

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4588183号
(P4588183)

(45) 発行日 平成22年11月24日(2010.11.24)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C04B	35/10	(2006.01)	C04B	35/10	B
B01J	21/12	(2006.01)	B01J	21/12	Z
B01J	23/66	(2006.01)	B01J	23/66	Z
B01J	32/00	(2006.01)	B01J	32/00	
B01J	35/10	(2006.01)	B01J	35/10	301G

請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-269194 (P2000-269194)
 (22) 出願日 平成12年9月5日 (2000.9.5)
 (65) 公開番号 特開2001-213665 (P2001-213665A)
 (43) 公開日 平成13年8月7日 (2001.8.7)
 審査請求日 平成19年3月27日 (2007.3.27)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-251883
 (32) 優先日 平成11年9月6日 (1999.9.6)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-332588
 (32) 優先日 平成11年11月24日 (1999.11.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 句
 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】セラミックス体、触媒用担体、それらの製造方法、該担体を用いてなる酸化エチレン製造用触媒、その製造方法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】

アルミニウム、ケイ素およびチタンを含み、アルミニウム含量が Al_2O_3 換算で 70.0 ~ 99.5 重量 % であり、ケイ素含量が SiO_2 換算で 0.5 ~ 1.2 重量 % であり、またチタン含量が TiO_2 換算で 1 ~ 2.5 重量 % であり、その合計量が酸化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$) 換算で少なくとも 99 重量 % であり、かつ $\text{pKa} + 4.8$ 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈するセラミックス体。

【請求項 2】

アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびチタン化合物を含む混合物を 1,000 ~ 2,000 の温度で焼成することによりなるアルミニウム、ケイ素およびチタンを含み、アルミニウム含量が Al_2O_3 換算で 70.0 ~ 99.5 重量 % であり、セラミックス中のケイ素含量が SiO_2 換算で 0.5 ~ 1.2 重量 % であり、チタン含量が TiO_2 換算で 1 ~ 2.5 重量 % であり、その合計量が酸化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$) 換算で少なくとも 99 重量 % であり、かつ $\text{pKa} + 4.8$ 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈するセラミックス体の製造方法。

【請求項 3】

アルミニウム、ケイ素およびチタンを含み、アルミニウム含量が Al_2O_3 換算で 70.0 ~ 99.5 重量 % であり、セラミックス中のケイ素含量が SiO_2 換算で 0.5 ~ 1.2 重量 % であり、チタン含量が TiO_2 換算で 1 ~ 2.5 重量 % であり、その合計量が酸化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$) 換算で少なくとも 99 重量 % であり、かつ $\text{pKa} + 4.8$ 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈するセラミックス体の製造方法。

10

20

4 . 8 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈するセラミックス体の成形物よりなる触媒用担体。

【請求項 4】

アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびチタン化合物を含む混合物を成形し、ついで該成形物を $1,000 \sim 2,000$ の温度で焼成することによるアルミニウム、ケイ素およびチタンを含み、アルミニウム含量が Al_2O_3 換算で $70.0 \sim 99.5$ 重量%であり、セラミックス中のケイ素含量が SiO_2 換算で $0.5 \sim 12$ 重量%であり、チタン含量が TiO_2 換算で $1 \sim 25$ 重量%であり、その合計量が酸化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$) 換算で少なくとも 99 重量%であり、かつ $p\text{Ka} + 4.8$ 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈する触媒用担体の製造方法。 10

【請求項 5】

請求項 3 に記載の担体に、銀成分と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素とを担持してなる酸化工チレン製造用触媒。

【請求項 6】

請求項 3 に記載の担体に、銀成分および反応促進剤成分を担持したのち、酸化性雰囲気中で $150 \sim 450$ 度 $0.1 \sim 10$ 時間焼成し、ついで不活性ガス雰囲気中で $450 \sim 800$ 度 $0.1 \sim 10$ 時間焼成してなる酸化工チレン製造用触媒の製造方法。 20

