

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4354060号
(P4354060)

(45) 発行日 平成21年10月28日 (2009. 10. 28)

(24) 登録日 平成21年8月7日 (2009. 8. 7)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 23/66 (2006. 01)	B O 1 J 23/66 Z
B O 1 J 32/00 (2006. 01)	B O 1 J 32/00
C O 7 D 301/10 (2006. 01)	C O 7 D 301/10
C O 7 B 61/00 (2006. 01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-327464	(73) 特許権者	000004628
(22) 出願日	平成11年11月17日 (1999. 11. 17)		株式会社日本触媒
(65) 公開番号	特開2001-62291 (P2001-62291A)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(43) 公開日	平成13年3月13日 (2001. 3. 13)	(74) 代理人	100072349
審査請求日	平成18年5月15日 (2006. 5. 15)		弁理士 八田 幹雄
(31) 優先権主張番号	特願平10-326516	(74) 代理人	100110995
(32) 優先日	平成10年11月17日 (1998. 11. 17)		弁理士 奈良 泰男
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	島 昌秀
(31) 優先権主張番号	特願平11-178965		神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株
(32) 優先日	平成11年6月24日 (1999. 6. 24)		式会社日本触媒内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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
		審査官	後藤 政博
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化エチレン製造用触媒の担体、酸化エチレン製造用触媒および酸化エチレンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属含量 $1 \sim 70 \text{ mol/kg}$ 粉体のアルカリ金属含量の低い α -アルミナ粉体に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびアルカリ金属化合物を加え、焼成して得られる担体であって、該担体中のアルミニウム化合物含量がアルミニウム換算で $0 \sim 3 \text{ mol/kg}$ 担体、ケイ素化合物含量がケイ素換算で $0.01 \sim 2 \text{ mol/kg}$ 担体、アルカリ金属化合物含量がアルカリ金属換算で $0.01 \sim 2 \text{ mol/kg}$ 担体であり、該粉体中のアルカリ金属含量／該担体中のアルカリ金属含量の原子比が $0.0001 \sim 0.8$ である酸化エチレン製造用触媒の担体。

【請求項 2】

該 α -アルミナ粉体はその二次粒子平均径が $50 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載の担体。

【請求項 3】

該担体はその BET 比表面積が $0.5 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 1 または 2 に記載の担体。

【請求項 4】

該担体中のアルミニウム化合物含量がアルミニウム換算で $0.01 \sim 2 \text{ mol/kg}$ 担体であり、アルカリ金属化合物含量が $0.02 \sim 0.5 \text{ mol/kg}$ 担体であり、かつ該粉体中のアルカリ金属含量／該担体中のアルカリ金属含量の原子比が $0.001 \sim 0.5$ である請求項 1 ～ 3 のいずれか一つに記載の担体。

10

20

【請求項 5】

アルカリ金属含量 $1 \sim 70 \text{ mol} / \text{kg}$ 粉体のアルカリ金属含量の低い α -アルミナ粉体に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびアルカリ金属化合物を加え、焼成して得られる担体であって、該担体中のアルミニウム化合物含量がアルミニウム換算で $0 \sim 3 \text{ mol} / \text{kg}$ 担体、ケイ素化合物含量がケイ素換算で $0.01 \sim 2 \text{ mol} / \text{kg}$ 担体、アルカリ金属化合物含量がアルカリ金属換算で $0.01 \sim 2 \text{ mol} / \text{kg}$ 担体であり、該粉体中のアルカリ金属含量／該担体中のアルカリ金属含量の原子比が $0.0001 \sim 0.8$ である担体に銀を含む触媒成分を担持してなる酸化エチレン製造用触媒。

【請求項 6】

該 α -アルミナ粉体はその二次粒子平均径が $50 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 5 に記載の触媒。 10

【請求項 7】

該担体はその BET 比表面積が $0.5 \sim 4 \text{ m}^2 / \text{g}$ である請求項 5 または 6 に記載の触媒。

【請求項 8】

該担体中のアルミニウム化合物含量がアルミニウム換算で $0.01 \sim 2 \text{ mol} / \text{kg}$ 担体であり、アルカリ金属化合物含量が $0.02 \sim 0.5 \text{ mol} / \text{kg}$ 担体であり、かつ該粉体中のアルカリ金属含量／該担体中のアルカリ金属含量の原子比が $0.001 \sim 0.5$ である請求項 5 ～ 7 のいずれか一つに記載の触媒。

