、押出物を焼結させることができる。一例として、1200℃~1600℃の温度の流動空気中で焼結を行ってもよい。焼結後、得られた多孔質体を室温まで冷却する。加熱速度及び冷却速度は、1℃/min~5℃/minまでの範囲内とすることができる。本発明においては、0.5℃/min~20℃/minまでの範囲内の加熱速度及び冷却速度で多孔質体を製造することもできる。

【0057】

一実施形態では、多孔質体は、基本的にアルミナのみ、又は、アルミナ及びペーナイト成分のみを含有するものであり、微量の他の金属又は化合物が存在し得るという以外は、20
他の金属又は化学化合物は含まない。微量とは、微量化学種がその上に設けられる触媒の機能又は能力に著しく影響を与えない程度に十分に少ない量である。

【0058】

本発明の一実施形態では、上記多孔質体は、多孔質体上及び／又は内部に沈着した1種類以上の触媒活性材料、通常金属を含む触媒担体（すなわち触媒担持体）として使用することができる。1種類以上の触媒活性材料は、特定の反応を触媒することができる当技術分野で周知のものである。一部の実施形態では、触媒活性材料は、周期表において第3~14族に属する元素及び／又はランタノイドのうちの1種類以上の遷移金属を含む。このような用途では、1種類以上の助触媒となる化学種（すなわち、特定の反応を補助する化学種）も、本発明の多孔質体上及び／又は内部に沈着することができる。1種類以上の助触媒となる化学種は、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び／又は元素周期表において第15~17族に属する元素であってもよい。30

【0059】

また、本発明の別の態様では、上記多孔質体はフィルタとして用いることもでき、液体又は気体の分子が上記多孔質体の細孔を通過して拡散することができる。このような用途では、多孔質体は、液体流又はガス流のいずれの部分に沿って配置してもよい。本発明の更に別の実施形態では、上記多孔質体をメンブレンとして使用することができる。

【0060】

本願の多孔質体は、銀系エポキシ化触媒用の担体として特に効果的に用いることができる。かかる実施形態では、触媒有効量の銀が、多孔質体上及び／又は内部に沈着される。40
一実施形態では、銀の触媒量は10重量%~50重量%である。触媒量の銀は、後で説明するような1回の含浸又は複数回の含浸、及び、以下に定義する焼成を行うことで設けることができる。

【0061】

銀系エポキシ化触媒の調製は、多孔質体上及び／又は内部に銀前駆体化合物を十分沈着させるのに適切な溶媒に溶解した銀のイオン、化合物、錯体及び／又は塩を上記多孔質体に含浸することにより行うことができる。本発明の一部の実施形態では、以下にさらに詳細に説明するように、上記多孔質体には、本分野で周知の従来の方法、例えば、過剰溶液含浸、インシピエントウェットネス含浸、スプレー塗布などにより、別の所望の助触媒いずれか1つ又は別の助触媒の化合物と共に銀を同時に含浸及び含有させることができる。50

通常、十分な量の溶液が多孔質体に吸収されるまで、上記多孔質体を銀含有溶液と接触させる。本発明では、真空を使って多孔質体への銀含有溶液の浸入を促進することができる。溶液中の銀成分の濃度に一部基づいて、1回の含浸、又は、途中で乾燥する又はしない一連の含浸を使用することができる。含浸方法は、例えば、参照することにより本書に組み込まれる米国特許第4,761,394号、第4,766,105号、第4,908,343号、第5,057,481号、第5,187,140号、第5,102,848号、第5,011,807号、第5,099,041号及び第5,407,888号に記載されている。様々な助触媒を前沈着、共沈着及び後沈着させる公知の方法を用いることもできる。

【0062】

含浸による触媒沈着に有用な銀化合物としては、例えば、シュウ酸銀、硝酸銀、酸化銀、炭酸銀、カルボン酸銀、クエン酸銀、フタル酸銀、乳酸銀、プロピオン酸銀、酪酸銀及び高級脂肪酸塩、及びその組み合わせを含む。担体の含浸に使用される銀溶液は、任意の適切な溶媒を含むことができる。溶媒は、例えば、水性、有機系、又は、その組み合わせとすることができる。溶媒の極性は適度なものであればいずれでもよく、高極性、中極性又は無極性、あるいは、略又は完全に無極性とすることができる。溶媒は、通常、溶液成分を溶解するのに十分な溶媒和力を有する。含浸媒体中に銀を所望の濃度で溶解するために、多種多様な錯化剤又は可溶化剤を使用してもよい。有用な錯化剤又は可溶化剤としては、アミン、アンモニア、乳酸及びその組み合わせを含む。例えば、アミンは、炭素数1～5のアルキレンジアミンとすることができる。一実施形態では、溶液は、シュウ酸銀とエチレンジアミンの水溶液を含む。錯化剤／可溶化剤の量としては、銀1モル当たり約0.1モル～約10モルのエチレンジアミン、好ましくは、銀1モル当たり約0.5モル～約5モル、より好ましくは、約1モル～約4モルのエチレンジアミンが含浸溶液中に存在してもよい。