【請求項 7】

請求項 5 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気相酸化することによる酸化工チレンの製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規セラミックス体、触媒用担体、それらの製造方法、該担体を用いてなる酸化工チレン製造用触媒、その製造方法および酸化工チレンの製造方法に関するものである。詳しく述べると、高温で焼成されて酸点を有するセラミックス体、触媒用担体、それらの製造方法、該担体を用いてなる酸化工チレン製造用触媒、その製造方法および酸化工チレンの製造方法に関するものである。さらに詳しく述べると、 $1,000 \sim 2,000$ 度焼成されることにより強い酸点を発現するアルミニウム、ケイ素およびチタンを含有するセラミックス体、触媒用担体、それらの製造方法、該担体を用いてなる酸化工チレン製造用触媒、その製造方法および酸化工チレンの製造方法に関するものである。 30

【0002】

【従来の技術】

アルミニウム、ケイ素、チタン等の酸化物を基材とするセラミックス体は、一般的に熱的、機械的、電気的、または化学的に極めて優れた性質を持ち、その用途は枚挙に暇がないほどである。熱的、機械的強度に優れたものは触媒用担体、精製用材料として化学産業の分野に利用される他、人工骨や人工歯など生体との親和性を求められるバイオセラミックス体の分野など幅広い用途がある。化学的な特性を持つものは化学物質の吸着・脱離性を利用する分析用に、また特に酸点を有するものはそれ自体がオレフィンの酸化反応、水和脱水素反応等の触媒として利用されている。 40

【0003】

例えば、特開昭 54-32408 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 重量%以上であり、周期表の Va, VIa, VIIa, VIIb, I b, II b の各族の金属含有量が金属酸化物合計量として 0.1 重量%未満であり、かつ $p\text{Ka}$ が +4.8 のメチルレッドにより酸性色を呈しない非酸性充填剤について開示されている。

【0004】

さらに、特開昭 55-145677 号公報には、上記非酸性充填剤を触媒担体として用い、これに銀及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工チレンの製造方法について開示されている。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 50

面積、吸水率、平均細孔径、シリカ含量、およびナトリウム含量を持ち、 $pK_a + 4 . 8$ の指示薬によって検地しうる酸性を示す担体について開示されている。

【0005】

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IA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、-アルミナに周期律表IIIA-VIIAおよびIIIB-VB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、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-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性、長期寿命であることが記載されている。10

【0006】

一方、-アルミナの表面に非晶質シリカの被覆層を設けた酸化工チレン製造用触媒の担体（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た酸化工チレン製造用触媒の担体（特開平5-329368号公報）も公知である。しかしながら、これらの特許には、酸性を発現したアルミニウム、ケイ素およびチタン含有のセラミック体についての開示も示唆もなく、その取得方法についても何ら提案されていない。

【0007】

一般に、酸点を有するセラミックス体は、種々の酸化反応、還元反応、付加反応および分解反応に対して、触媒あるいは触媒用の担体として用いられているが、いずれの場合も高い熱安定性が要求され、それによる経済効果が莫大である。一方、高い熱安定性および機械的強度を付与するには、高温熱処理すればよいことは予想されるが、高温で熱処理すれば酸点を失なうことも事実である。20

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、新規なセラミックス体、触媒用担体、それらの製造方法、該担体を用いてなる酸化工チレン製造用触媒、その製造方法および酸化工チレンの製造方法を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、高温で焼成されて高い熱安定性および酸点を有するセラミックス体、触媒用担体、それらの製造方法、該担体を用いてなる酸化工チレン製造用触媒、その製造方法および酸化工チレンの製造方法を提供することにある。30

【0010】

本発明のさらに他の目的は、触媒性能、すなわち活性、選択性および寿命に優れた酸化工チレン製造用触媒、その製造方法およびこの触媒を用いた酸化工チレンの製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記諸目的は、下記(1)～(19)により達成される。

【0012】

(1) アルミニウム、ケイ素およびチタンを含み、その合計量が酸化物($Al_2O_3 + SiO_2 + TiO_2$)換算で少なくとも99重量%であり、かつ $pK_a + 4 . 8$ 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈するセラミックス体。

【0013】

(2) アルミニウム含量が Al_2O_3 換算で70.0～99.5重量%であり、ケイ素含量が SiO_2 換算で0.06～12重量%であり、またチタン含量が TiO_2 換算で0.08～30重量%である前記(1)に記載のセラミックス体。

【0014】

(3) アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびチタン化合物を含む混合物を1,0050

0 ~ 2 , 0 0 0 の温度で焼成することによりなるアルミニウム、ケイ素およびチタンを含み、その合計量が酸化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$) 換算で少なくとも 99 重量% であり、かつ $p\text{Ka} + 4 . 8$ 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈するセラミックス体の製造方法。

【0015】

(4) 該セラミックス中のアルミニウム含量が Al_2O_3 換算で 70 . 0 ~ 99 . 5 重量% であり、ケイ素含量が SiO_2 換算で 0 . 06 ~ 12 重量% であり、またチタン含量が TiO_2 換算で 0 . 08 ~ 30 重量% である前記(3)に記載の方法。

【0016】

(5) 該アルミナ化合物は - アルミナである前記(3)または(4)に記載の方法。 10

【0017】

(6) 該ケイ素化合物および該チタン化合物は、共に焼成することによりシリカ - チタニアの非晶質層を形成し得る化合物である前記(3)~(5)のいずれか一つに記載の方法。

【0018】

(7) 該 - アルミナはアルミナ結晶径が 0 . 1 ~ 5 μm : 粒子径が 50 ~ 100 μm であり、かつ BET 比表面積が 0 . 1 ~ 4 m^2/g である前記(5)に記載の方法。

【0019】

(8) アルミニウム、ケイ素およびチタンを含み、その合計量が酸化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$) 換算で少なくとも 99 重量% であり、かつ $p\text{Ka} + 4 . 8$ 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈するセラミックス体の成形物による触媒用担体。 20

【0020】

(9) アルミニウム含量が Al_2O_3 換算で 70 . 0 ~ 99 . 5 重量% であり、ケイ素含量が SiO_2 換算で 0 . 06 ~ 12 重量% であり、またチタン含量が TiO_2 換算で 0 . 08 ~ 30 重量% である前記(8)に記載の担体。

【0021】

(10) 該成形体は球状、ペレット状またはリング状である前記(8)または(9)に記載の担体。

【0022】

(11) アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびチタン化合物を含む混合物を成形し、ついで該成形物を 1 , 0 0 0 ~ 2 , 0 0 0 の温度で焼成することによりなるアルミニウム、ケイ素およびチタンを含み、その合計量が酸化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$) 換算で少なくとも 99 重量% であり、かつ $p\text{Ka} + 4 . 8$ 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈する触媒用担体の製造方法。 30

【0023】

(12) 該セラミックス中のアルミニナ含量が Al_2O_3 換算で 70 . 0 ~ 99 . 5 重量% であり、セラミックス中のケイ素含量が SiO_2 換算で 0 . 06 ~ 12 重量% であり、かつチタン含量が TiO_2 換算で 0 . 08 ~ 30 重量% である前記(11)に記載の方法。

【0024】

(13) 該アルミナ化合物は - アルミナである前記(11)または(12)に記載の方法。 40

【0025】

(14) 該ケイ素化合物および該チタン化合物は、共に焼成することによりシリカ - チタニアの非晶質層を形成し得る化合物である前記(11)~(13)のいずれか 1 つに記載の方法。

【0026】

(15) 該 - アルミナはアルミナ結晶径が 0 . 1 ~ 5 μm : 粒子径が 50 ~ 100 μm であり、かつ BET 比表面積が 0 . 1 ~ 4 m^2/g である前記(13)に記載の方法。

【0027】

(16) 前記(8)~(10)のいずれか一つに記載の担体に、銀成分と、アルカリ金 50

属およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素とを担持してなる酸化工チレン製造用触媒。

【0028】

(17) 該アルカリ金属はセシウムである前記(16)に記載の触媒。

【0029】

(18) 前記(8)～(10)のいずれか一つに記載の担体に、銀成分および反応促進剤成分を担持したのち、酸化性雰囲気中で150～450で0.1～10時間焼成し、ついで不活性ガス雰囲気中で450～800で0.1～10時間焼成してなる酸化工チレン製造用触媒の製造方法。