【請求項 9】

該銀の担持量は、触媒の重量基準で $1 \sim 30$ 重量％である請求項 5 ～ 8 のいずれか一つに記載の触媒。 20

【請求項 10】

反応促進剤としてアルカリ金属を触媒の重量基準で $0.001 \sim 2$ 重量％担持してなる請求項 9 に記載の触媒。

【請求項 11】

請求項 5 ～ 10 のいずれか一つに記載の触媒の存在下にエチレンを分子状酸素含有ガスにより接触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、酸化エチレン製造用触媒の調製に用いる担体、該担体に銀触媒を担持してなる酸化エチレン製造用触媒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。

【0002】

【従来の技術】

エチレンを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 57-171435 号公報には、ナトリウム含量を低く抑えた α -アルミナにムライト、コロイダルシリカなどを添加して得られる担体は、比表面積が高く、均一な細孔分布を有し、しかも耐摩耗性が高いことが記載されている。特開昭 62-4444 号公報には、アルミニウム化合物と周期律表第 I A 族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を得られ、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、 α -アルミナに周期律表 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（例えばチタン、スズ、ハウニウム）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、高寿命であることが記載されている。また、特開平 6-47278 号公報には、高純度 α -アルミナ、アルカリ土類金属酸化物、ケイ素酸化物および酸化ジルコニウムを含む担体、およびこの担体を用いた触媒は高初期選択率、長期寿命であることが記載されている。

【0004】

10

20

30

40

50

我々は、 α -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 α -アルミナの表面に非晶質シリカー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号公報）を提案している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記特開平2-194839号および特開平5-329368号各公報に記載の触媒は触媒性能に優れ、工業的に十分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、その経済的効果が高いとの事情から、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れている。

10

【0006】

したがって、本発明の目的は、酸化エチレン製造用触媒の調製に用いる担体、該担体に銀触媒成分を担持してなる酸化エチレン製造用触媒および該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。

【0007】

本発明の他の目的は、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の担体、該担体を用いて得られる、優れた触媒性能を有する酸化エチレン製造用触媒、および該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。

20

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記諸目的は、下記(1)～(11)により達成される。

【0009】

(1) アルカリ金属含量1～70mmol/kg-粉体のアルカリ金属含量の低い α -アルミナ粉体に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびアルカリ金属化合物を加え、焼成して得られる担体であって、該担体中のアルミニウム化合物含量がアルミニウム換算で0～3mol/kg-担体、ケイ素化合物含量がケイ素換算で0.01～2mol/kg-担体、アルカリ金属化合物含量がアルカリ金属換算で0.01～2mol/kg-担体であり、該粉体中のアルカリ金属含量/該担体中のアルカリ金属含量の原子比が0.0001～0.8である酸化エチレン製造用触媒の担体。

30

【0010】

(2) 該 α -アルミナ粉体はその二次粒子平均径が50～100 μ mである前記(1)に記載の担体。

【0011】

(3) 該担体はそのBET比表面積が0.5～4m²/gである前記(1)～(2)のいずれか一つに記載の担体。

【0012】

(4) 該担体中のアルミニウム化合物含量がアルミニウム換算で0.01～2mol/kg-担体であり、アルカリ金属化合物含量が0.02～0.5mol/kg-担体であり、かつ該粉体中のアルカリ金属含量/該担体中のアルカリ金属含量の原子比が0.001～0.5である前記(1)～(4)のいずれか一つに記載の担体。

40

【0013】

(5) アルカリ金属含量1～70mmol/kg-粉体のアルカリ金属含量の低い α -アルミナ粉体に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびアルカリ金属化合物を加え、焼成して得られる担体であって、該担体中のアルミニウム化合物含量がアルミニウム換算で0～3mol/kg-担体、ケイ素化合物含量がケイ素換算で0.01～2mol/kg-担体、アルカリ金属化合物含量がアルカリ金属換算で0.01～2mol/kg-担体であり、該粉体中のアルカリ金属含量/該担体中のアルカリ金属含量の原子比が0.