【0063】

溶液中の銀塩濃度は、典型例では、約0.1重量%から、特定の銀塩が使用される可溶化剤中に溶解することができる最大限までの範囲である。より典型的には、銀塩濃度は、銀が約0.5重量%～45重量%、更に典型的には、銀が約5重量%～35重量%である。

【0064】

本発明の銀系エポキシ化触媒は、銀の他に、1種以上の任意の助触媒種を促進量で含んでもよい。1種以上の助触媒種は、銀の沈着の前、同時又は後に、上記多孔質体に含まることができる。本明細書中で使用される特定の成分の「促進量」とは、その成分を含まない触媒と比較した場合に、後に形成される触媒の1つ以上の触媒特性を向上させるために効果的に作用する成分量を言う。

【0065】

例えば、銀系エポキシ化触媒は、1種類の第1族アルカリ金属又は2種類以上の第1族アルカリ金属の混合物を促進量で含んでもよい。好適な第1族アルカリ金属助触媒としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、ルビジウム、又は、その組み合わせを含む。よって、一例として、本発明では、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム及びルビジウムのうちの1つと銀を含む銀系エポキシ化触媒を提供することができる。アルカリ金属の量は、典型例では、触媒の全重量に対する別のアルカリ金属として表した場合で約10ppm～約3000ppm、より典型的には約15ppm～約2000ppm、更に典型的には約20ppm～約1500ppm、また更に典型的には約50ppm～約1000ppmである。

【0066】

また、銀系エポキシ化触媒は、1種類の第2族アルカリ土類金属又は2種類以上の第2族アルカリ土類金属の混合物を促進量で含んでもよい。好適なアルカリ土類金属助触媒としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム、又は、その組み合わせを含む。アルカリ土類金属助触媒は、上述したアルカリ金属助触

媒と同様の量で使用される。

【0067】

また、銀系エポキシ化触媒は、1種類の主族元素又は2種類以上の主族元素の混合物を促進量で含んでもよい。好適な主族元素としては、元素周期表において第13族（ホウ素族）～第17族（ハロゲン族）に属する元素のいずれかを含む。一例として、1種類以上の硫黄化合物、1種類以上のリン化合物、1種類以上のホウ素化合物、又は、その組み合わせを促進量で用いることができる。

【0068】

また、銀系エポキシ化触媒は、1種類の遷移金属又は2種類以上の遷移金属の混合物を促進量で含んでもよい。好適な遷移金属としては、例えば、元素周期表において第3族（スカンジウム族）、第4族（チタン族）、第5族（バナジウム族）、第6族（クロム族）、第7族（マンガン族）、第8族～10族（鉄族、コバルト族、ニッケル族）及び第11族（銅族）に属する元素、及び、その組み合わせを含む。より典型的には、遷移金属は、周期表において第3、4、5、6又は7族属する元素から選択される早期遷移金属であり、例えば、ハフニウム、イットリウム、モリブデン、タングステン、レニウム、クロム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、タンタル、ニオブ、又は、その組み合わせである。

【0069】

本発明の一実施形態では、銀系エポキシ化触媒は、銀、セシウム及びレニウムを含む。本発明の別の実施形態では、銀系エポキシ化触媒は、銀、セシウム、レニウムと、更にLi、K、W、Zn、Mo、Mn及びSから選択される1種類以上を含む。

【0070】

また、銀系エポキシ化触媒は、1種類の希土類金属又は2種類以上の希土類金属の混合物を促進量で含んでもよい。希土類金属としては、原子番号57～71の元素のいずれか、イットリウム（Y）及びスカンジウム（Sc）を含む。これら元素の例の一部としては、ランタン（La）、セリウム（Ce）及びサマリウム（Sm）を含む。

【0071】

銀系エポキシ化触媒中に存在する遷移金属又は希土類金属助触媒の量は、全触媒に対する金属として表した場合で、典型例では1グラム中約0.1マイクロモル～1グラム中約10マイクロモル、より典型的には1グラム中約0.2マイクロモル～1グラム中約5マイクロモル、更に典型的には1グラム中約0.5マイクロモル～1グラム中約4マイクロモルである。

【0072】

上述した助触媒は、アルカリ金属以外は全て、適切であればどのような形態であってもよく、例えば、0価の金属又は高原子価の金属イオンとすることができる。

【0073】

銀及び任意の助触媒を含浸させた後、含浸多孔質アルミナ体を溶液から取り出し、銀成分を金属銀に還元すると共に銀含有多孔質アルミナ体から揮発性分解生成物を除去するために十分な時間で焼成する。焼成は、約0.5～約35バールの範囲の反応圧力で、好ましくは緩やかな速度で典型例では約200℃～約600℃の範囲の温度まで、より典型的には約200℃～約500℃、更に典型的には約250℃～約500℃、また更に典型的には約200℃又は300℃～約450℃まで含浸多孔質アルミナ体を加熱することにより行われる。一般に、温度が高いほど、必要な焼成時間は短くなる。本分野においては、含浸担体の熱処理のための広範囲の加熱時間が開示されている。例えば、300秒未満の加熱を開示する米国特許第3,563,914号、及び、100℃～375℃の温度で2～8時間の加熱を行って触媒中の銀塩を還元することを開示している米国特許第3,702,259号を参照されたい。このためには、連続的又は段階的な加熱プログラムを使用してもよい。焼成の際、通常、含浸多孔質アルミナ体担体を空気などの酸素含有ガス雰囲気、又は、窒素などの不活性ガス、又はその両方に晒す。本分野において周知のように、不活性ガスにも還元剤が含まれていてもよい。

