

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-206960

(P2012-206960A)

(43) 公開日 平成24年10月25日(2012.10.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 1/30 (2006.01)</b>	C07C 1/30	4H006
<b>C07C 11/22 (2006.01)</b>	C07C 11/22	4H039
<b>C07C 11/14 (2006.01)</b>	C07C 11/14	
<b>C07B 61/00 (2006.01)</b>	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2011-72508 (P2011-72508)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成23年3月29日 (2011. 3. 29)	(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 睦
		(74) 代理人	100068526 弁理士 田村 恭生
		(74) 代理人	100103115 弁理士 北原 康廣
		(72) 発明者	関 航平 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 株式会社内
		(72) 発明者	三浦 直輝 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチルアセチレンおよびプロパジエンの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高収率でメチルアセチレンおよびプロパジエンを製造することの可能なメチルアセチレンおよびプロパジエンの製造方法を提供する。

【解決手段】第7族金属、第8族金属、第11族金属の化合物からなる群から選択された少なくとも1種を含む触媒の存在下、プロパンおよび/またはプロピレンを、ハロゲン化水素および酸素と反応させて、あるいはハロゲン分子と反応させて、ハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンを製造する工程と、第4族金属、第7族金属、第13族金属の化合物からなる群から選択された少なくとも1種の触媒の存在下、上記工程で得られたハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンの脱ハロゲン化水素反応を行う工程を含む、メチルアセチレンおよびプロパジエンの製造方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第 7 族金属、第 8 族金属、第 11 族金属およびそれら金属の化合物からなる群から選択された少なくとも 1 種を含む触媒の存在下、プロパンおよび/またはプロピレンを、ハロゲン化水素および酸素と反応させて、あるいはハロゲン分子と反応させて、ハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンを製造するハロゲン化工程と、

第 4 族金属の化合物を含む触媒、第 7 族金属および/または該金属の化合物を含む触媒、および第 13 族金属の化合物を含む触媒からなる群から選択された少なくとも 1 種の触媒の存在下、脱ハロゲン化水素反応により、上記ハロゲン化工程で得られたハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンからメチルアセチレンおよびプロパジエンを製造する脱ハロゲン化水素工程とを含むメチルアセチレンおよびプロパジエンの製造方法。

10

## 【請求項 2】

ハロゲン化工程で用いる触媒が、第 11 族金属または該金属の化合物を含む請求項 1 記載の製造方法。

## 【請求項 3】

ハロゲン化工程で用いる触媒が、銅化合物とアルカリ金属化合物を含む請求項 2 記載の製造方法。

## 【請求項 4】

上記アルカリ金属化合物が塩化カリウムである請求項 3 記載の製造方法。

## 【請求項 5】

脱ハロゲン化水素工程に用いる触媒が、第 4 族金属の酸化物、第 7 族金属のハロゲン化物、第 7 族金属の酸化物、および第 13 族金属の酸化物からなる群から選択された少なくとも 1 種の化合物を含む請求項 1 記載の製造方法。

20

## 【請求項 6】

ハロゲン化プロパンがジクロロプロパンであり、ハロゲン化プロペンがモノクロロプロペンである請求項 1 記載の製造方法。

## 【請求項 7】

ハロゲン化工程で得られたガスから、ハロゲン化水素、酸素、プロパンおよび/またはプロピレンを分離するハロゲン化物精製工程と、

ハロゲン化物精製工程で分離したハロゲン化水素、酸素、プロパンおよび/またはプロピレンをハロゲン化工程に戻すリサイクル工程とを含む請求項 1 記載の製造方法。

30

## 【請求項 8】

脱ハロゲン化水素工程で得られたガスから、プロパンおよび/またはプロピレン並びにハロゲン化水素を分離するメチルアセチレンおよびプロパジエン精製工程と、

メチルアセチレンおよびプロパジエン精製工程で分離したプロパンおよび/またはプロピレン並びにハロゲン化水素をハロゲン化工程に戻すリサイクル工程とを含む請求項 1 記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、プロパンおよび/またはプロピレンを含むガスからメチルアセチレンおよびプロパジエンを製造する方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

メチルアセチレンは反応性に富んだ末端炭素 - 炭素三重結合を有しており、様々な化合物の出発原料としての応用が期待される化合物である。最近では、例えば、アルキルメタクリレート製造用原料として有用であることが知られている。例えば、触媒の存在下、一酸化炭素及びアルコール化合物をメチルアセチレンと反応させる、アルキルメタクリレートの製造方法が提案されている（例えば特許文献 1）。

## 【0003】

50

メチルアセチレンとプロパジエンは通常、ナフサの熱分解によるオレフィン類製造設備（スチームクラッキング法）において、エチレン、プロピレンと共に副生物として得られる。すなわち、ナフサをスチームと共に加熱分解炉に導入し、得られた炭化水素類を急冷した後、精留塔に導き、塔底部よりタール、塔側部よりガスオイル、塔頂部より炭化水素類を得る方法において、メチルアセチレンとプロパジエンは塔頂留分の一部として副生する。そして、得られたプロパジエンは異性化反応によりメチルアセチレンに異性化させている。

【0004】

しかしながら、メチルアセチレンとプロパジエンはスチームクラッキング法の副生物であるため、ナフサの熱分解プラントの稼働状況に応じてその供給量は変動するため、安定的に供給されないという懸念がある。そのため、スチームクラッキング法以外でメチルアセチレンとプロパジエンを製造できる技術が必要とされている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-269707号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明は、より高収率でメチルアセチレンおよびプロパジエンを製造することの可能なメチルアセチレンおよびプロパジエンの製造方法を提供することを目的とした。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意検討した結果、触媒存在下、プロパンおよび/またはプロピレンを含む原料ガスをハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンを含むガスに変換し、次いで触媒存在下、脱ハロゲン化水素を行うことによりメチルアセチレンおよびプロパジエンを得る方法が有効であることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明のメチルアセチレンおよびプロパジエンの製造方法は、第7族金属、第8族金属、第11族金属およびそれら金属の化合物からなる群から選択された少なくとも1種を含む触媒の存在下、プロパンおよび/またはプロピレンを、ハロゲン化水素および酸素と反応させて、あるいはハロゲン分子と反応させて、ハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンを製造するハロゲン化工程と、第4族金属の化合物を含む触媒、第7族金属および/または該金属の化合物を含む触媒、および第13族金属の化合物を含む触媒からなる群から選択された少なくとも1種の触媒の存在下、脱ハロゲン化水素反応により、前記ハロゲン化工程で得られたハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンからメチルアセチレンおよびプロパジエンを製造する脱ハロゲン化水素工程とを含むことを特徴とするものである。

30

【発明の効果】

40

【0009】

本発明は、プロパンおよび/またはプロピレンを原料として用い、触媒の存在下、メチルアセチレンおよびプロパジエンを高収率で製造できるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明において、ハロゲン化工程にハロゲン化水素および酸素を用いて反応を行った場合の製造フローの一例を示す図である。

【図2】本発明において、ハロゲン化工程にハロゲン分子として塩素分子を用いて反応を行った場合の製造フローの一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

50

## 【 0 0 1 1 】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明のメチルアセチレンおよびプロパジエンの製造方法は、少なくとも、ハロゲン化工程と脱ハロゲン化水素工程とを含むものである。

## 【 0 0 1 2 】

(ハロゲン化工程)

本発明のハロゲン化工程では、(1)触媒存在下、プロパンおよび/またはプロピレンを、ハロゲン化水素および酸素と反応させて、プロパンのハロゲン置換体を生成させるオキシハロゲン化反応を用いて、あるいは(2)触媒存在下、プロパンおよび/またはプロピレンを、ハロゲン分子と反応させて、プロパンのハロゲン置換体を生成させるハロゲン化反応を用いて、ハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンを製造する。