50

0001～0.8である担体に銀を含む触媒成分を担持してなる酸化エチレン製造用触媒。

【0014】

(6) 該 α -アルミナ粉体はその二次粒子平均径が $50\sim100\mu\text{m}$ である前記(5)に記載の触媒。

【0015】

(7) 該担体はそのBET比表面積が $0.5\sim4\text{m}^2/\text{g}$ である前記(5)または(6)に記載の触媒。

【0016】

(8) 該担体中のアルミニウム化合物含量がアルミニウム換算で $0.01\sim2\text{mol/kg}$ 担体であり、アルカリ金属化合物含量が $0.02\sim0.5\text{mol/kg}$ 担体であり、かつ該粉体中のアルカリ金属含量/該担体中のアルカリ金属含量の原子比が $0.001\sim0.5$ である前記(5)～(7)のいずれか一つに記載の触媒。

(9) 該銀の担持量は、触媒の重量基準で $1\sim30$ 重量%である前記(5)～(8)のいずれか一つに記載の触媒。

(10) 反応促進剤としてアルカリ金属を触媒の重量基準で $0.001\sim2$ 重量%担持してなる前記(9)に記載の触媒。

(11) 前記(5)～(10)のいずれか一つに記載の触媒の存在下にエチレンを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化することの特徴とする酸化エチレンの製造方法。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる α -アルミナは、その 1kg 当りのアルカリ金属含量が $1\sim70$ ミリモル(mmol) (本発明では $1\sim70\text{mmol/kg}$ 粉体と表示する)の範囲にあるものである。 α -アルミナそれ自体には特に制限はなく、一般に α -アルミナとして用いられているものであればいずれも使用することができる。例えば、パイヤー焼成法によって得られる α -アルミナは、その製法上の理由から、アルカリ金属、特にナトリウムが必然的に含まれるものであるが、本発明においては、このアルカリ金属、が、 $1\sim70\text{mmol/kg}$ 粉体の範囲に制御された低アルカリ α -アルミナを使用するものである。

【0018】

アルカリ金属含量が 1mmol/kg 粉体未満あるいは 70mmol/kg 粉体を超えると、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。なかでも、アルカリ金属含量が $3\sim30\text{mmol/kg}$ 粉体、特に $5\sim20\text{mmol/kg}$ 粉体の範囲の α -アルミナが好適に用いられる。

【0019】

本発明で用いられる α -アルミナとしては、アルミナ結晶径(一次粒子径)が $0.1\sim5\mu\text{m}$ 、平均粒子径(二次粒子径)が $50\sim100\mu\text{m}$ であり、あるいは更にBET比表面積が $0.5\sim4\text{m}^2/\text{g}$ であり、あるいは更に 1700°C における2時間焼成による線収縮率が $12\sim20\%$ のものが好適に用いられる。なお、「 1700°C における2時間焼成による線収縮率」とは、 α -アルミナを α 結晶(一次粒子)の大きさまで粉碎した試料を 1ton/cm^2 の圧力で成形し、この成形体を 1700°C で2時間焼成したときの線収縮率を意味する。

【0020】

本発明の担体は、上記低アルカリ α -アルミナ粉体にアルミニウム化合物、ケイ素化合物およびアルカリ金属化合物を、通常、有機結合剤とともに加え、粒状物に成形したのち、 $1200\sim2000^\circ\text{C}$ 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 α -アルミナの外表面およびその気孔の内表面上にアルカリ金属を含む非晶質シリカーアルミナの被覆層が形成されているものと考えられている。