【0074】

上記銀系エポキシ化触媒は、酸素の存在下でエチレンをエチレンオキシドに変換することによるエチレンオキシドの気相製造法において使用することができる。一般に、エチレンオキシド製造プロセスは、上記銀系エポキシ化触媒の存在下において、約180℃～約330℃、より典型的には約200℃～約325℃、更に典型的には約225℃～約270℃の範囲の温度で、且つ、質量速度と所望の生産性によっては大気圧から約30気圧まで変えられる圧力で、酸素含有ガスをエチレンと連続的に接触させることによって行われる。エチレンをエチレンオキシドに酸化する典型的な方法は、固定床管型反応器において本発明の触媒の存在下で酸素分子を用いてエチレンを気相酸化することを含む。従来市販の固定床エチレンオキシド反応器は、通常、（適切な外殻構造内の）複数の平行な細長い管の形状を有している。一実施形態では、管は、外径およそ0.7～2.7インチ、内径0.5～2.5インチ及び長さ15～45フィートで、上記銀系エポキシ化触媒が充填されている。

10

【0075】

上記銀系エポキシ化触媒が、酸素分子を用いたエチレンからエチレンオキシドへの酸化において特に選択的な触媒であることを示してきた。通常、少なくとも約83モル%～約93モル%までの選択値が達成される。一部の実施形態では、選択率は約87モル%～約93モル%である。上記銀系エポキシ化触媒の存在下でこのような酸化反応を起こすための条件としては、先行技術に記載されるものが広く含まれる。これには、例えば、適切な温度、圧力、滞留時間、希釈剤（例えば、窒素、二酸化炭素、水蒸気、アルゴン及びメタン）、触媒作用を調整する反応調節剤（1, 2-ジクロロエタン、塩化ビニル又は塩化エチル）の存在又は非存在、エチレンオキシドの収率を増大させるにあたりリサイクル操作の使用又は異なる反応器にて順次に行う変換の適用の望ましさ、及び、エチレンオキシド調製工程において選択される他の特別な条件が該当する。

20

【0076】

エチレンオキシド生成の際の反応物供給混合物は、通常、エチレンを約0.5～約45%と酸素約3～約15%を含み、残部が窒素、二酸化炭素、メタン、エタン、アルゴンなどの物質を含む比較的不活性な物質からなるものである。通常、触媒を通過するごとにエチレンの一部のみが反応する。所望のエチレンオキシド生成物を分離し、不活性生成物及び／又は副生成物の無制御な蓄積を防ぐために使用した適切なパージ流及び二酸化炭素の除去した後、未反応物質は、通常、酸化反応器に戻される。

30

【0077】

別の実施形態では、エチレンオキシド生成プロセスは、プロセスの効率を高めるために供給物に酸化ガスを添加することを含む。例えば、米国特許第5, 112, 795号は、酸素8容量%、エチレン30容量%、塩化エチル約5 ppmw及び残部が窒素という一般的な組成を有するガス供給物に、5 ppmの酸化窒素を添加することを開示している。

【0078】

生成され得られたエチレンオキシドは、本分野で公知の方法を用いて反応生成物から分離・回収することができる。エチレンオキシドプロセスには、エチレンオキシド生成物及び副生成物を十分に取り出した後に反応炉排出物の一部又はほぼ全てを反応炉入口に再注入するガスリサイクルプロセスが含まれてもよい。リサイクルモードでは、反応器につながるガス注入口における二酸化炭素濃度は、例えば、約0.3～約6、好ましくは約0.3～約2.0体積%であってもよい。

40

【0079】

本発明の一部の実施形態では、上記銀系エポキシ化触媒は、上述した細孔構造を持たない市販の担体を使った同等の先行技術の銀系触媒よりも高い触媒作用、高い選択性（運転（run）の開始時と終了時の双方において）、高い熱伝達、及び／又は高い安定性を示している。以下の実施例3は、本発明の多孔質体を含有する銀系エポキシ化触媒が、通常のα-アルミナ担体を含有する同等の銀系エポキシ化触媒よりも高い性能を示したことを例証している。

【0080】

50

以下に記載する実施例を参照し、本発明を更に詳しく説明する。ただし、本発明の範囲は、本明細書に記載の実施例に限定されない。多孔質フィルタ、メンブレン、他の種類の触媒などの他の例の詳細については記載していない。