10

## 【 0 0 1 3 】

ここで、ハロゲン化工程の生成物質であるハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンの具体例としては、以下の化合物を挙げることができる。すなわち、ハロゲン化プロパンとしては、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、2-ブロモプロパン、1-フルオロプロパン、2-フルオロプロパン等のモノハロゲン化プロパン、1,2-ジクロロプロパン、1,1-ジクロロプロパン、1,3-ジクロロプロパン、2,2-ジクロロプロパン、1,2-ジブロモプロパン、1,1-ジブロモプロパン、1,3-ジブロモプロパン、2,2-ジブロモプロパン、1,2-ジフルオロプロパン、1,1-ジフルオロプロパン、1,3-ジフルオロプロパン、2,2-ジフルオロプロパン等のジハロゲン化プロパン、1,2,3-トリクロロプロパン、1,1,2-トリクロロプロパン、1,1,3-トリクロロプロパン、1,2,2-トリクロロプロパン、1,2,3-トリブロモプロパン、1,1,2-トリブロモプロパン、1,1,3-トリブロモプロパン、1,2,2-トリフルオロプロパン、1,1,3-トリフルオロプロパン、1,2,2-トリフルオロプロパン等のトリハロゲン化プロパンを挙げることができる。また、ハロゲン化プロペンとしては、1-クロロ-1-プロペン、2-クロロ-1-プロペン、3-クロロ-1-プロペン、1-ブロモ-1-プロペン、2-ブロモ-1-プロペン、3-ブロモ-1-プロペン、1-フルオロ-1-プロペン、2-フルオロ-1-プロペン、3-フルオロ-1-プロペン等のモノハロゲン化プロペンや、ジハロゲン化プロペン等を挙げることができる。好ましくは、メチルアセチレンおよびプロパジエンが高収率で得られるという点で、ハロゲン化プロパンとしてはジハロゲン化プロパンであり、ハロゲン化プロペンとしてはモノハロゲン化プロペンである。さらに好ましくは、ハロゲン化プロパンとしてはジクロロプロパンであり、ハロゲン化プロペンとしてはモノクロロプロペンである。

20

30

## 【 0 0 1 4 】

本工程に用いる原料であるプロパンは、例えば、天然ガス、石油の分留、石油精製、アルカンのクラッキング等から得られるプロパンを用いることができる。本工程に用いる原料であるプロピレンは、例えば、天然ガス、石油の分留、石油精製、プロパンの脱水素反応、オレフィンのメタセシス反応、アルコールやエーテルの転化等から得られるプロピレンを用いることができる。また、プロパンおよび/またはプロピレンはプロパンおよび/またはプロピレンを主成分とするガスであってもよく、該ガス中にメタン、エタン、エチレン、ブタン、ブテン等の炭化水素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気などのガスが含まれていても構わない。反応の効率性の観点から、プロパンおよび/またはプロピレンを主成分とするガス中のプロパンおよび/またはプロピレンの含有率は、50体積%以上、好ましくは60体積%以上、より好ましくは70体積%以上である。なお、プロパンおよびプロピレンを主成分とするガスを使用する場合、該ガス中のプロパンおよびプロピレンの合計含有率が上記範囲であればよい。

40

## 【 0 0 1 5 】

なお、プロパンおよび/またはプロピレンとして、後述する精製工程より回収されるも

50

のを使用することができる。

【0016】

また、ハロゲン化水素としては、塩化水素、臭化水素、フッ化水素またはそれらの混合物を用いることができる。好ましくは、塩化水素または臭化水素、より好ましくは塩化水素である。塩化水素を用いる場合、水素と塩素との反応により生成する塩化水素や、塩酸を加熱して発生する塩化水素や、塩素化合物の熱分解反応や燃焼反応、ホスゲンによる有機化合物のカルボニル化反応、塩素による有機化合物の塩素化反応、クロロフルオロアルカンの製造等により発生する副生塩化水素や、塩化水素の塩素への酸化反応や塩化水素とアルケンの反応による塩素化アルカンの製造等から回収される塩化水素や、焼却炉から発生する燃焼排ガスから回収される塩化水素等を用いることができる。塩化水素を用いる場合、塩化水素は前記の各反応により塩化水素とともに回収されうる未反応原料や反応生成物との混合物として使用してもよい。また、ハロゲン化水素として、後述する精製工程より回収されるハロゲン化水素を使用することができる。さらにハロゲン化水素は、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気等のガスにより希釈された、ハロゲン化水素を含むガスとして使用してもよい。

10

【0017】

ハロゲン分子としては、塩素分子、臭素分子、ヨウ素分子またはそれらの混合物を挙げることができる。好ましくは、塩素分子、臭素分子であり、より好ましくは塩素分子である。塩素分子を用いる場合、塩化水素の酸化反応、塩酸や塩化ナトリウムの電気分解等から回収される塩素分子を用いることができ、また、後述するリサイクル工程より得られる塩素分子を使用することができる。塩素分子を用いる場合、塩素分子は、前記の各反応により塩素分子とともに回収されうる未反応原料や反応生成物との混合物として使用してもよい。また、ハロゲン分子として、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気等のガスにより希釈された、ハロゲン分子を含むガスを使用してもよい。

20

【0018】

また、酸素としては、酸素含有ガスを使用することができ、酸素含有ガスとしては、純酸素や、純酸素を窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気等のガスで希釈したものや、空気をを使用することができる。純酸素は、空気の圧力スイング法や深冷分離などの通常の工業的な方法によって得ることができる。

【0019】

本工程に用いる触媒は、金属成分として、第7族金属、第8族金属、第11族金属およびそれら金属の化合物からなる群から選択された少なくとも1種を含むものであり、良好な触媒活性および触媒寿命を有するという点から、第11族金属および該金属の化合物からなる群から選択された少なくとも1種が好ましく、より好ましくは第11族金属の化合物である。以下、これらの金属成分を触媒金属成分という。

30

なお、上記の触媒は、上記の(1)のオキシハロゲン化反応および上記の(2)のハロゲン化反応のいずれにも用いることができる。上記の(2)のハロゲン化反応は、無触媒でも進行しうる。

【0020】

第7族金属としては、マンガンとレニウムを挙げることができる。好ましくはマンガンである。マンガンとしては、金属マンガン、無機系マンガン化合物または有機系マンガン化合物を用いることができる。無機系マンガン化合物としては酸化マンガン、ハロゲン化マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガンおよび水酸化マンガン等を挙げることができる。また、有機系マンガン化合物としては、酢酸マンガン等を挙げることができる。なお、それらの化合物の水和物を用いてもよい。酸化マンガンの具体例としては、 $MnO$ や $MnO_2$ を挙げることができる。また、ハロゲン化マンガンの具体例としては $MnCl_2$ を挙げることができる。また、硝酸マンガンの具体例としては $Mn(NO_3)_2$ を挙げることができる。また、硫酸マンガンの具体例としては $MnSO_4$ を挙げることができる。

40

【0021】

第8族金属としては、鉄、ルテニウムおよびオスニウムを挙げることができる。好まし

50

くは鉄またはルテニウムである。鉄としては、金属鉄、無機系鉄化合物または有機系鉄化合物を用いることができる。無機系鉄化合物としては、酸化鉄、ハロゲン化鉄、硝酸鉄、硫酸鉄および酸化鉄等を挙げることができる。また、有機系鉄化合物としては、酢酸鉄を挙げることができる。なお、それらの化合物の水和物を用いてもよい。酸化鉄の具体例としては、 $\text{FeO}$ や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を挙げることができる。また、ハロゲン化鉄の具体例としては、 $\text{FeCl}_2$ や $\text{FeCl}_3$ を挙げることができる。また、硝酸鉄の具体例としては $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を挙げることができる。また、硫酸鉄の具体例としては、 $\text{FeSO}_4$ や $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を挙げることができる。