【0021】

本発明の特徴の一つは、このようなアルカリ金属を含む非晶質シリカまたは非晶質シリカーアルミナの被覆層を設ける点にあり、単に非晶質シリカないしはシリカーアルミナの被

10

20

30

40

50

覆層を予め形成し、その上にアルカリ金属を担持したのでは本発明の目的を達成することができない。

【0022】

上記アルミニウム化合物としては、ケイ素化合物およびアルカリ金属化合物とともに焼成することによりアルカリ金属を含むシリカーアルミナの非晶質層を形成し得るものであればいずれも使用することができる。その代表例としては、アルミニウム水和物、アルミニウム酸化物（ γ －または θ －アルミナ）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、あるいは天然物であってもよい。アルミニウム化合物の形態についても特に制限はなく、粉体、ゾル、水溶液などの任意の形態で添加することができる。アルミニウム化合物粉体の場合、1～300 nm、好ましくは1～200 nmの範囲の粒径を有するものが好適に用いられる。これらはアルミニウム化合物のなかでも、1～300 nm、好ましくは1～200 nmの粒径を有するコロイド状のアルミナが好適に用いられる。このコロイド状のアルミナはアルミナゾルとして用いるのが分散の容易さから好ましい。このアルミナゾルはアルミニウム塩を加水分解する方法、アルミニウム塩水溶液をアルカリで中和して一旦ゲルとした後、解膠する方法などによって得ることができる。

10

【0023】

上記ケイ素化合物としては、アルミニウム化合物およびアルカリ金属化合物とともに焼成することによりアルカリ金属を含むシリカまたはシリカーアルミナの非晶質層を形成し得るものであればいずれ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、シラン、ケイ酸塩などを挙げることができる。そのほか、シリカーアルミナ、アルミノケイ酸塩なども用いることができる。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粉体の場合、1～300 nm、好ましくは1～200 nm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、1～300 nm、好ましくは1～200 nm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水溶液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、ケイ酸ナトリウム水溶液を酸で中和して一旦ゲルとした後、解膠する方法、ケイ酸ナトリウム水溶液をイオン交換により脱ナトリウム化する方法によって得ることができる。

20

30

【0024】

上記アルカリ金属化合物のアルカリ金属種としては、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いずれでもよく、なかでもカリウムおよびルビジウム、特にカリウムが好適に用いられる。これらは単独でも組合わせて使用してもよい。代表例としては、アルカリ金属の塩、酸化物、水酸化物などを挙げることができる。なお、塩の場合、アニオン種が存在するため、焼成時に望ましくない融剤効果を示すことによって物性の制御が困難になり、または焼成後も不純物として残存して担体、ひいては触媒の性能に悪影響を及ぼす場合もあるので、塩のなかでも、比較的低温で酸化物の形態をとり得る有機酸塩などが好適に用いられる。なかでも、アルカリ金属の酸化物および水酸化物が好適に用いられる。その代表例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化ルビジウムなどを挙げることができる。

40

【0025】

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。

【0026】

50

本発明の担体中のケイ素化合物の含量は、担体1kg当りケイ素に換算して、0.01～2molである（本発明では0.01～2mol/kg担体と表示する）。ケイ素化合物の含量が0.01mol/kg担体未満あるいは2mol/kg担体を超えると、該担体を用いて調製した触媒は、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。担体中のケイ素化合物の含量は、好ましくは0.1～1mol/kg担体、より好ましくは0.2～0.5mol/kg担体である。

【0027】

アルミニウム化合物の含量（添加するアルミニウム化合物に由来するものであり、 α -アルミナを除く）は、担体1kg当りアルミニウムに換算して0～3molである（本発明では0～3mol/kg担体と表示する）。3mol/kg担体を超えると、該担体を用いて調製した触媒は、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。担体中のアルミニウム化合物の含量は、好ましくは0.01～2mol/kg担体、より好ましくは0.1～1mol/kg担体である。

10

【0028】

アルカリ金属化合物の含量（添加するアルカリ金属化合物に由来するものであり、 α -アルミナ中のアルカリ金属を除く）は、担体1kg当りアルカリ金属換算で0.010～2molである。（本発明では0.010～2mol/kg担体と表示する）。アルカリ金属化合物の含量が0.010mol/kg担体未満あるいは2mol/kg担体を超えると、該担体を用いて調製した触媒は、酸化エチレン選択率が低下する。担体中のアルカリ金属化合物の含量は、好ましくは0.02～0.5mol/kg担体、より好ましくは0.03～0.3mol/kg担体である。