【0081】

[実施例1] 多孔質体の調製と特徴分析

【0082】

本発明の多孔質体の前駆体混合物の典型的な組成を表1に示す。本発明の多孔質体は、典型的には、(i) 結合剤を水に分散し、(ii) 粉碎及び／又は末粉碎α-アルミナ粉末を添加し、(iii) 燃焼材1があれば添加し、(iv) 燃焼材2があれば添加し、(v) 潤滑剤を添加し、絶えず攪拌して調製する。本発明の各前駆体混合物の個々の成分の量及び種類の詳細を表1に示す。次に、ダイが1本の2インチBonnot押し出し機を用いて混合物を押し出し、中空円筒形状の押出物を製造した。押出物を等長に切断し、加熱灯の下で1時間乾燥させた。その後、切断し乾燥させた押出物を炉に移し、(i) 平均加熱速度23℃/hで16時間800℃の流動空气中で燃焼材を熱分解し、次に(ii) 加熱及び冷却速度を2.0℃/分として12時間1250～1550℃で焼結することで熱処理を行った。

【0083】

本発明の典型例である多孔質体PB1～PB7を上述した一般的方法を用いて調製し、得られた多孔質体を上述の方法を用いて特性分析した。PB8は、基準となる銀系エポキシ化触媒用担体である。

【0084】

表2は、多孔質体PB1～PB8の異なる細孔構造に由来する特性を表にしたものであり、表3は、様々な多孔質体PB1～PB8で測定された物理特性を示す。PB1～PB7で測定された不純物は、[SiO₂]が0.02～1.0重量%、[Na₂O]が0.01～0.10重量%、酸浸出性ナトリウムが5～35ppmであった。PB8の不純物は、[SiO₂]=4.5重量%、[Na₂O]=0.2重量%であり、酸浸出性ナトリウムが約100ppmであった。

【0085】

図1Aは水銀圧入ポロシメトリによって測定されたPB1及びPB3の積算細孔容積曲線を示し、図1Bはlog微分細孔容積曲線を示す。両曲線は測定精度内で重っているが、PB1とPB3は、図2A、図2B、図3A及び図3B並びに表2に示すように、非常に異なる多孔質構造を持ち、別の特性を有している。PB1は、厚い壁で隔てられた少数の大きな細孔を含み、PB3よりも屈曲度と歪度が大きい。逆に、PB3は、薄い壁で隔てられた多数の小さい細孔を含み、PB1よりも屈曲度と歪度が小さい。PB1とPB3の浸透率は同等である。これら測定値に基づくと、PB3では、屈曲度と歪度の値が小さいことから、触媒ペレット内での拡散性ガス輸送が改善している（すなわち、有効拡散率が高くなっている）。

【0086】

図4Aは水銀圧入ポロシメトリによって測定されたPB1及びPB4の積算細孔容積曲線を示し、図4Bはlog微分細孔容積曲線を示す。log微分細孔容積曲線は一致している。先行技術の教示では、これらは、固有の性能を持つ同じ多孔質構造を示しているということになる。しかし、PB1及びPB4は、図2A、図2B、図5A及び図5B並びに表2に示すように、非常に異なる多孔質構造を持ち、別の特性を有している。PB1は、厚い壁で隔てられた少数の大きな細孔を含み、PB4よりも屈曲度と歪度が大きく、浸透率が低い。逆に、PB4は、非常に厚い壁で隔てられた非常に少数の非常に大きな細孔を含み、PB1よりも屈曲度と歪度が小さく、浸透率が高い。これら測定値に基づくと、PB4では、屈曲度と歪度の値が小さいことから、触媒ペレット内での拡散性ガス輸送が改善している（すなわち、有効拡散率が高くなっている）。また、PB4では、圧力が低下した際のガス流特性も向上している。

【0087】

図 6 A は水銀圧入ポロシメトリによって測定された P B 5 及び P B 6 の積算細孔容積曲線を示し、図 6 B は 1 o g 微分細孔容積曲線を示す。積算細孔容積曲線と 1 o g 微分細孔容積はいずれも非常に似ているが、完全には重なっていない。B 5 と P B 6 は、図 7 A、図 7 B、図 8 A 及び図 8 B 並びに表 2 に示すように、非常に異なる多孔質構造を持ち、別の特性を有している。P B 5 は、厚い壁で隔てられた少数の大きな細孔を含み、P B 6 よりも屈曲度と歪度が小さい。逆に、P B 6 は、間に壁を有さない非常に大きな細孔を含み、P B 5 よりも屈曲度と歪度が大きい。P B 5 と P B 6 の浸透率は同等である。これら測定値に基づくと、P B 5 では、屈曲度と歪度の値が小さいことから、触媒ペレット内での拡散性ガス輸送が改善している（すなわち、有効拡散率が高くなっている）。