#### 【0022】

ルテニウムとしては、金属ルテニウム、無機系ルテニウム化合物または有機系ルテニウム化合物を用いることができる。無機系ルテニウム化合物としては、酸化ルテニウム、ルテニウム塩化物、クロロルテニウム酸塩、クロロルテニウム酸塩水和物、ルテニウム酸塩、ルテニウムオキシ塩化物、ルテニウムオキシ塩化物の塩、ルテニウムアンミン錯体、ルテニウムアンミン錯体の塩化物および臭化物、ルテニウム臭化物、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウムニトロシル錯体およびルテニウムホスフィン錯体を挙げることができる。有機系ルテニウム化合物としては、ルテニウム有機アミン錯体、ルテニウムアセチルアセトナート錯体およびルテニウム有機酸塩を挙げることができる。酸化ルテニウムの具体例としては $\text{RuO}_2$ を挙げることができる。ルテニウム塩化物の具体例としては、 $\text{RuCl}_3$ や $\text{RuCl}_3$ 水和物を挙げることができる。また、クロロルテニウム酸塩の具体例としては、 $\text{K}_3\text{RuCl}_6$ および $\text{K}_2\text{RuCl}_6$ を挙げることができる。また、クロロルテニウム酸塩水和物の具体例としては、 $\text{K}_2\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})_4$ や $\text{KRuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ を挙げることができる。また、ルテニウム酸塩の具体例としては $\text{K}_2\text{RuO}_4$ を挙げることができる。また、ルテニウムオキシ塩化物の具体例としては、 $\text{Ru}_2\text{OCl}_4$ 、 $\text{Ru}_2\text{OCl}_5$ および $\text{Ru}_2\text{OCl}_6$ を挙げることができる。ルテニウムオキシ塩化物の塩の具体例としては、 $\text{K}_2\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ や $\text{Cs}_2\text{Ru}_2\text{OCl}_4$ を挙げることができる。また、ルテニウムアンミン錯体の具体例としては、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ および $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ を挙げることができる。ルテニウムアンミン錯体の塩化物や臭化物の具体例としては、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ および $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ を挙げることができる。また、ルテニウム臭化物の具体例としては、 $\text{RuBr}_3$ や $\text{RuBr}_3$ 水和物を挙げることができる。また、ルテニウムカルボニル錯体の具体例としては、 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ や $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を挙げることができる。また、ルテニウムニトロシル錯体の具体例としては、 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ および $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ を挙げることができる。また、ルテニウム有機酸塩の具体例としては $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3$ 水和物、 $\text{Ru}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}$ (Rは炭素数1-3のアルキル基)を挙げることができる。好ましくは、金属ルテニウム、酸化ルテニウム、ルテニウム塩化物およびルテニウム臭化物等のハロゲン化ルテニウム化合物を挙げることができる。

#### 【0023】

第11族金属としては、銅、金および銀を挙げることができる。好ましくは銅である。銅としては、金属銅、無機系銅化合物または有機系銅化合物を用いることができ、中でも、金属銅または無機系銅化合物が好ましく、無機系銅化合物がより好ましい。無機系銅化合物としては、ハロゲン化銅、酸化銅、リン酸銅、チオシアン酸銅、硝酸銅および硫酸銅等を挙げることができる。中でもハロゲン化銅または酸化銅が好ましく、酸化銅がより好ましい。また、有機系銅化合物としては、ギ酸銅、酢酸銅、シュウ酸銅およびテレフタル酸銅等を挙げることができる。なお、それらの化合物の水和物を用いてもよい。ハロゲン化銅の具体例としては、 $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CuF}_2$ および $\text{CuI}$ を挙げることができる。また、酸化銅の具体例としては、 $\text{CuO}$ や $\text{Cu}_2\text{O}$ を挙げることができる。また、リン酸銅の具体例としては $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を挙げることができる。また、硝酸銅

10

20

30

40

50

の具体例としては、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を挙げることができる。また、硫酸銅の具体例としては $\text{CuSO}_4$ を挙げることができる。好ましくは、金属銅、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}$ または $\text{CuCl}_2$ 、より好ましくは $\text{CuO}$ である。

#### 【0024】

本工程に用いる触媒は、上記の触媒金属成分に加え、第2成分として、アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物を含むことが好ましい。アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物を含むことにより触媒活性およびオキシハロゲン化反応におけるハロゲン化プロパンの選択性が向上すると共に、触媒金属成分の蒸発が抑制され触媒の長寿命化が可能となる。中でもアルカリ金属化合物が好ましい。アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ金属の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩および酸化物等を挙げることができ、中でもアルカリ金属ハロゲン化物が好ましい。アルカリ金属ハロゲン化物の具体例としては、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{CsCl}$ 、 $\text{CsBr}$ 、 $\text{RbCl}$ および $\text{RbBr}$ を挙げることができ、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ または $\text{CsCl}$ が好ましく、 $\text{KCl}$ または $\text{CsCl}$ がより好ましく、 $\text{KCl}$ がさらに好ましい。また、アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩および酸化物等を挙げることができ、中でも、アルカリ土類金属ハロゲン化物が好ましい。アルカリ土類金属ハロゲン化物の具体例としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{SrBr}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ および $\text{BaBr}_2$ を挙げることができる。

10

#### 【0025】

触媒金属成分と第2成分との好ましい組み合わせとしては、銅化合物と、アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物との組み合わせを挙げることができ、銅化合物とアルカリ金属化合物との組み合わせがより好ましい。銅化合物とは、上記のハロゲン化銅、酸化銅、リン酸銅、チオシアン酸銅、硝酸銅、硫酸銅等の無機系銅化合物、およびギ酸銅、酢酸銅、シュウ酸銅、テレフタル酸銅等の有機系銅化合物である。より好ましい組み合わせとしては、銅化合物とアルカリ金属ハロゲン化物である。さらに好ましくは、塩化銅 $\text{CuCl}_2$ または酸化銅 $\text{CuO}$ とアルカリ金属ハロゲン化物との組み合わせである。

20

#### 【0026】

また、触媒金属成分と第2成分との比率は、触媒金属成分：第2成分がモル比で、1：0.1～1：10、好ましくは1：0.1～1：3である。第2成分のモル比が0.1より小さいとハロゲン化プロパンの選択率が向上せず、モル比が10よりも大きいと触媒の活性が低下するからである。

30

#### 【0027】

触媒金属成分および含まれる場合の第2成分は、担体に担持させて触媒として使用することが好ましい。触媒金属成分および含まれる場合の第2成分を担体に担持させるには、含浸法、共沈法または混練り法等を用いることができる。例えば、触媒金属成分および含まれる場合の第2成分を含浸法、共沈法または混練り法等により担体に担持させ、例えば50～700に加熱して乾燥させることにより調製することができる。また、担持した触媒金属成分を酸化して担持酸化物として用いることもできる。また、担持した触媒金属成分を還元して担持金属触媒として用いることもできる。酸化は、例えば、担体に触媒金属成分を担持した後、酸化性ガスの雰囲気下で焼成することにより行われる。酸化性ガスとは、酸化性物質を含むガスであり、例えば、酸素含有ガスが挙げられる。その酸素濃度は通常1～30容量%程度である。この酸素源としては、通常、空気や純酸素が用いられ、必要に応じて不活性ガスで希釈される。酸化性ガスは、中でも、空気が好ましい。焼成温度は、通常100～1000、好ましくは200～650である。還元は、例えば、担体に触媒金属成分を担持した後、還元性ガスの雰囲気下で焼成することにより行われる。還元性ガスとは、還元性物質を含むガスであり、例えば、水素含有ガス、一酸化炭素含有ガス、炭化水素含有ガス等が挙げられる。その濃度としては、通常、1～30容量%程度であり、例えば、不活性ガスや水蒸気で濃度調整される。還元性ガスは、中でも、

40

50

水素含有ガス、一酸化炭素含有ガスが好ましい。また、焼成温度は、通常、100～1000、好ましくは200～500である。

【0028】

担体としては、アルミナ、アルミナ、アルミナ等のアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、酸化ニオブ、酸化スズ、活性炭等を用いることができる。また、シリカアルミナ等のそれらの複合酸化物またはそれぞれの混合物を用いることもできる。好ましくは、アルミナまたはシリカである。

【0029】

触媒金属成分を担体に担持させる場合、触媒金属成分の担持濃度は、担体に対して金属重量として0.1～30重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.1～15重量%が担持されていることが好ましい。

10

【0030】

担持触媒（触媒金属成分を担体に担持させたものを指し、担体と触媒金属成分を含む。）のBET比表面積は、1～400m<sup>2</sup>/g、好ましくは5～100m<sup>2</sup>/gである。BET比表面積が1m<sup>2</sup>/gより小さいと、担持した触媒金属成分の分散度が低下するからである。また、BET比表面積が400m<sup>2</sup>/gより大きいと、担持触媒の熱安定性が低下するからである。ここで、BET比表面積は、窒素吸着法を原理とする比表面積測定装置を用いて測定して得られる値である。なお、触媒に金属酸化物を用いる場合であって、担体を用いない場合のBET比表面積とは、該金属酸化物のBET比表面積をいう。

【0031】

20

担持触媒の細孔容積としては、0.05～1.5ml/g、好ましくは0.1～1.0ml/gである。細孔容積が0.05ml/gより小さいと、細孔径が小さくなりすぎて活性が低くなる場合があるからである。また、細孔容積が1.5ml/gより大きいと、担体の強度が低下して触媒が劣化し易くなるからである。なお、細孔容積は、Hg圧入法で測定して得られる値である。