20

【0029】

担体中のケイ素化合物の含量、アルミニウム化合物に由来するアルミニウムと α -アルミナとのアルミニウム合計含量、およびアルカリ金属化合物に由来するアルカリ金属と α -アルミナ中のアルカリ金属とのアルカリ金属合計含量は、担体の蛍光X線分析による組成分析結果から算出することができる。そして、本発明のアルミニウム含量は上記アルミニウム合計含量から仕込みの α -アルミナの量を除いたものであり、また本発明のアルカリ金属含量は上記アルカリ金属合計含量から仕込みの α -アルミナ中のアルミニウム含量を除いたものである。しかして、該粉体中のアルカリ金属含量/該担体中のアルカリ金属含量の原子比は、通常0.0001～0.8、好ましくは0.001～0.5、さらに好ましくは0.01～0.3である。

30

【0030】

本発明の担体を調製する際の α -アルミナに対するアルミニウム化合物、ケイ素化合物およびアルカリ金属化合物の使用量については、担体中のアルミニウム、ケイ素およびアルカリ金属の含量が上記範囲内となるように適宜決定すればよい。有機結合剤の使用量については特に制限はなく適宜最適量を選ぶことができる。

【0031】

本発明の担体の調製方法には特に制限はなく、 α -アルミナ粉体を主骨剤とし、これにアルミニウム化合物、ケイ素化合物、アルカリ金属化合物および必要により有機結合剤を加えた後、所定の形状および寸法に成形し、1200～2000℃の温度で焼成すればよい。具体的には、例えば、 α -アルミナにアルミニウム化合物、ケイ素化合物、アルカリ金属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ドなどの混練機を用いて十分に混合した後、押出成形等により、造粒し、乾燥し、1200～2000℃、好ましくは1400～1800℃、より好ましくは1500～1700℃の温度で焼成する。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、80～900℃、好ましくは120～850℃の範囲で行うが、省略してもよい。

40

【0032】

α -アルミナ粉体、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、アルカリ金属化合物および有機結合剤の混合順序には特に制限はなく、（a）これら化合物を同時に混合した後、成形、

50

乾燥、焼成する方法、(b) α-アルミナと有機結合剤とを混合し、乾燥した後、アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびアルカリ金属化合物を混合して、成形、乾燥、焼成する方法、(c) α-アルミナ、アルミニウム化合物、ケイ素化合物および有機結合剤を同時に混合し、乾燥した後、アルカリ金属化合物を混合して、成形、乾燥、焼成する方法、(d) α-アルミナ、アルカリ金属および有機結合剤を混合し、乾燥した後、アルミニウム化合物およびケイ素化合物を混合して、成形、乾燥、焼結する方法などを適宜用いることができる。

【0033】

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。

10

【0034】

本発明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、3～20 mmであり、好ましくは5～10 mmである。

【0035】

本発明の担体のBrunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積は、通常、 $0.03 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 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、該担体を用いて調製した触媒において、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、10～70%であり、好ましくは20～60%、より好ましくは30～50%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圧壊強度が得られない。平均細孔径は、通常、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 0.9 \mu\text{m}$ である。平均細孔径が大きすぎると触媒の活性が低下し、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圧壊強度が得られない。

20

【0036】

本発明の酸化エチレン製造用触媒は上記の担体を用いる点を除けば、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「触媒成分を担持」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。

30

【0037】

具体的には、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、もしくは更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、これに担体を含浸させた後、乾燥し、焼成する。この乾燥は空気、酸素ガス、または窒素などの不活性ガス雰囲気中で80～120℃の温度で行うのが好ましい。焼成は、空気、酸素ガス、または窒素などの不活性ガス雰囲気中で150～700℃、特に200～600℃の温度で行うのが好ましい。なお、この焼成は、1段階または2段階以上で行ってもよい。中でも好ましくは、1段階目を空気雰囲気中で150～250℃で0.1～10時間、2段階目を空気雰囲気中で250～450℃で0.1～10時間処理したものが好適である。さらに好ましくは、3段階目を窒素、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0.1～10時間で処理したものが好ましい。

40

【0038】

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ることができる。鎖化剤の代表例とし

50

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。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。

【0039】

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、触媒の重量基準で、通常、1～30重量%であり、好ましくは5～20重量%である。反応促進剤の担持量は、触媒の重量基準で、通常、0.001～2重量%、好ましくは0.01～1重量%、より好ましくは0.1