【 0 0 8 8 】

表 1：多孔体前駆体の組成の範囲

【表 1】

多孔質体の 前駆体番号	未粉碎 α - アルミナ粉 末 (g)	粉碎 α -ア ルミナ粉末 (g)	結合剤 (g)	溶液及び潤 滑剤合計 (g)	燃焼材 1 (g)	燃焼材 2 (g)
P B 1 (本発明 の実施例)	250~500	500~700	100~300	500~700	250~500	0~200
P B 2 (本発明 の実施例)	0~250	500~700	200~400	500~800	300~600	150~350
P B 3 (本発明 の実施例)	200~450	500~700	150~350	600~950	350~650	100~300
P B 4 (本発明 の実施例)	600~900	500~700	100~250	500~700	250~450	-
P B 5 (本発明 の実施例)	500~700	700~900	100~250	500~700	250~450	-
P B 6 (本発明 の実施例)	1, 500	-	100~250	700~900	-	-
P B 7 (本発明 の実施例)	0~150	500~700	150~350	500~700	350~550	100~300
P B 8 (比較 例)	比較例 P B 8 は、本発明とは異なる方法を用いて作製した。					

【 0 0 8 9 】

表 2：各多孔質体の特性の比較

10

20

30

40

【表 2】

多孔質体 番号	微細構造 (SEM分析)	屈曲度 (-)	歪度 (-)	浸透率 (m d a r c y)	P B 8 に 対して正 規化され た有効拡 散率
P B 1 (本発明 の実施例)	厚い壁で隔てられた 少数の大きな細孔	3. 8	2. 6	220	2. 38
P B 2 (本発明 の実施例)	薄い壁で隔てられた 多数の小さい細孔	3. 3	2. 3	88	2. 88
P B 3 (本発明 の実施例)	薄い壁で隔てられた 多数の小さい細孔	3. 1	2. 2	241	3. 04
P B 4 (本発明 の実施例)	非常に厚い壁で隔て られた非常に少数の 非常に大きな細孔	2. 4	1. 6	397	3. 60
P B 5 (本発明 の実施例)	厚い壁で隔てられた 少数の大きな細孔	2. 5	1. 7	678	3. 49
P B 6 (本発明 の実施例)	間に壁を有さない非 常に大きな細孔	3. 1	2. 1	731	2. 74
P B 7 (本発明 の実施例)	薄い壁で隔てられた 多数の小さい細孔	4. 3	3. 0	37	2. 21
P B 8 (比較 例)	なし	8. 3	5. 3	15	1. 00

10

20

30

【0090】

表 3：各多孔質体の特性の範囲

【表 3】

押出組成物 番号	吸水率 (%)	細孔容積 (mL/g)	全気孔率 (%)	BET表面積 (m ² /g)	平均圧壊強度 (N)
P B 1 (本発明の 実施例)	55~62	0. 55~0. 62	69~71	0. 9~1. 0	51~77
P B 2 (本発明の 実施例)	66~84	0. 66~0. 84	73~77	0. 6~1. 2	37~60
P B 3 (本発明の 実施例)	58~82	0. 58~0. 82	70~77	0. 7~0. 9	10~62
P B 4 (本発明の 実施例)	49~53	0. 49~0. 53	66~68	0. 9~1. 2	46~60
P B 5 (本発明の 実施例)	43~52	0. 43~0. 52	63~68	0. 6~1. 1	51~105
P B 6 (本発明の 実施例)	35~45	0. 35~0. 45	58~64	0. 7~0. 8	43~74
P B 7 (本発明の 実施例)	60~90	0. 60~0. 90	71~78	1. 0~2. 2	64~94
P B 8 (比較例)	35~55	0. 35~0. 55	58~69	0. 4~1. 0	50~80

【0091】

〔実施例2〕 本発明の触媒1と比較例の触媒1の調製

【0092】

銀系エチレンオキシド触媒用の銀原液：277. 5 gの脱イオン水を冷却槽に入れ、調製中は一貫して温度を50度に維持した。攪拌し続けながら、過熱を避けるために221. 9 gのエチレンジアミンを少量ずつ加えた。次に、174. 1 gのシュウ酸二水和物を水-エチレンジアミン溶液に少量ずつ加えた。シュウ酸を全て溶解した後、326. 5 gの高純度酸化銀を溶液に少量ずつ加えた。溶液は、酸化銀を全て溶解し、約35℃まで冷却した後、冷却槽から取り出した。濾過後の溶液は約30重量%の銀を含み、比重は1. 55 g/mLであった。

【0093】

本実施例では、本発明の多孔質体PB2を本発明の触媒1の担体として選択し、多孔質体PB8を比較例の触媒1の担体として選択した。銀と他の助触媒を担体に導入する前に、前述の担体をそれぞれ洗浄した。

【0094】

〔触媒1の調製〕

300 gのPB2をフラスコに入れ、含浸する前に約0. 1 torrまで真空排気した。最終触媒のCs含有量が0 ppm~1800 ppm、最終触媒のレニウム含有量が0 ppm~900 ppm、銀(Ag)含有量が10~30重量%となる触媒組成物を調製するのに十分な濃度で、水酸化セシウムをセシウム(Cs)として、過レニウム酸をレニウム

(R e)として、水酸化物を少なくとも1種類の別のアルカリ金属として含む助触媒水溶液を上記銀溶液に添加した。完全に混合した後、圧力を約0.1 t o r rに保ちながら、促進された銀溶液を真空のフラスコ内に吸引し、担体を覆った。約5分後に真空を開放して大気圧に戻し、迅速に溶液を細孔内に完全に浸透させた。その後、含浸担体から余分な含浸溶液を排除した。