【0032】

本工程に用いる触媒は、好ましくは成形体として使用される。その形状としては、例えば、球形粒状、円柱状、ペレット状、押出形状、リング形状、ハニカム状あるいは成形後に破碎した適度の大きさの顆粒状等が挙げられる。この際、成形体の直径としては5mm以下が好ましい。成形体の直径が大きすぎると、プロパンおよび/またはプロピレンの転化率が低くなることがある。成形体の直径の下限は特に制限はないが、過度に小さくなると、触媒層での圧力損失が大きくなるため、通常は0.5mm以上のものが用いられる。なお、ここでいう成形体の直径とは、球形粒状では球の直径、円柱状では円形断面の直径、その他の形状では断面の最大直径を意味する。

30

【0033】

本工程においては、反応温度は200～1200で、好ましくは250～500であり、より好ましくは300～450である。反応温度が200よりも低いと触媒の活性が低下するからである。一方、反応温度が1200よりも高いと触媒の活性劣化を引き起こすからである。

【0034】

40

反応圧力は、好ましくは0.01～5MPa、より好ましくは0.01～2MPa、さらに好ましくは0.05～0.3MPa、最も好ましくは0.1～0.2MPaの範囲で反応可能である。反応圧力が0.01MPaより低いと生産性が低くなり、5MPaより高いと高耐圧の反応容器が必要となり設備コストの上昇を招くからである。また、反応圧力が高い程COやCO<sub>2</sub>の生成を引き起こす傾向を生じるからである。

【0035】

本工程の反応方式としては、固定床方式、流動床方式、移動床方式等の各種の方式で実施することができるが、固定床または流動床方式が好ましい。原料であるプロパンおよび/またはプロピレン、ハロゲン化水素および酸素の反応器への供給は、プロパンおよび/またはプロピレンを主成分とするガス、ハロゲン化水素を含むガスおよび酸素含有ガスを

50

それぞれ供給（いわゆる共フィード）することにより行ってもよいし、プロパンおよび／またはプロピレンと、ハロゲン化水素と、酸素とを含む混合ガスを供給することにより行ってもよい。尚、共フィードする場合には、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気等の不活性ガスをさらに共フィードしてもよい。また、前記混合ガスには、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気等の不活性ガスが含まれていてもよい。

#### 【0036】

なお、反応を固定床方式で行う場合、プロパンおよび／またはプロピレンの供給速度（ $L/h$ ； $0$ 、 $0.1$  MPa 換算）は、触媒  $1$  L あたりのガス供給速度、すなわち GHSV（Gas Hourly Space Velocity）で表して、 $10 \sim 20000 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは  $100 \sim 10000 \text{ hr}^{-1}$  である。原料のプロパンおよび／またはプロピレンに対するハロゲン化水素の使用割合は、生産性の観点から、モル比で、プロパンおよび／またはプロピレン：ハロゲン化水素が  $1 : 0.1 \sim 1 : 10$ 、好ましくは  $1 : 1 \sim 1 : 3$  である。また、原料のプロパンおよび／またはプロピレンに対する酸素の使用割合は、生産性の観点から、モル比で、プロパンおよび／またはプロピレン：酸素が  $1 : 0.1 \sim 1 : 10$ 、好ましくは  $1 : 0.5 \sim 1 : 5$  である。

10

#### 【0037】

（脱ハロゲン化水素工程）

本発明の脱ハロゲン化水素工程では、触媒の存在下、上述のハロゲン化工程で得られたハロゲン化プロパンおよび／またはハロゲン化プロペンから、脱ハロゲン化水素反応によりメチルアセチレンおよびプロパジエンを製造する。脱ハロゲン化水素工程において使用する上述のハロゲン化工程で得られたハロゲン化プロパンおよび／またはハロゲン化プロペンは、上述のハロゲン化工程でハロゲン化プロパンおよび／またはハロゲン化プロペンとともに回収されうる未反応原料や、反応生成物や、希釈ガスとの混合物であってもよく、上述のハロゲン化工程で得られたハロゲン化プロパンおよび／またはハロゲン化プロペンを後述の精製工程により精製して得られるハロゲン化プロパンおよび／またはハロゲン化プロペンであってもよい。脱ハロゲン化水素工程に供給されるハロゲン化プロパンおよび／またはハロゲン化プロペンに含まれる他の成分としては、塩化水素、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、エタン、メタン、プロパン、プロピレン、窒素、水蒸気等が挙げられるが、酸素は除去してから供給されるのが好ましい。また、上述のハロゲン化工程で得られたハロゲン化プロパンおよび／またはハロゲン化プロペンは窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気等のガスや、溶媒で希釈して使用してもよい。

20

30

脱ハロゲン化水素工程に用いる触媒は、第4族金属の化合物を含む触媒、第7族金属および／または該金属の化合物を含む触媒、および第13族金属の化合物を含む触媒からなる群から選択された少なくとも1種の触媒である。

#### 【0038】

第4族金属としては、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムを挙げることができる。好ましくはチタンである。チタン化合物としては、酸化チタンを用いることができる。

#### 【0039】

第7族金属としては、マンガンおよびレニウムを挙げることができる。好ましくはマンガンである。マンガンとしては、金属マンガンまたはマンガン化合物を用いることができる。マンガン化合物としては、 $MnO$  や  $MnO_2$  等の酸化マンガン、 $MnCl_2$  等のハロゲン化マンガン、 $Mn(NO_3)_2$  等の硝酸マンガン、 $MnSO_4$  等の硫酸マンガン、酢酸マンガン、水酸化マンガン、またはそれらの水和物を用いることができる。

40

#### 【0040】

また、第13族金属としては、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムを挙げることができる。好ましくはアルミニウムである。アルミニウム化合物としては、酸化アルミニウム（アルミナ）を用いることができる。

#### 【0041】

脱ハロゲン化水素工程においては、触媒が、第4族金属の酸化物、第7族金属のハロゲン化物、第7族金属の酸化物、および第13族金属の酸化物からなる群から選択された少

50

なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。具体的には、酸化チタン、酸化マンガン、ハロゲン化マンガンおよびアルミナを挙げることができる。好ましくは、酸化マンガンまたはアルミナである。酸化マンガンとしては $MnO_2$ が好ましい。アルミナとしては、アルミナ、アルミナ、アルミナやペーマイトを挙げることができるが、好ましくはアルミナまたはアルミナである。なお、酸化チタンまたはアルミナを用いる場合には、それらは担体も兼ねることができる。

#### 【0042】

前記触媒は、担体に担持させて使用することができる。触媒を担体に担持させるには、含浸法、共沈法または混練り法等を用いることができる。例えば、金属化合物を含浸法、共沈法または混練り法等により担体に担持させ、例えば50～700に加熱して乾燥させることにより調製することができる。また、担持した化合物を酸化して担持酸化物として用いることもできる。また、担持した化合物を還元して担持金属として用いることもできる。

10

#### 【0043】

担体としては、アルミナ、アルミナ、アルミナ等のアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、酸化ニオブ、酸化スズ、活性炭等を用いることができる。また、シリカアルミナ等のそれらの複合酸化物またはそれぞれの混合物を用いることもできる。好ましくは、アルミナ、シリカ、チタニアであり、より好ましくはアルミナである。

#### 【0044】

触媒を担体に担持させる場合、触媒は担体に対して金属重量として0.1～30重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.1～15重量%が担持されていることが好ましい。

20

#### 【0045】

また、第7族元素から選択された少なくとも1種の金属および/または該金属の化合物を触媒として用いる場合、触媒にアルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物を添加してもよい。

#### 【0046】

担持触媒（触媒を担体に担持させたものを指し、担体と触媒を含む。）のBET比表面積は、1～400 $m^2/g$ 、好ましくは5～300 $m^2/g$ である。BET比表面積が1 $m^2/g$ より小さいと、担持した触媒の分散度が低下するからである。また、BET比表面積が400 $m^2/g$ より大きいと、触媒の熱安定性が低下するからである。ここで、BET比表面積は、窒素吸着法を原理とする比表面積測定装置を用いて測定して得られる値である。なお、触媒に金属酸化物を用いる場合であって、担体を用いない場合のBET比表面積とは、該金属酸化物のBET比表面積をいう。

30

#### 【0047】

担持触媒の細孔容積としては、0.05～1.5 $ml/g$ 、好ましくは0.1～1.0 $ml/g$ である。細孔容積が0.05 $ml/g$ より小さいと、細孔径が小さくなりすぎて活性が低くなる場合があるからである。また、細孔容積が1.5 $ml/g$ より大きいと、担体の強度が低下して触媒が劣化し易くなるからである。なお、細孔容積は、Hg圧入法で測定して得られる値である。