10

【0040】

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。

【0041】

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、2～40 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{g}$ 、好ましくは15～40 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 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

【0042】

【発明の効果】

本発明の担体を用いて得られる酸化エチレン製造用触媒は、触媒性能、特に選択率が一段と優れたものである。

【0043】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、部は重量部を意味する。

30

【0044】

なお、実施例および比較例に記載する転化率および選択率は次式により算出されたものである。

【0045】

【数1】

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

【0046】

【数2】

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

40

【0047】

実施例1

α -アルミナ粉体A(アルミナ結晶径:1 μm 、二次粒子平均径:65 μm 、BET比表面積:2.2 m^2/g 、1700℃における2時間焼成による線収縮率:15%、ナトリウム含量16 mmol/kg -粉体)93重量部、メチルセルロース6重量部、およびコーンスターチ6重量部をニーダに投入し、十分混合した後、粒径2～20nmのコロイダルアルミナ4重量部(Al_2O_3 含有量として)、粒径2～20nmのコロイダルシリカ(

50

日産化学株式会社製、スノーテックス-O)を3重量部(SiO_2 含有量として)および水酸化カリウム水溶液0.38重量部(KOH 含有量として)を加え、これに水20重量部をニーダに投入し、十分に混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、 1450°C で2時間焼成して担体を得た。

【0048】

この担体は、ケイ素含有量が 0.5mol/kg 担体、アルミニウム含量が 0.8mol/kg 担体、かつアルカリ金属含有量が 0.08mol/kg 担体で、BET比表面積が $1.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。該粉体中のアルカリ金属含量/該担体中のアルカリ金属含量の原子比は0.18であった。

【0049】

上記のようにして得られた担体1リットルに純水1リットルを加え、常圧下に、 90°C で30分間煮沸洗浄した後、洗浄液を除去し、純水で洗浄した。さらに、この煮沸洗浄およびその後の洗浄を2回繰り返し、 120°C で2時間乾燥した。

【0050】

この乾燥担体300g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0.18gからなる錯体溶液を含浸させた後、加熱、濃縮し、さらに 120°C で40分間乾燥した後、空気気流中で 300°C で30分間加熱処理して、エチレンオキシド製造用触媒(A)を得た。

【0051】

実施例2

実施例1において、水酸化カリウム水溶液0.38g重量部の代わりに水酸化ルビジウム水溶液0.70重量部(RbOH として)を用いた以外は実施例1と同様にして担体を得た。

【0052】

この担体は、ケイ素含有量が 0.5mol/kg 担体、アルミニウム含量が 0.8mol/kg 担体、かつアルカリ金属含有量が 0.08mol/kg 担体で、BET比表面積が $0.8\text{m}^2/\text{g}$ であった。該粉体中のアルカリ金属含量/該担体中のアルカリ金属含量の原子比は0.18であった。

【0053】

上記のようにして得られた担体を用いて、実施例1のように酸化エチレン製造用触媒(B)を得た。

【0054】

実施例3

実施例1において、水酸化カリウム水溶液0.38g重量部の代わりに水酸化ナトリウム水溶液0.34重量部(NaOH として)を用いた以外は実施例1と同様にして担体を得た。

【0055】

この担体は、ケイ素含有量が 0.5mol/kg 担体、アルミニウム含量が 0.8mol/kg 担体、かつアルカリ金属含有量が 0.10mol/kg 担体で、BET比表面積が $0.6\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0056】

上記のようにして得られた担体を用いて、実施例1のように酸化エチレン製造用触媒(C)を得た。

【0057】

実施例4

実施例1において、水酸化カリウム水溶液0.38g重量部およびメチルセルロース6重量部の代わりにカルボキシメチルセルロース3重量部(Na として0.2重量部)およびメチルセルロース3重量部を用いた以外は実施例1と同様にして担体を得た。