【0095】

湿った触媒を、移動ベルトか焼炉で焼成した。この装置では、湿った触媒をステンレススチールベルト上に載せて搬送し、マルチゾーン型加熱炉を通過させた。加熱炉のすべてのゾーンを予熱した窒素で連続的にパージ（浄化）し、触媒が1つのゾーンから次のゾーンへと通過するごとに温度が徐々に上昇するようにした。触媒に与えられた熱は、炉壁及び予熱された窒素から発散された。この例では、湿った触媒が周囲温度で加熱炉に入れられた。そして、触媒が加熱ゾーンを通過するごとに温度を徐々に上げ、最大約450℃までにした。最後の（冷却）ゾーンでは、焼成された触媒が大気中に出てくる前に、直ちに温度を100℃未満まで下げた。炉内の総滞留時間は約45分であった。

10

【0096】

本発明の触媒1及び比較例の触媒1に対し、上述した含浸及び焼成の両工程を、1回、或いは、2回、3回又は複数回連続で行い、触媒を調製した。

【0097】

比較例の触媒1は、担体としてPB2の代わりにPB8を使用したこと以外は、本発明の触媒1と全く同じ方法で調製し、焼成した。

20

【0098】

最大の性能を引き出すため、すなわち、最高の選択性と最高の活性の組合せを得るため、担体PB2及びPB8上の触媒組成物をそれぞれの担体上で最適化した。エチレンからエチレンオキシドへのエポキシ化で、最適化した触媒のみを比較した。

【0099】

〔実施例3〕エチレンからエチレンオキシドへのエポキシ化における本発明の触媒1及び比較例の触媒1の使用

【0100】

本発明の触媒1を、実験用マイクロリアクタを用い、 $\Delta E O 3.8 m o l \%$ 、仕事率 $355 k g E O / m ^ 3 c a t / h$ で、約2000時間の操業に使用した。使用した供給組成物は、 $[C _ 2 H _ 4] = 30 \%$ 、 $[O _ 2] = 7 \%$ 、 $[C O _ 2] = 1 \%$ であり、残部が $N _ 2$ ガスであった。比較例1は、本発明の触媒1について上述したものと全く同じ条件で使用した。

30

【0101】

エチレンのエポキシ化に担体としてのPB2を用いた本発明の触媒1と担体としてPB8を用いた比較例の触媒1について、触媒性能の比較を表4に示す。選択性及び触媒安定性に関しては、担体としてPB2を用いた本発明の触媒1では、性能に向上が見られた。PB8よりも低い屈曲度と歪度を有することでガス拡散性が向上したPB2では、より高い選択性と安定性を得ることができた（表2参照）。PB8よりも純度が高いPB2では、性能も改善していた。このように、本発明の新規多孔質体が有する向上した輸送特性（すなわち、屈曲度と歪度が低く、有効拡散率が高いこと）と高純度の組み合わせは、エチレンのエポキシ化において非常に重要であるといえる。

40

【0102】

表4：担持体として使用された選ばれた多孔質セラミック上のEO触媒の性能

【表 4】

EO触媒 番号	多孔質セラミック No.	運転開始 時 選択性	運転開始 時 活性	運転終了時 選択性	運転終了時 活性
本発明の触媒 1	P B 2 (本発明の実施例)	90%	250℃	90%	260℃
比較例の触媒 1	P B 8 (比較例)	88. 5%	247℃	87. 5%	257℃

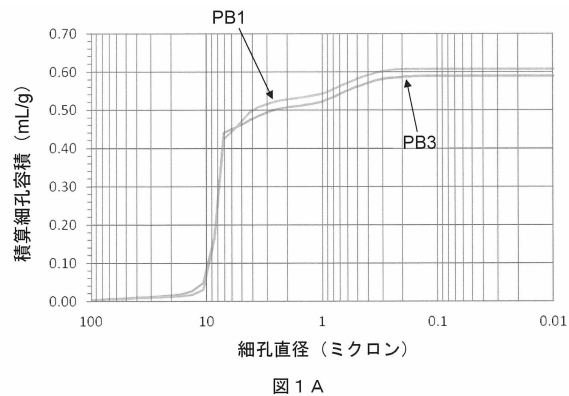
10

【0103】

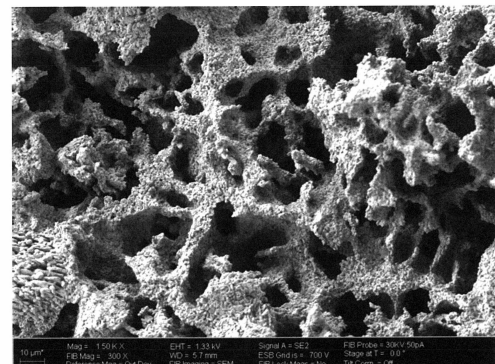
本発明を、好適な実施形態を参照して明らかにし説明してきたが、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、その形態及び詳細について前述及びその他の変更を実施できることが当業者に理解されるであろう。したがって、本発明は、記載及び図示されたものと全く同じ形態及び詳細に限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲に入るものを含むことが意図される。