【0030】

(19) 前記(16)または(17)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気相酸化することによる酸化工チレンの製造方法。

【0031】

【発明の実施の形態】

本発明によるセラミックス体は、前記のように、アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびチタン化合物を含む混合物を1,000～2,000の温度で焼成することにより行なわれる。

【0032】

本発明で用いるアルミニウム化合物は、 γ -アルミナ、 α -アルミナ、 θ -アルミナなどが挙げられるが、 γ -アルミナが好適である。 γ -アルミナそれ自体には特に制限はなく、一般に γ -アルミナとして用いられるものであればいずれ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1～70 mmol/kg （ γ -アルミナ粉体）と表示する）、特に2～30 mmol/kg の範囲にあるものが好ましい。また、完成体中に99.5重量%より多くアルミナが存在すると酸点が発現しにくくなるため、アルミナ含量は完成体中70.0～99.5重量%、好ましくは80.0～99.0重量%、より好ましくは90.0～98.5重量%である。

【0033】

本発明で用いる γ -アルミナとしては、アルミナ結晶径（平均一次粒子径）が0.1～5 μm 、好ましくは0.5～4 μm 、粒子径（平均二次粒子径）が30～100 μm 、好ましくは50～80 μm であり、更にBET比表面積が0.1～4 m^2/g 、好ましくは0.5～3.0 m^2/g であり、その上更に1,700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、「1,700 2時間焼成による線収縮率」とは、 γ -アルミナを結晶（一次粒子）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1,700で2時間焼成したときの線収縮率を意味する。

【0034】

本発明のセラミックス体は、アルミナ(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)、チタニア(TiO_2)の合計含有量が少なくとも99重量%、好ましくは少なくとも99.5重量%である上記記載のセラミックス体であり、例えば、上記低アルカリ金属含量の γ -アルミナに、チタン化合物およびケイ素化合物を、通常一般に用いられる有機結合剤および気孔形成剤とともに加えて混合し、1,000～2,000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 γ -アルミナ外表面およびその気孔の内表面上に非晶質シリカ-チタニアの被覆層が形成されているものと考えられる。

【0035】

本発明の特徴の一つは、このような非晶質シリカ-チタニアの被覆層を γ -アルミナ面上に設ける点にあり、この被覆層に起因すると見られる強い酸点の発現である。酸強度は、昭和41年4月26日初版の産業図書株式会社発行の田部浩三、竹下常一共著による「酸塩基触媒」第161頁以降の記載されている方法で簡便に測定できるが、本発明のセラミックス体はアルミニウム、ケイ素およびチタンを含み、かつアルミナ(Al_2O_3)、シリカ

10

20

30

40

50

(SiO_2) およびチタニア (TiO_2) としての、その合計含有量が少なくとも 99 重量 % の組成で、さらに $\text{pKa} + 4.8$ の指示薬メチルレッドを呈色する。さらには、その組成および調製条件を制御することにより、 $\text{pKa} + 4.0$ の指示薬フェニルアゾナフチルアミン、 $\text{pKa} + 3.3$ の指示薬 p -ジメチルアミノアゾベンゼン、 $\text{pKa} + 2.0$ の指示薬 2-アミノ-5-アゾトルエン、さらには $\text{pKa} - 3.0$ の指示薬ジシンナマルアセトンを呈色するアルミナ-シリカ-チタニア系セラミック体を調製することが可能であり、その酸強度および酸量に応じた種々の用途が見込まれ、特に $\text{pKa} + 2.0$ や -3.0 においても呈色する担体を調製することが可能であり、これらの物性を具備したものは、酸化チタンの製造用触媒の担体として好適である。