【0058】

この担体は、ケイ素含有量が 0.5mol/kg 担体、アルミニウム含量が 0.8mol

10

20

30

40

50

1 / kg-担体、かつアルカリ金属含有量が 0.10 mol / kg-担体で、BET比表面積が 0.6 m² / gであった。

【0059】

上記のようにして得られた担体を用いて、実施例1のように酸化エチレン製造用触媒(D)を得た。

【0060】

実施例5

実施例1において、用いたα-アルミナ粉体Aの代わりに、α-アルミナ粉体B(アルミナ結晶径: 3 μm、二次粒子平均径: 65 μm、BET比表面積: 0.7 m² / g、1700℃における2時間焼成による線収縮率: 14%、ナトリウム含量: 16 mmol / kg-粉体)を用いた以外は実施例1と同様にして担体を得た。該粉体中のアルカリ金属 / 該担体中のアルカリ金属含量の原子比は0.18であった。

【0061】

この担体は、ケイ素含有量が0.5 mol / kg-担体、アルミニウム含量が0.8 mol / kg-担体、かつアルカリ金属含有量が0.08 mol / kg-担体で、BET比表面積が0.3 m² / gであった。

【0062】

上記のようにして得られた担体を用いて、実施例1のように酸化エチレン製造用触媒(E)を得た。

【0063】

実施例6

実施例1において、用いたα-アルミナ粉体Aの代わりに、α-アルミナ粉体C(アルミナ結晶径: 3 μm、二次粒子平均径: 65 μm、BET比表面積: 0.9 m² / g、1700℃における2時間焼成による線収縮率: 15%、ナトリウム含量: 16 mmol / kg-粉体)を用いた以外は実施例1と同様にして担体を得た。

【0064】

この担体は、ケイ素含有量が0.5 mol / kg-担体、アルミニウム含量が0.8 mol / kg-担体、かつアルカリ金属含有量が0.08 mol / kg-担体で、BET比表面積が0.6 m² / gであった。該粉体中のアルカリ金属含量 / 該担体中のアルカリ金属含量の原子比は0.18であった。

【0065】

上記のようにして得られた担体を用いて、実施例1のように酸化エチレン製造用触媒(F)を得た。

【0066】

実施例7

実施例1において、用いたα-アルミナ粉体Aの代わりに、α-アルミナ粉体D(アルミナ結晶径: 3 μm、二次粒子平均径: 55 μm、BET比表面積: 6.0 m² / g、1700℃における2時間焼成による線収縮率: 17%、ナトリウム含量: 16 mmol / kg-粉体)を用いた以外は実施例1と同様にして担体を得た。

【0067】

この担体は、ケイ素含有量が0.5 mol / kg-担体、アルミニウム含量が0.8 mol / kg-担体、かつアルカリ金属含有量が0.08 mol / kg-担体で、BET比表面積が2.3 m² / gであった。

【0068】

上記のようにして得られた担体を用いて、実施例1のように酸化エチレン製造用触媒(G)を得た。

【0069】

実施例8

実施例1において用いたコロイダルアルミナを用いない以外は実施例1と同様にして担体を得た。

【0070】

この担体は、ケイ素含有量が 0.5 mol/kg 担体かつアルカリ金属含有量が 0.08 mol/kg 担体で、BET比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。該粉体中のアルカリ金属含量／該担体中のアルカリ金属含量の原子比は 0.18 であった。

【0071】

上記のようにして得られた担体を用いて、実施例1のように酸化エチレン製造用触媒（H）を得た。

【0072】

実施例9

実施例1において、水酸化カリウム水溶液 0.38 重量部の代わりに水酸化カリウム水溶液 0.02 重量部（KOHとして）を用いた以外は実施例1と同様にして担体を得た。

10

【0073】

この担体は、ケイ素含有量が 0.5 mol/kg 担体、アルミニウム含量 0.8 mol/kg 担体、かつアルカリ金属含有量が 0.02 mol/kg 担体で、BET比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ であった。該粉体中のアルカリ金属含量／該担体中のアルカリ金属含量の原子比は 0.75 であった。

【0074】

上記のようにして得られた担体を用いて、実施例1のように酸化エチレン製造用触媒（I）を得た。

20

【0075】

実施例10

実施例1で得られた担体 300 g に、シュウ酸銀 57.3 g 、モノエタノールアミン 38.6 ml 、水 41.4 ml 及び硝酸セシウム 0.6 g からなる錯体溶液を含浸させた後、加熱、濃縮し、さらに 120°C で 40 分間乾燥した後、空気気流中で 300°C で 30 分間加熱処理し、さらに窒素気流中で 600°C で 3 h 加熱処理し、エチレンオキシド製造用触媒（J）を得た。