20

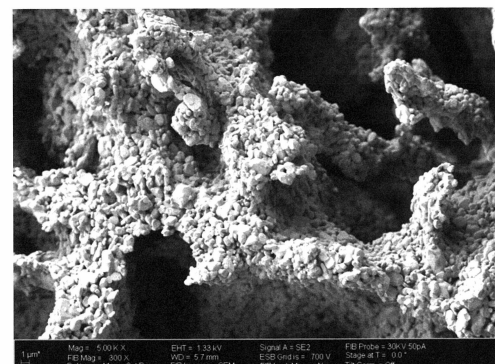
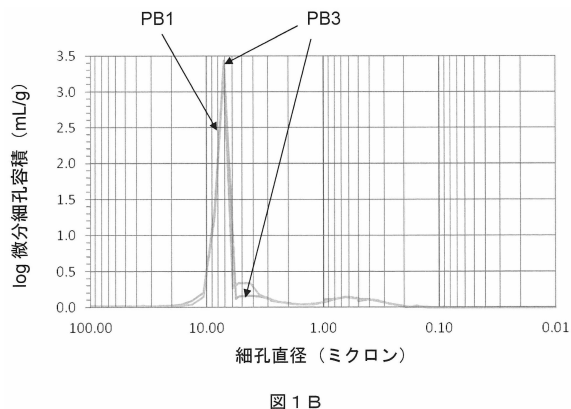
【図 1 A】



【図 2 A - 2 B】



【図 1 B】



【図 3 A - 3 B】

図 3 A

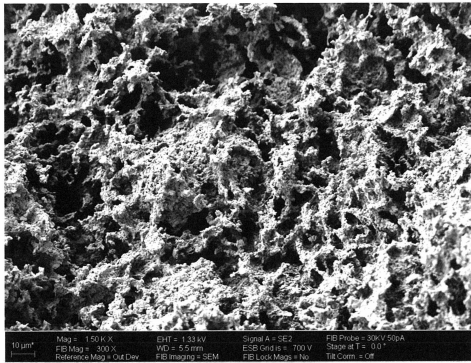
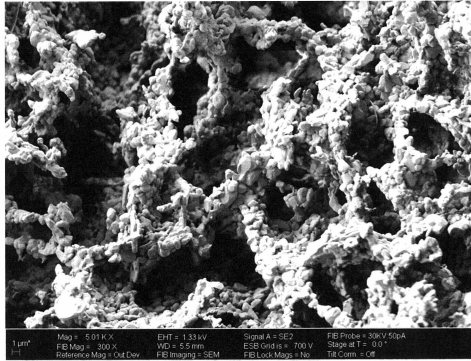


図 3 B



【図 4 A】

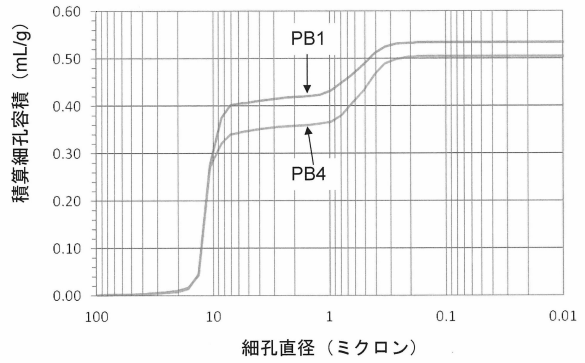


図 4 A

【図 4 B】

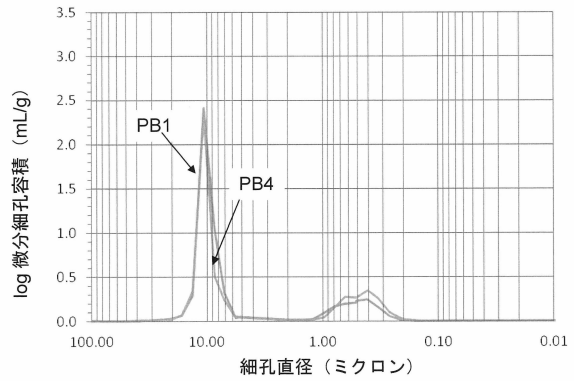


図 4 B

【図 5 A - 5 B】

図 5 A

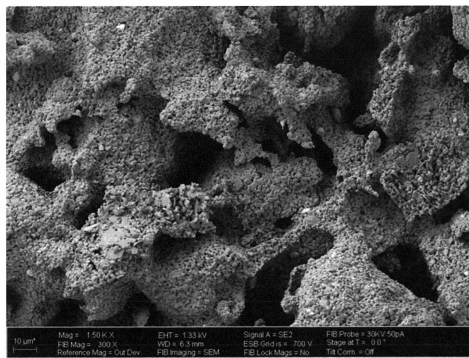
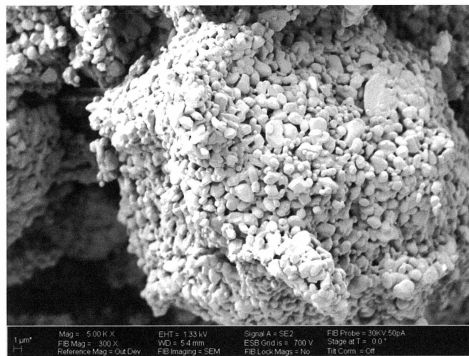