40

#### 【0048】

本工程に用いる触媒は、好ましくは成形体として使用される。その形状としては、例えば、球形粒状、円柱状、ペレット状、押出形状、リング形状、ハニカム状あるいは成形後に破碎した適度の大きさの顆粒状等が挙げられる。この際、成形体の直径としては5 $mm$ 以下が好ましい。成形体の直径が大きすぎると、ハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンの転化率が低くなることがある。成形体の直径の下限は特に制限はないが、過度に小さくなると、触媒層での圧力損失が大きくなるため、通常は0.5 $mm$ 以上のものが用いられる。なお、ここでいう成形体の直径とは、球形粒状では球の直径、円柱状では円形断面の直径、その他の形状では断面の最大直径を意味する。

#### 【0049】

50

脱ハロゲン化水素工程の反応温度は200～1200、好ましくは250～800、より好ましくは300～600である。反応温度が200よりも低いと触媒の活性が低下するからである。一方、反応温度が1200よりも高いと触媒の活性劣化を引き起こすからである。

【0050】

反応圧力は、0.01～5MPa、好ましくは0.01～0.5MPaである。反応圧力が0.01MPaより低いと生産性が低くなり、5MPaより高いと反応における平衡転化率が低くなるからである。

【0051】

脱ハロゲン化水素工程の反応方式としては、固定床方式、流動床方式、移動床方式等の各種の方式で実施することができるが、固定床または流動床方式が好ましい。

10

【0052】

なお、反応を固定床方式で行う場合、ハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンの供給速度は、触媒1Lあたりのガス供給速度(L/h; 0、1気圧換算)、すなわちGHSV(Gas Hourly Space Velocity)で表して、1～20000hr<sup>-1</sup>、好ましくは10～10000hr<sup>-1</sup>である。

【0053】

本発明は、必要に応じて、反応ガスから目的物を精製する精製工程や、反応ガス中の未反応成分等を回収して再利用するリサイクル工程を含んでもよい。

【0054】

精製工程には、例えば、ハロゲン化工程で得られたガスから、ハロゲン化水素、酸素、プロパンおよび/またはプロピレンを分離するハロゲン化物精製工程や、脱ハロゲン化水素工程で得られたガスから、モノハロゲン化プロパンおよびジハロゲン化プロパンを主成分とするガスや、プロパンおよび/またはプロピレン、並びにハロゲン化水素を主成分とするガスや、モノハロゲン化プロピンおよびジハロゲン化プロペンを主成分とするガスを分離するメチルアセチレンおよびプロパジエン精製工程を挙げることができる。

20

【0055】

リサイクル工程には、例えば、ハロゲン化工程からの反応ガスからの回収物の利用に関し、ハロゲン化工程からの反応ガスから分離された未反応プロパンおよび/またはプロピレン、酸素、イナートガス等の軽沸分の一部を回収し、ハロゲン化工程へ供給する工程や、ハロゲン化工程からの反応ガスから回収した未反応ハロゲン化水素をハロゲン化工程へ供給する工程を挙げることができる。また、メチルアセチレンおよびプロパジエン精製工程から回収物の利用に関し、モノハロゲン化プロパンおよびジハロゲン化プロパンを主成分とするガスを脱ハロゲン化水素工程へ供給する工程や、プロパンおよび/またはプロピレン並びにハロゲン化水素を主成分とするガスをハロゲン化工程へ供給する工程や、モノハロゲン化プロピンおよびジハロゲン化プロペンを主成分とするガス中のモノハロゲン化プロピンおよびジハロゲン化プロペンを水添し、得られたモノハロゲン化プロパンおよびジハロゲン化プロパンを主成分とするガスを、脱ハロゲン化工程へ供給する工程等を挙げることができる。

30

【0056】

(製造フロー例1)

図1は、ハロゲン化工程にハロゲン化水素および酸素を用いて反応を行った場合の製造フローの一例を示す図である。

40

【0057】

1. ハロゲン化工程

プロパンおよび/またはプロピレンを含むガス1、ハロゲン化水素を含むガス2および酸素を含むガス3を混合しオキシハロゲン化反応装置4にてプロパンおよび/またはプロピレンをオキシハロゲン化反応に付す。

【0058】

2. 第1精製工程(ハロゲン化物精製工程)

50

得られた反応ガス10は第1精製装置(ハロゲン化物精製装置)5に送られる。第1精製装置5は、反応ガス10を精製して、ハロゲン化プロパン類(モノハロゲン化プロパン、ジハロゲン化プロパンおよびトリハロゲン化プロパン)およびハロゲン化プロペン類(モノハロゲン化プロペンおよびジハロゲン化プロペン)を主成分とするガス11を得る。反応ガス10の精製により、未反応ハロゲン化水素、未反応酸素、未反応プロパンおよび/またはプロピレンが分離される。

【0059】

### 3. 第1リサイクル工程

第1精製装置5において反応ガス10から分離された未反応プロパンおよび/またはプロピレン、未反応酸素、イナートガス等の軽沸分15の一部を回収し、オキシハロゲン化反応装置4へ供給する。上記の軽沸分の残部21は排出する。

また、第1精製装置5において、反応ガスの水洗浄により回収した未反応ハロゲン化水素水17をハロゲン化水素放散装置8へ供給する。ハロゲン化水素放散装置8では、得られたハロゲン化水素19を放散によりオキシハロゲン化反応装置4へ供給すると同時に、脱水により生成した水18を除去する。

【0060】

### 4. 脱ハロゲン化水素工程

脱ハロゲン化水素反応装置6は、第1精製装置5から供給されたハロゲン化プロパン類およびハロゲン化プロペン類を主成分とするガス11に対し脱ハロゲン化水素反応を行う。

【0061】

### 5. 第2精製工程(メチルアセチレンおよびプロパジエン精製工程)

第2精製装置7は、脱ハロゲン化水素反応装置6からの反応ガス12を精製して、メチルアセチレンおよびプロパジエンを主成分とするガス13を得る。反応ガス12の精製により、モノハロゲン化プロペン、ジハロゲン化プロパン、プロパンおよび/またはプロピレン、ハロゲン化水素、モノハロゲン化プロピン、ジハロゲン化プロペンが分離される。

【0062】

### 6. 第2リサイクル工程

第2精製装置7から回収したモノハロゲン化プロペンおよびジハロゲン化プロパンを主成分とするガス15は脱ハロゲン水素反応装置6へ供給する。また、第2精製装置から回収したプロパンおよび/またはプロピレン並びにハロゲン化水素を主成分とするガス20をオキシハロゲン化反応装置4へ供給する。また、第2精製装置で回収したモノハロゲン化プロピンおよびジハロゲン化プロペンを主成分とするガス16は、水素22と混合し水添反応装置9へ供給する。水添反応装置9で得られたモノハロゲン化プロペンおよびジハロゲン化プロパンを主成分とするガス23を、第1精製装置5へ供給する。

なお、第2精製装置7で分離した重質分14は廃油として回収する。

【0063】

(製造フロー例2)

図2は、ハロゲン化工程にハロゲン分子として塩素分子を用いて反応を行った場合の製造フローの一例を示す図である。

【0064】

### 1. ハロゲン化工程

プロパンおよび/またはプロピレンを含むガス31、塩素分子を含むガス32を混合し、ハロゲン化反応装置34にてプロパンおよび/またはプロピレンを塩素化する。

【0065】

### 2. 第1精製工程

得られた反応ガス41は、第1精製装置35に送られる。第1精製装置35は、反応ガス41を精製し、クロロプロパン類(上述のハロゲン化工程の生成物質として、例示の1-クロロプロパン、1,2-ジクロロプロパン、1,2,3-トリクロロプロパン等のクロロプロパン)およびクロロプロペン類(上述のハロゲン化工程の生成物質として、例示

10

20

30

40

50

の 1 - クロロ - 1 - プロペンやジクロロプロペン等のクロロプロペン)を主成分とするガス 4 2 を次工程に供給する。

【 0 0 6 6 】

### 3 . 第 1 リサイクル工程

第 1 精製装置 3 5 において反応ガスから分離された未反応プロパンおよび / またはプロピレン、塩素分子、イナートガスなどの軽沸分 5 4 の一部を回収し、ハロゲン化反応装置 3 4 に供給する。