【0076】

比較例1

実施例1において用いた、水酸化カリウム水溶液を使用しなかった以外は、実施例1と同様にして担体、続いてエチレン製造用触媒（K）を得た。該粉体中のアルカリ金属含量／該担体中のアルカリ金属含量の原子比は 1.0 であった。

30

【0077】

比較例2

実施例1において、用いた α -アルミナ粉体Aの代わりに、 α -アルミナ粉体F（ナトリウム含量 0 ）を用いた以外は、実施例1と同様にして完成担体、続いてエチレンオキシド製造用触媒（L）を得た。該粉体中のアルカリ金属含量／該担体中のアルカリ金属含量の原子比は 0 であった。

【0078】

比較例3

実施例1において、用いた α -アルミナ粉体Aの代わりに、 α -アルミナ粉体G（アルミナ結晶径： $3\text{ }\mu\text{m}$ 、二次粒子平均径： $65\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積： $2.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、 1700°C における 2 時間焼成による線収縮率： 17% 、ナトリウム含量： 84 mmol/kg 粉体）を用いた以外は実施例1と同様にして担体を得た。

40

【0079】

この担体は、ケイ素含有量が 0.5 mol/kg 担体、アルミニウム含量 3.5 mol/kg 担体、かつアルカリ金属含有量が 0.10 mol/kg 担体で、BET比表面積が $1.3\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

た。

【0080】

上記のようにして得られた担体を用いて、実施例1のように酸化エチレン製造用触媒（M

50

）を得た。

【0081】

実施例11

触媒（A）～（M）を各々粉碎し、600～850メッシュに篩い分け、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なった。エチレン転化率が10%のときの選択率および触媒層の反応温度を測定したところ、表1の結果が得られた。

【0082】

空間速度：6,000 h r⁻¹

反応圧力：20 k g / c m²

原料ガス：エチレン20容量%、酸素7.8容量%、二酸化炭素5.5容量%、エチレンジクロリド2.1 ppmおよび残余（メタン、窒素、アルゴンおよびエタン）

実施例12

触媒（A）および（M）を各々粉碎し、600～850メッシュに篩い分け、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なった。この試験の全期間にわたってエチレン転化率が25%のときの酸化エチレンの選択率および触媒層の反応温度を測定した。触媒1ml当りの酸化エチレンの生成量が1000gをこえるまで試験を行なった。酸化エチレンを1000gを生成するのに25日以上を要した。

【0083】

エチレン転化率が25%になった直後と25日目の酸化エチレンの選択率および反応温度を測定し、その差をそれぞれ計算して、表2の結果を得た。

【0084】

本願発明の触媒は、上記算出の差が小さいことから、触媒性能の安定性の点でも優れていると見なすことができる。

【0085】

空間速度：22,000 h r⁻¹

反応圧力：20 k g / c m²

原料ガス：エチレン20容量%、酸素7.8容量%、二酸化炭素5.5容量%、エチレンジクロリド2.1 ppmおよび残余（メタン、窒素、アルゴンおよびエタン）

【0086】

【表1】

10

20

30

<u>使用触媒</u>	<u>選択率 (%)</u>	<u>反応温度 (°C)</u>
A	81.4	234
B	81.2	236
C	80.7	234
D	80.7	234
E	81.4	236
F	81.4	235
G	81.4	233
H	80.5	236
I	80.5	237
J	81.4	236
K	80.0	240
L	80.1	238
M	79.2	249

10

20

【0087】

【表2】

<u>触媒</u>	<u>反応日数 (日)</u>	<u>生成EO (g)</u>	<u>選択率 (%)</u>	<u>反応温度 (°C)</u>
触媒A	25	1000	1.3	8
触媒M	25	970	1.8	13

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭62-262748 (JP, A)
特開平04-317741 (JP, A)
特開昭63-116743 (JP, A)
米国特許第04728634 (US, A)
特開平05-084440 (JP, A)

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