図 5 B



【図 6 A】

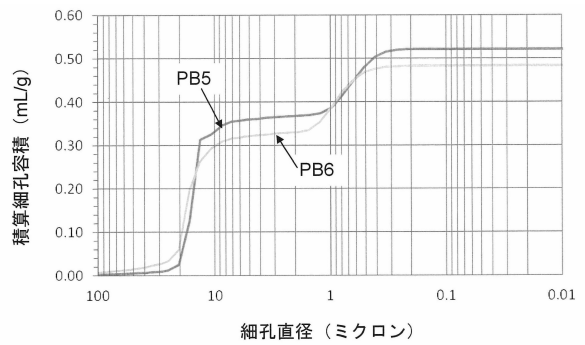


図 6 A

【図 6 B】

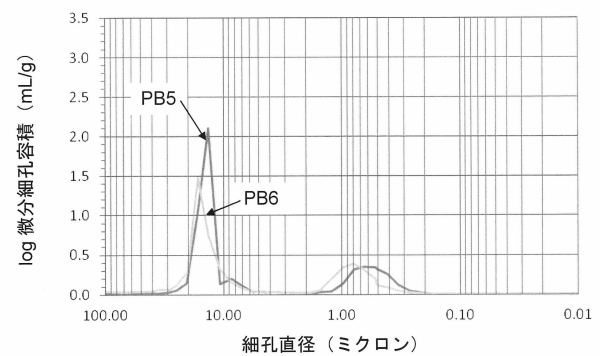


図 6 B

【図 7 A - 7 B】

図 7 A

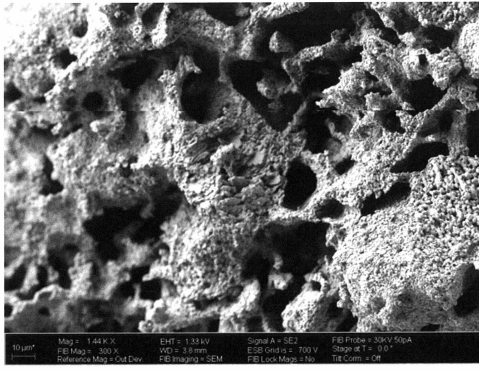
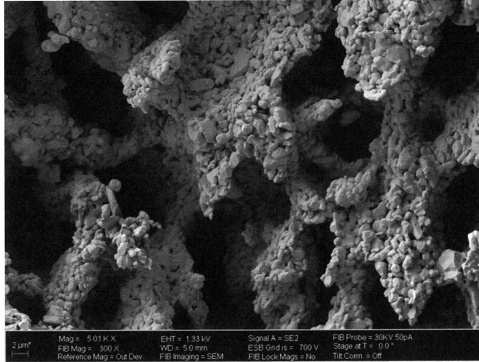


図 7 B



【図 8 A - 8 B】

図 8 A

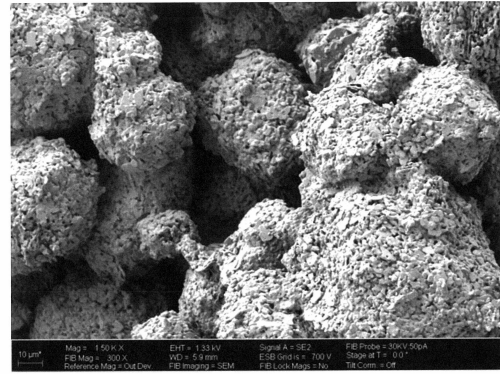
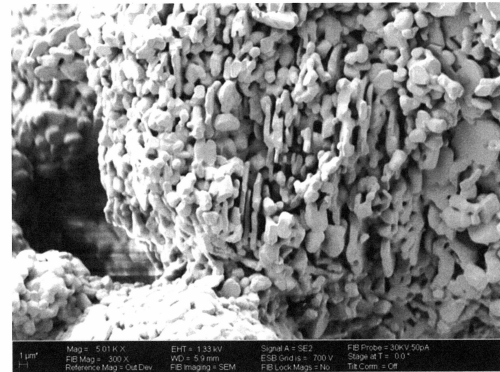


図 8 B



フロントページの続き

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特表2005-518275 (JP, A)
米国特許第05380697 (US, A)
特表2006-504510 (JP, A)
特表2013-521119 (JP, A)
米国特許出願公開第2014/0100379 (US, A1)
米国特許出願公開第2014/0187807 (US, A1)
中国特許出願公開第103831105 (CN, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J21/00-38/74
C07B61/00
C04B38/00-38/10
C07D301/00-305/14