【0036】

10

上記チタン化合物としては、後述のケイ素化合物とともに焼成することによりシリカ-チタニア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、チタン水和物、チタン酸化物（アナターゼ、ルチルまたはアモルファス）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て使用してもよい。また、合成品でも、あるいは天然物であってもよい。チタン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。チタン化合物が粉体の場合、1 ~ 300 nm、好ましくは 1 ~ 20 nm の範囲の粒径を有するものが好適に用いられる。これらチタン化合物のなかでも、1 ~ 300 nm、好ましくは 1 ~ 20 nm の粒径を有するコロイド状のチタニアが好適に用いられる。このコロイド状のチタニアはチタニアゾルとして用いるのが分散の容易さから好ましい。このチタニアゾルはチタン塩を加水分解する方法、チタン塩水溶液をアルカリで中和していったんゲルとした後、解膠する方法などによって得ることができる。

【0037】

20

上記ケイ素化合物としては、アルミニウム化合物およびチタン化合物とともに焼成することによりシリカ-チタニア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-アルミナ、ムライトなどのアルミニ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て使用してもよい。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 ~ 300 nm、好ましくは 1 ~ 20 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 ~ 20 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、ケイ酸ソーダ水溶液を酸で中和していったんゲルとした後、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。

30

【0038】

上記有機結合剤としては、通常のセラミック体、特に担体の調製に一般的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

【0039】

本発明の新規セラミック体中のケイ素含量は、該セラミック体ないし担体に対し、 SiO_2 换算で 0.06 ~ 1.2 重量 % である。該セラミックス体中のケイ素含量は、好ましくは 0.6 ~ 6 重量 %、より好ましくは 1.2 ~ 3 重量 % である。

【0040】

50

チタン含量は、該セラミック体ないし担体に対し、 TiO_2 换算で 0.08 ~ 3.0 重量 % である。該セラミックス体中ないし担体のチタン含量は、好ましくは 0.8 ~ 2.5 重量 %、より好ましくは 1.6 ~ 1.6 重量 % である。

【0041】

該セラミック体中のケイ素含量およびチタン含量は、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。

【0042】

なお、 Al_2O_3 と SiO_2TiO_2 とに換算した前記アルミナとケイ素とチタンとの合計量は少なくとも99重量%である。

【0043】

本発明の新規セラミックス体(担体)を調製する際の、アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびチタン化合物の使用量については、当該セラミックス体中のアルミニウム、ケイ素およびチタンの含量が上記範囲内となるように適宜決定すればよい。Ti/Si比は0.005~2.0、好ましくは0.5~1.0、より好ましくは3~6となるようにするのが好ましい。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。

10

【0044】

本発明の新規セラミックス体(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、ケイ素化合物、チタン化合物、および有機結合剤を混合し、成形した後、1,000~2,000の温度で焼成すればよい。具体的には、例えば、-アルミナに、ケイ素化合物、チタン化合物、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、1,000~2,000、好ましくは1,200~1,700、より好ましくは1,300~1,600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の範囲の温度で行うが、省略してもよい。

20

【0045】

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成形剤として一緒に用いてもよい。

【0046】

本発明のセラミックス体は、その化学的特性から好適には触媒や触媒担体として用いられる。触媒や触媒担体として用いられる場合、そ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、3~20mmであり、好ましくは5~10mmである。

30

【0047】

すなわち、前記セラミックス体からは、焼成前に前記形状に成形し、得られた成形体を前記条件下に焼成することにより触媒用担体が得られる。このような担体は、特に銀およびアルカリ金属酸化物を担持させた銀触媒がエチレンの分子状酸素含有ガスによるエチレンオキシド製造用の触媒の担体として有利である。

【0048】

本発明の担体の比表面積は、通常、0.03~1.0m²/gであり、好ましくは0.1~5m²/g、より好ましくは0.3~2m²/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、10~70%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、0.1~5μmであり、好ましくは0.2~3μm、より好ましくは0.3~0.9μmである。平均細孔径が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圧壊強度が得られない。

40

50

【0049】

本発明の酸化工チレン製造用触媒は上記の担体を用いる点を除けば、酸化工チレン製造用触媒の調製に一般的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せでもよい。本発明の「銀成分を担持」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。