また、第 1 精製装置 3 5 において反応ガスの水洗浄により回収した塩酸水 5 3 を、後述のハロゲン化水素吸収放散装置 3 8 へ供給する。

【 0 0 6 7 】

### 4 . 脱ハロゲン化水素工程

脱ハロゲン化水素反応装置 3 6 は、第 1 精製装置 3 5 から供給されたクロロプロパン類およびクロロプロペン類を主成分とするガス 4 2 に対し、脱塩化水素反応を行う。

【 0 0 6 8 】

### 5 . 第 2 精製工程 (メチルアセチレンおよびプロパジエン精製工程)

第 2 精製装置 3 7 は、脱ハロゲン化水素反応装置 3 6 からの反応ガス 4 3 を精製して、メチルアセチレンおよびプロパジエンを主成分とするガス 4 4 を得る。

【 0 0 6 9 】

### 6 . 第 2 リサイクル工程

第 2 精製装置 3 7 から回収したプロパンおよび / またはプロピレンを主成分とするガス 5 4 をハロゲン化反応装置 3 4 に供給する。

また、第 2 精製装置 3 7 から回収したモノクロロプロペンおよびジクロロプロパンを主成分とするガス 5 2 は、脱ハロゲン化水素反応装置 3 5 に供給する。

【 0 0 7 0 】

### 7 . 第 3 リサイクル工程

第 1 精製装置 3 5 から回収した塩酸水 5 3 および第 2 精製装置 3 7 から回収した塩化水素を主成分とするガス 4 6 をハロゲン化水素吸収放散装置 3 8 へ供給する。ハロゲン化水素吸収放散装置 3 8 では得られた塩酸水から放散により塩化水素 4 7 を得て塩化水素酸化装置 3 9 へ供給すると同時に、脱水により水 5 5 を除去する。また、塩化水素酸化装置 3 9 では酸素 5 1 を用いて塩化水素 4 7 を塩素 4 8 へ変換し塩素精製装置 4 0 へ供給する。

また、塩素精製装置 4 0 では未反応酸素 5 0 を塩化水素酸化装置 3 9 へ供給すると同時に、未反応塩化水素の水洗浄により回収した塩酸水 5 6 をハロゲン化水素吸収放散装置 3 8 へ供給する。精製された塩素 4 9 をハロゲン化反応装置 3 4 へ供給する。

なお、第 2 精製装置 3 7 で分離した重質分 4 5 は廃油として回収する。

【 実施例 】

【 0 0 7 1 】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 7 2 】

以下、ハロゲン化工程についての実施例を実施例 1 ~ 3 7 に示し、脱ハロゲン化水素工程についての実施例を実施例 3 8 ~ 4 9 に示す。また、脱ハロゲン化水素工程についての比較例を比較例 1 ~ 6 に示す。なお、以下の実施例中、含有量ないし使用量を表す部および % は、特記ない限り、重量基準である。また、以下の実施例中、ガスの供給速度である ( m l / 分 ) は、特別に断らない限り、 0 、 0 . 1 M P a の換算値である。

【 0 0 7 3 】

実施例 1 .

( 担体の調製 )

チタニア粉末 [ 昭和タイタニウム社製の「 F - 1 R 」、ルチル型チタニア比率 9 3 % ] 1 0 0 部と、有機バインダー 2 部 [ ユケン工業社製の「 Y B - 1 5 2 A 」 ] とを混合し、次いで純水 2 9 部と、チタニアゾル [ 堺化学工業社製の「 C S B 」、チタニア含有量 4 0

10

20

30

40

50

%〕12.5部とを加えて混練し、混合物を得た。

【0074】

この混合物を直径3.0mmのヌードル状に押し出し、60℃で2時間乾燥した後、回転式ノンブリングニーダー〔日本精機製作所製の「NBK-1」〕を破砕機として使用し、長さ3~5mm程度に破砕して成形体を得た。得られた成形体を、空气中で室温から600℃まで1.7時間かけて昇温した後、同温度で3時間保持して焼成した。得られた焼成物の内900.0gに、オルトケイ酸テトラエチル〔和光純薬工業社製の「Si(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>」〕31.9gをエタノール137.7gに溶解して調製した溶液を含浸させた。

【0075】

この白色固体を容器に入れ、水分2.3vol%、エタノール0.3vol%を含有する窒素8L/minの流通下、容器を回転させながら、25℃、2.3時間乾燥を行った。得られた固体946.9gを、空気雰囲気下、室温から300℃まで0.8時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成し、シリカの含有量が1.0%である白色のチタニア担体を得た。

【0076】

(触媒の製造)

得られたチタニア担体90.0gに、塩化ルテニウム水和物〔NEケムキャット社製の「RuCl<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O」、Ru含有量40.0%〕2.16gを純水20.5gに溶解して調製した水溶液を含浸させ、得られた固体を容器に入れ、2L/minの空気流通下、35℃で6.2時間容器を回転させながら乾燥を行った。得られた乾燥物92.7gを、空気流通下、室温から250℃まで1.3時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化ルテニウムの含有量が1.25% (金属重量換算では、0.95%)である青灰色の触媒を得た。

【0077】

(触媒充填)

外径4mmの温度計鞘管が設けられた内径14mmの石英製の反応管の下部に石英ウールを仕切り剤として充填し、ついで得られた触媒5.4gを2mmの $\gamma$ -アルミナボール〔ニッカトー社製の「SSA995」〕18gで希釈し、反応管上部より充填した。

【0078】

(ハロゲン化プロパンの製造)

充填済みの反応器を電気炉で加熱し、反応管入口から窒素ガスを120ml/分の速度で反応管内に供給しながら、反応管を昇温した。

【0079】

そして、窒素ガスの供給を78.5ml/分とし、反応管内に塩化水素ガス(鶴見曹達社製)を42ml/分(0.11mol/時間)、およびプロパン(住友精化社製、純度>99%)を20ml/分(0.054mol/時間、GHSV=300hr<sup>-1</sup>)流通させた後、酸素ガスを56ml/分(0.15mol/時間)供給し、反応圧力0.1MPaでハロゲン化プロパンの製造を開始した。

【0080】

反応開始後、触媒層のホットスポット温度は発熱により250±2℃に維持された。反応開始から60分経過した時点で、反応器出口ガスを30%KI水に吸収させ、未吸収ガスについてはTCD検出器を有するガスクロマトグラフィーにて分析し、各生成物を定量した。吸収液は中和滴定、酸化還元滴定により未反応塩化水素を分析し、定量した。一旦サンプリングを終了した後、次いで、10%苛性ソーダ、四塩化炭素、四塩化炭素に接いだ3段トラップにて、ハロゲン化プロパン類を吸収し、1段目10%苛性ソーダは四塩化炭素による抽出、2段目、3段目はそのまま吸収液をFID検出器を有するガスクロマトグラフィーにて分析し、ハロゲン化プロパン類を定量した。結果を表1に示す。

【0081】

なお、塩化水素の転化率(%)は、以下の式(I)を用いて算出した。

10

20

30

40

50

$$\text{塩化水素の転化率 (\%)} = [(a - b) / a] \times 100 \quad (\text{I})$$

a : 塩化水素の供給流量 (mol/h)

b : 反応管出口ガス中の塩化水素流量 (mol/h)

【0082】

また、各生成物の選択率 (%) は、以下の式 (II) を用いて算出した。

$$\text{各生成物の選択率 (\%)} = [\text{各生成物の生成速度 (mol/h)} \div \text{全生成物の合計生成速度 (mol/h)}] \times 100 \quad (\text{II})$$

【0083】

実施例 2 .

(担体の調製)

チタニア粉末〔昭和タイタニウム社製の「F-1R」、ルチル型チタニア比率93%〕100部と、有機バインダー2部〔ユケン工業社製の「YB-152A」〕とを混合し、次いで純水29部と、チタニアゾル〔堺化学工業社製の「CSB」、チタニア含有量40%〕12.5部とを加えて混練し、混合物を得た。

【0084】

この混合物を直径3.0mmのヌードル状に押し出し、60℃で2時間乾燥した後、回転式ノンパブリングニーダー〔日本精機製作所製の「NBK-1」〕を破砕機として使用し、長さ3~5mm程度に破砕して成形体を得た。得られた成形体を、空气中で室温から600℃まで1.7時間かけて昇温した後、同温度で3時間保持して焼成した。

【0085】

(触媒の製造)

得られたチタニア担体20.0gに、塩化ルテニウム水和物〔NEケムキャット社製の「RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O」、Ru含有量40.0%〕0.48gを純水4.6gに溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から250℃まで1.3時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化ルテニウムの含有量が1.25% (金属重量換算では、0.95%) である青灰色の触媒を得た。

【0086】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例1と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例1と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した (プロパンのGHSV = 300 hr<sup>-1</sup>)。結果を表1に示す。

【0087】

実施例 3 .