【0050】

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150～800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段階目を空気などの酸化性雰囲気中で150～250で0.1～10時間、2段階目を空気などの酸化性雰囲気中で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450～800で0.1～10時間で処理したものが好ましい。

10

【0051】

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、タンク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て使用することもできる。

20

【0052】

本発明の酸化工チレン製造用触媒としては、触媒成分として銀と反応促進剤とを担持したものが好ましい。該反応促進剤としては、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属の酸化物、バリウム、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の酸化物等があり、これらのうちアルカリ金属、特にセシウムが好ましい。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、0.001～1重量%、好ましくは0.01～0.5重量%、より好ましくは0.1～0.3重量%である。

30

【0053】

このようにして得られる触媒の存在下に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により酸化工チレンが得られる。

【0054】

工業的製造規模における一般的な条件は、反応温度180～300、好ましくは200～260、反応圧力0.2～4MPa、好ましくは1.5～4MPa、空間速度1,000～30,000hr⁻¹(STP)、好ましくは3,000～8,000hr⁻¹(STP)が採用される。そして触媒を通過する原料ガス組成としては、エチレン0.5～40容量%、酸素3～10容量%、炭酸ガス5～30容量%、残部が窒素、アルゴン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および水蒸気さらにまた反応抑制剤としての二塩化エチレン、エチルクロライド、ビニルクロライド等のハロゲン化物を0.1～10ppm(容量)添加する方法が好適に採用できる。

40

【0055】

【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。

【0056】

50

本発明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。

【0057】

実施例1

- アルミナ粉体(A)（アルミナ結晶平均径：1 μm、平均粒子径：6.5 μm、BET比表面積：2.2 m²/g、1,700で2時間焼成による線収縮率：15%、ナトリウム含量：16 mmol/kg）89.5重量部、粒径2~20 nmのシリカゾル（日産化学（株）製、スノーテックス-O）を0.5重量部（SiO₂として）、チタニア粉末（和光純薬工業（株）製）を10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、クルミ殻（100-170 μm）30重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水40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、乾燥し、1500で2時間焼成してセラミック体(A)を得た。
10

【0058】

このセラミック体(A)は、ケイ素含量がSiO₂換算で0.5重量%、チタン含量がTiO₂換算で10重量%であった。Al₂O₃+SiO₂+TiO₂換算合計では99.9重量%であった。また、平均相当直径は8 mm、BET比表面積は1.1 m²/g、吸水率は41%、平均細孔径は0.7 μm、そして気孔率は61%であった。酸強度測定では、pKa+4.8の指示薬、pKa+4.0の指示薬、pKa+3.3の指示薬、pKa+2.0の指示薬に酸性色を示した。これを担体(A)とする。
20

【0059】

上記のようにして得られた担体(A)を純水で3回煮沸洗浄し、乾燥させた。この洗浄担体210 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および硝酸セシウム0.22 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で40分間乾燥した後、空気気流中で170で30分間、270で30分間、加熱して酸化工チレン製造用触媒(a)を得た。
20

【0060】

実施例2

実施例1で用いたのと同じ - アルミナ粉体Aを93重量部、実施例1で用いたのと同じシリカゾルを1重量部（SiO₂として）、チタニア粉末6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、さらに水40部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、1,400で2時間焼成してセラミック体(B)を得た。このセラミック体(B)は、ケイ素含量がSiO₂換算で1重量%、チタン含量がTiO₂換算で6重量%であり、Al₂O₃+SiO₂+TiO₂換算合計では99.9重量%であった。また、平均相当直径は8 mm、BET比表面積は1.6 m²/g、吸水率は45%、平均細孔径は0.8 μm、そして気孔率は64%であった。酸強度測定では、pKa+4.8の指示薬、pKa+4.0の指示薬、pKa+3.3の指示薬、pKa+2.0の指示薬に酸性色を示した。これを担体(B)とする。
30

【0061】

担体(B)を用いた以外は、実施例1と同様にして、酸化工チレン製造用触媒(b)を得た。
40

【0062】

実施例3

実施例1で用いたのと同じ - アルミナ粉体Aを95重量部、実施例1で用いたのと同じシリカゾル4重量部（SiO₂として）、チタニア粉末1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、さらに水40部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、1,550で2時間焼成してセラミック体(C)を得た。このセラミック体(C)は、ケイ素含量がSiO₂換算で4重量%、チタン含量がTiO₂換算で1重量%であり、Al₂O₃+SiO₂+TiO₂換算合計では99.9重量%であった。また、平均相当直径は8 mm、BET比
50

表面積は $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水率は38%、平均細孔径は $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 、そして気孔率は58%であった。酸強度測定では、 $\text{pKa} + 4.8$ の指示薬、 $\text{pKa} + 4.0$ の指示薬、 $\text{pKa} + 3.3$ の指示薬、 $\text{pKa} + 2.0$ の指示薬に酸性色を示した。これを担体(C)という。

【0063】

担体(C)を用いた以外は、実施例1と同様にして、酸化工チレン製造用触媒(c)を得た。

【0064】

実施例4

- アルミナ粉体(B)(アルミナ結晶平均粒子径： $1\text{ }\mu\text{m}$ 、平均粒子径： $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積： $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1,700$ で2時間焼成による線収縮率：15%、ナトリウム含量： 16 mmol/kg)を93重量部、以下同じくシリカゾルを1重量部(SiO_2 として)、チタニア粉末4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、さらに水40部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、 1600 で2時間焼成したセラミックス体(D)を得た。
10

【0065】

このセラミックス体(D)は、ケイ素含量が SiO_2 換算で1重量%、チタン含量が TiO_2 換算で4重量%であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ 換算合計では99.9重量%であった。また、平均相当直径は 8 mm 、BET比表面積は $0.6\text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水率は34%、平均細孔径は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、そして気孔率は56%であった。酸強度測定では、 $\text{pKa} + 4.8$ の指示薬、 $\text{pKa} + 4.0$ の指示薬、 $\text{pKa} + 3.3$ の指示薬、 $\text{pKa} + 2.0$ の指示薬に酸性色を示した。これを担体(D)という。
20

【0066】

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 210 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 および硝酸セシウム 0.81 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 で40分間乾燥した後、空気気流中で 170 で30分間、 270 で30分間、加熱し、さらに窒素気流中 650 で2時間焼成して、酸化工チレン製造用触媒(d)を得た。
30

【0067】

比較例1

実施例1で用いたのと同じ - アルミナ粉体Aを99.6重量部、実施例1で用いたのと同じチタニア粉末0.4重量部(TiO_2 として)、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、さらに水40部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、 $1,200$ で2時間焼成してセラミックス体(E)を得た。酸強度測定では、 $\text{pKa} + 4.8$ の指示薬、 $\text{pKa} + 4.0$ の指示薬、 $\text{pKa} + 3.3$ の指示薬、 $\text{pKa} + 2.0$ の指示薬のいずれにも酸性色を示さなかった。これを担体(E)とする。
30

【0068】

担体(E)を用いた以外は、実施例1と同様にして、酸化工チレン製造用触媒(e)を得た。
40

【0069】

比較例2

実施例1で用いたのと同じ - アルミナ粉体Aを97.5重量部、実施例1で用いたのと同じチタニア粉末1重量部(TiO_2 として)、カルボキシメチルセルロース(Na_2O としての含有量8重量%)12重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水40部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、 $1,100$ で2時間焼成してセラミックス体(F)を得た。酸強度測定では、 $\text{pKa} + 4.8$ の指示薬、 $\text{pKa} + 4.0$ の指示薬、 $\text{pKa} + 3.3$ の指示薬、 $\text{pKa} + 2.0$ の指示薬のいずれにも酸性色を示さなかった。これを担体(F)とする。
50