(担体の調製)

ジルコニア粉末〔第一稀元素化学工業社製の「RC-100」〕60部と、有機バインダー1.2部〔信越化学工業社製の「65SH-4000」〕とを混合し、次いで純水21部と、硝酸ジルコニル〔第一稀元素化学工業社製の「ジルコゾールZN」、酸化ジルコニウム含有量25%〕11.9部とを加えて混練し、混合物を得た。

【0088】

この混合物を直径3.0mmのヌードル状に押し出し、60℃で2時間乾燥した後、回転式ノンパブリングニーダー〔日本精機製作所製の「NBK-1」〕を破砕機として使用し、長さ3~5mm程度に破砕して62.5gの成形体を得た。得られた成形体の内、25.1gを空气中で室温から600℃まで1.7時間かけて昇温した後、同温度で3時間保持して焼成し、22.8gの酸化ジルコニウム担体を得た。

【0089】

(触媒の製造)

得られた酸化ジルコニウム担体10.0gに、塩化ルテニウム水和物〔NEケムキャット社製の「RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O」、Ru含有量40.0%〕0.24gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、

10

20

30

40

50

空気流通下、室温から350℃まで1時間かけて昇温した後、同温度で3時間保持して焼成した。これにより、酸化ルテニウムの含有量が1.25%（金属重量換算で、0.95%）である灰色の触媒を得た。

【0090】

（ハロゲン化プロパンの製造）

実施例1と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例1と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した（プロパンのGHSV = 300 hr<sup>-1</sup>）。結果を表1に示す。

【0091】

実施例4 .

（触媒の製造）

5% Ru / TiO<sub>2</sub>（1~2mm球）〔NEケムキャット社製〕50gに2mol/lのKCl水溶液22gを含浸して蒸発乾固後60℃で乾燥、次に350℃、3時間空気雰囲気下で焼成を行い、1lの純水で余分なKClを水洗して60℃、4時間の乾燥を行い黒色の酸化ルテニウム触媒を得た。酸化ルテニウムの含有量は6.6%（金属重量換算で、5%）であった。

【0092】

（ハロゲン化プロパンの製造）

実施例1と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例1と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した（プロパンのGHSV = 300 hr<sup>-1</sup>）。結果を表1に示す。

【0093】

実施例5 .

（触媒の製造）

アルミナ球（2~4mm球）〔住友化学社製、NKHD-24〕10gに塩化ルテニウム水和物〔NEケムキャット社製の「RuCl<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O」、Ru含有量40.0%〕0.24gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から350℃まで1時間かけて昇温した後、同温度で3時間保持して焼成した。これにより、酸化ルテニウムの含有量が1.25%（金属重量換算で、0.95%）である青灰色の触媒を得た。

【0094】

（ハロゲン化プロパンの製造）

実施例1と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例1と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した（プロパンのGHSV = 222 hr<sup>-1</sup>）。結果を表1に示す。

【0095】

実施例6 .

（触媒の製造）

シリカ粉末〔日本シリカ工業社製、Nipsil E-200A〕20gに塩化ルテニウム水和物〔NEケムキャット社製の「RuCl<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O」、Ru含有量40.0%〕0.48gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から250℃まで1.3時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化ルテニウムの含有量が1.25%（金属重量換算で、0.95%）である灰色の触媒を得た。得られた粉末を、打錠成型器にて成型した後、破碎し目開き1.4および2mmのふるいにて1.4~2mmに分級した。

【0096】

（ハロゲン化プロパンの製造）

希釈用アルミナを6gとした以外は実施例1と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例1と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した。結果を表1に示

10

20

30

40

50

す。

【0097】

実施例7.

(触媒の製造)

実施例2で使用した担体20gに塩化ルテニウム水和物〔NEケムキャット社製の「 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 」、Ru含有量40.0%〕0.48gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、窒素流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、塩化ルテニウムの含有量が1.95% (金属重量換算で、0.95%)である灰色の触媒を得た。

10

【0098】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例1と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例1と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンの $\text{GHSV} = 300 \text{ hr}^{-1}$ )。結果を表1に示す。

【0099】

実施例8.

(触媒の製造)

アルミナ球(2~4mm球)〔住友化学社製、HA-24〕10gに塩化ルテニウム水和物〔NEケムキャット社製の「 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 」、Ru含有量40.0%〕0.24gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から350℃まで1時間かけて昇温した後、同温度で3時間保持して焼成した。これにより、酸化ルテニウムの含有量が1.25% (金属重量換算で、0.95%)である青灰色の触媒を得た。

20

【0100】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例1と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例1と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンの $\text{GHSV} = 198 \text{ hr}^{-1}$ )。結果を表1に示す。

【0101】

30

【表 1】

実施例	触媒	担持濃度 (%)	担体	反応温度 (°C)	プロパン転化率 (%)	HCl 転化率 (%)	選択率 (%)						
							CP	DCP	TCP	CP'	COX	エタ	その他
実施例1	RuO <sub>2</sub>	1.25	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	249	5.1	4.7	0.6	7.7	25.4	1.1	16.6	41.6	7.0
実施例2	RuO <sub>2</sub>	1.25	TiO <sub>2</sub>	251	5.8	7.2	0.4	4.5	24.8	1.1	18.9	37.6	12.7
実施例3	RuO <sub>2</sub>	1.25	ZrO <sub>2</sub>	250	5.0	2.5	0.0	2.6	15.4	2.3	8.6	64.2	6.9
実施例4	RuO <sub>2</sub>	6.6	TiO <sub>2</sub>	250	5.8	3.7	0.2	2.6	19.0	0.9	43.0	27.2	7.1
実施例5	RuO <sub>2</sub>	1.25	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	4.7	2.9	0.7	7.6	14.8	1.2	4.7	66.2	4.8
実施例6	RuO <sub>2</sub>	1.25	SiO <sub>2</sub>	250	3.7	3.5	3.4	18.0	2.4	2.3	3.9	62.7	7.3
実施例7	RuCl <sub>3</sub>	1.95	TiO <sub>2</sub>	250	8.8	6.2	0.5	5.4	18.7	1.2	14.1	55.1	5.0
実施例8	RuO <sub>2</sub>	1.25	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	3.7	5.3	3.3	26.4	14.5	1.2	4.2	45.8	4.6

10

20

30

40

50

## 【0102】

表 1 中、番号の CP は 1 - クロロプロパンおよび 2 - クロロプロパンからなるモノクロロプロパン類を、DCP は 1, 2 - ジクロロプロパン、1, 1 - ジクロロプロパン、2,

2 - ジクロロプロパン、1, 3 - ジクロロプロパンからなるジクロロプロパン類を、TCPは1, 2, 3 - トリクロロプロパン、1, 1, 2 - トリクロロプロパン、1, 1, 3 - トリクロロプロパンからなるトリクロロプロパン類を、CP'は1 - クロロ - 1 - プロペン、2 - クロロ - 1 - プロペンおよび3 - クロロ - 1 - プロペンからなるクロロプロペン類を、COXはCOおよびCO<sub>2</sub>を表す。また、表1および以下の表においては、担持濃度は、担体に対する金属化合物重量の割合を示している。また、第2成分を用いる場合には、担体に対する第2成分重量の割合を示している。

#### 【0103】

実施例1から8は担体の影響を調べたものである。担体には、チタニア、ジルコニア、アルミナ、シリカを用いた。いずれの担体を用いた場合でも、クロロプロパン類が生成した。COX成分が多いことはプロパンが完全酸化され易いことを示している。担体にシリカまたはアルミナを用いた場合、プロパンの完全酸化が抑制されることがわかった。

10

#### 【0104】

実施例9 .