【0070】

担体 (F) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、酸化エチレン製造用触媒 (e) を得た。

【0071】

比較例 3

- アルミナ粉体 (C) (アルミナ結晶平均径: 3.0 μm、平均粒子径: 100 μm、BET比表面積: 0.7 m²/g、1,700 で 2 時間焼成による線収縮率: 13%、ナトリウム含量: 90 mmol/kg) を 99.9 重量部、実施例 1 で用いたのと同じシリカゾルを 0.1 重量部 (SiO₂として)、メチルセルロース 6 重量部およびコーンスターーチ 6 重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水 40 部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、1,700 で 2 時間焼成してセラミック体 (G) を得た。また、平均相当直径は 8 mm、BET比表面積は 1.0 m²/g、吸水率は 32%、平均細孔径は 0.6 μm、そして気孔率は 55% であった。酸強度測定では、pKa + 4.8 の指示薬、pKa + 4.0 の指示薬、pKa + 3.3 の指示薬、pKa + 2.0 の指示薬のいずれにも酸性色を示さなかった。これを担体 (G) とする。

【0072】

担体 (G) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、酸化エチレン製造用触媒 (g) を得た。

【0073】

実施例 5

昭和 41 年 4 月 26 日初版の産業図書株式会社発行の田部浩三、竹下常一共著による「酸塩基触媒」第 161 頁以降に記載されている方法に則り、担体 (A) ~ (G) について、酸強度を測定した。なお、試料は、焼成後のセラミック体を 10 倍量の純水で 30 分間煮沸洗浄し、この煮沸洗浄を 2 回繰り返した後、120 で 18 時間乾燥し、これを常温にもどしてから、100 ~ 200 メッシュの大きさに篩い分け、0.1 g をサンプル瓶に秤量し、120 で 5 時間乾燥させたものを使用した。その結果を表 1 に示す。

【0074】

【表 1】

担体	酸強度 (pKa)						
	+7.2	+4.8	+4.0	+3.3	+2.0	-3.0	-5.6
(A)	++	++	++	++	+	+	-
(B)	++	++	++	++	+	+	-
(C)	++	++	++	++	+	+	-
(D)	++	++	++	++	+	+	-
(E)	++	-	-	-	-	-	-
(F)	++	-	-	-	-	-	-
(G)	++	-	-	-	-	-	-

【0075】

実施例 6

触媒 (a) ~ (g) を各々粉碎し、600 ~ 850 μm に篩分け、その 1.2 g を内径 3 mm、管長 600 mm 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 10% のときの酸化エチレン選択率および触媒層の反応温度を測定し、表 2 に示した。

10

20

30

40

50

【0076】

<反応条件>

空間速度: 6150 h⁻¹

反応圧力: 2.1 MPa

原料ガス: エチレン 20%、酸素 7.6%、二酸化炭素 5.7%、エチレンジクロリド 2.2 ppm、残余(メタン、窒素、アルゴン、エタン)

【0077】

【表2】

使用触媒	選択率 (%)	反応温度 (°C)
a	81.2	234
b	81.4	233
c	81.2	234
d	81.4	234
e	79.5	246
f	79.3	248
g	79.5	250

10

20

30

【0078】

【発明の効果】

本発明によるセラミックス体は、高い熱安定性および強い酸点を有するものであるから、その成形体は、構造材料としてガスタービンの動翼、静翼、レシプロエンジンの燃焼室などに、断熱材としてはタービン翼、コーンに溶射され、また酸性を利用した高温吸着材料などの用途があるが化学用としては、酸化反応、還元反応、付加反応、分解反応等に対して触媒あるいは触媒用担体として用いられ、しかも高温反応において寿命性能に優れたものである。また、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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J 37/08
B 0 1 J 37/14 (2006.01)	B 0 1 J 37/14
B 0 1 J 37/16 (2006.01)	B 0 1 J 37/16
C 0 7 D 301/08 (2006.01)	C 0 7 D 301/08
C 0 7 D 301/10 (2006.01)	C 0 7 D 301/10
C 0 7 D 303/04 (2006.01)	C 0 7 D 303/04
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特開昭60-036364(JP,A)
特開平05-329368(JP,A)
特表平11-507007(JP,A)
特開平09-087009(JP,A)
特開平03-008757(JP,A)
特開平11-314034(JP,A)
特開平10-174868(JP,A)
特開平04-228471(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00-35/22

C07B 61/00

B01J 21/12

B01J 23/66

B01J 32/00