##### (触媒の製造)

シリカ球(1.7~4.0mm球)〔富士シリシア化学社製、Q-50〕20.0gに、塩化ルテニウム水和物〔NEケムキャット社製の「RuCl<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O」、Ru含有量40.0%〕0.48gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から380℃まで1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化ルテニウムの含有量が1.25% (金属重量換算で、0.95%)である灰色の触媒を得た。

20

#### 【0105】

##### (触媒充填)

外径4mmの温度計鞘管が設けられた内径14mmの石英製の反応管の下部に石英ウールを仕切り剤として充填し、ついで得られた触媒1.0gを2mmのアルミナボール3g〔ニッカトー社製の「SSA995」〕で希釈し、反応管上部より充填した。

#### 【0106】

##### (ハロゲン化プロパンの製造)

充填済みの反応器を電気炉で加熱し、反応管入口から窒素ガスを42ml/分の速度で反応管内に供給しながら、反応管を昇温した。

30

#### 【0107】

そして、窒素ガスの供給を停止し、反応管内に塩化水素ガス(鶴見曹達社製)を42ml/分(0.11mol/時間)、およびプロパン(住友精化社製、純度>99%)を20ml/分(0.054mol/時間、GHSV=540hr<sup>-1</sup>)流通させた後、酸素ガスを14ml/分(0.0375mol/時間)供給し、反応圧力0.1MPaでハロゲン化プロパンの製造を開始した。

#### 【0108】

反応開始後、触媒層のホットスポット温度は発熱により400±2℃に維持された。反応開始から60分経過した時点で、実施例1と同様に分析を行った。結果を表2に示す。

40

#### 【0109】

実施例10 .

##### (触媒の製造)

シリカ球(1.7~4.0mm球)〔富士シリシア化学社製、Q-50〕20.0gに、塩化マンガン4水和物〔和光純薬工業社製の「MnCl<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O」〕1.55gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化マンガンの含有量が3.0% (金属重量換算で、1.9%)である黒色の触媒を得た。

#### 【0110】

50

## (ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 9 と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例 9 と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した (プロパンの  $GHSV = 540 \text{ hr}^{-1}$ )。結果を表 2 に示す。

## 【0111】

## 実施例 11 .

## (触媒の製造)

シリカ球 (1.7 ~ 4.0 mm 球) [富士シリシア化学社製、Q - 50] 20.0 g に、塩化鉄 6 水和物 [和光純薬工業社製の「 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 」] 2.09 g を純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20 ~ 30 で 15 時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から 400 まで 1.1 時間かけて昇温した後、同温度で 2 時間保持して焼成した。これにより、酸化鉄の含有量が 3.0% (金属重量換算で、2.1%) である赤褐色の触媒を得た。

10

## 【0112】

## (ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 9 と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例 9 と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した (プロパンの  $GHSV = 540 \text{ hr}^{-1}$ )。結果を表 2 に示す。

## 【0113】

## 実施例 12 .

## (触媒の製造)

シリカ球 (1.7 ~ 4.0 mm 球) [富士シリシア化学社製、Q - 50] 20.0 g に、塩化銅 2 水和物 [和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」] 1.33 g を純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20 ~ 30 で 15 時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から 400 まで 1.1 時間かけて昇温した後、同温度で 2 時間保持して焼成した。これにより、酸化銅の含有量が 3.0% (金属重量換算で、2.4%) である薄緑色の触媒を得た。

20

## 【0114】

## (ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 9 と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例 9 と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した (プロパンの  $GHSV = 540 \text{ hr}^{-1}$ )。結果を表 2 に示す。

30

## 【0115】

## 実施例 13 .

## (触媒の製造)

シリカ球 (1.7 ~ 4.0 mm 球) [富士シリシア化学社製、Q - 50] 10.0 g に、塩化銅 2 水和物 [和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」] 0.68 g と塩化カリウム [和光純薬 (株) 製の「 $\text{KCl}$ 」] 0.30 g を純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20 ~ 30 で 15 時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から 400 まで 1.1 時間かけて昇温した後、同温度で 2 時間保持して焼成した。これにより、薄緑色の酸化銅 / 塩化カリウム触媒を得た。酸化銅と塩化カリウムの含有量は、それぞれ、3.0% (金属重量換算で、2.4%) と 2.8% である。なお、酸化銅と塩化カリウムのモル比は、酸化銅 : 塩化カリウム = 1 : 1 である。

40

## 【0116】

## (ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 9 と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例 9 と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した (プロパンの  $GHSV = 540 \text{ hr}^{-1}$ )。結果を表 2 に示す。

## 【0117】

【表 2】

実施例	触媒	担持濃度 (%)	担体	反応温度 (°C)	プロパン転化率 (%)	HCl転化率 (%)	選択率 (%)					
							CP	DCP	TCP	CP'	COX	エタン
実施例9	RuO <sub>2</sub>	1.25	SiO <sub>2</sub>	400	7.7	3.5	6.1	1.4	27.6	17.3	26.9	14.6
実施例10	MnO <sub>2</sub>	3.0	SiO <sub>2</sub>	400	5.3	2.1	10.6	2.3	33.5	3.8	36.1	13.7
実施例11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	SiO <sub>2</sub>	400	5.3	1.6	8.0	0.5	21.2	33.9	29.3	6.4
実施例12	CuO	3.0	SiO <sub>2</sub>	400	15.6	13.8	3.5	9.8	23.2	12.8	11.2	13.6
実施例13	CuO/KCl	3.0/2.8	SiO <sub>2</sub>	400	34.7	28.4	30.1	37.8	12.9	1.0	1.8	4.5

10

20

30

40

## 【0118】

実施例9から13は、触媒の金属種の影響を調べたものである。酸化銅CuOを用いた

50

場合、プロパン転化率、HCl転化率およびクロロプロパン類選択率のいずれについても、最も高い値が得られた。さらに、第2成分に塩化カリウムを用いた実施例15では、プロパン転化率、HCl転化率およびクロロプロパン類選択率のいずれもがさらに向上した。

【0119】

実施例14.

(触媒の製造)

アルミナ球(2.0~4.0mm球)[住友化学社製、GO-24]10.0gに、塩化銅2水和物〔和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」〕2.38gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化銅の含有量が10.0%(金属重量換算で、8.0%)である薄緑色の触媒を得た。

10

【0120】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例9と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンのGHSV=960 $\text{hr}^{-1}$ )。結果を表3に示す。

【0121】

実施例15.

(触媒の製造)

アルミナ球(2.0~4.0mm球)[住友化学社製、GO-24]20.0gに、塩化銅2水和物〔和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」〕5.19gと塩化ナトリウム〔和光純薬工業社製の「 $\text{NaCl}$ 」〕1.78gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化銅と塩化ナトリウムの含有量がそれぞれ、10.0%(金属重量換算で、8.0%)と7.36%である薄緑色の触媒を得た。なお、酸化銅と塩化カリウムのモル比は、酸化銅：塩化カリウム=1：1である。

20

【0122】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例9と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンのGHSV=960 $\text{hr}^{-1}$ )。結果を表3に示す。

30

【0123】

実施例16.

(触媒の製造)

アルミナ球(2.0~4.0mm球)[住友化学社製、GO-24]20.0gに、塩化銅2水和物〔和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」〕5.32gと塩化カリウム〔和光純薬工業社製の「 $\text{KCl}$ 」〕2.32gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化銅と塩化カリウムの含有量がそれぞれ10.0%(金属重量換算で、8.0%)と9.36%である薄茶緑色の触媒を得た。なお、酸化銅と塩化カリウムのモル比は、酸化銅：塩化カリウム=1：1である。

40

【0124】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例9と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンのGHSV=960 $\text{hr}^{-1}$ )。結果を表3に示す。

50

## 【0125】

実施例17.

(触媒の製造)

アルミナ球(2.0~4.0mm球)[住友化学社製、GO-24]10.0gに、塩化銅2水和物〔和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」〕2.70gと塩化セシウム〔和光純薬工業社製の「 $\text{CsCl}$ 」〕1.35gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化銅と塩化セシウムの含有量がそれぞれ10.0%(金属重量換算で、8.0%)と10.68%である黄緑色の触媒を得た。なお、酸化銅と塩化セシウムのモル比は、酸化銅：塩化セシウム=1：0.5である。

10

## 【0126】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例9と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンのGHSV=960 $\text{hr}^{-1}$ )。結果を表3に示す。

## 【0127】

実施例18.

(触媒の製造)

アルミナ球(2.0~4.0mm球)[住友化学社製、GO-24]10.0gに、塩化銅2水和物〔和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」〕2.74gと塩化マグネシウム〔和光純薬工業社製の「 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 」〕3.26gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化銅と塩化マグネシウムの含有量がそれぞれ10.0%(金属重量換算で、8.0%)と11.91%である触媒を得た。なお、酸化銅と塩化マグネシウムのモル比は、酸化銅：塩化マグネシウム=1：1である。

20

## 【0128】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例9と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンのGHSV=960 $\text{hr}^{-1}$ )。結果を表3に示す。

30

## 【0129】

実施例19.

(触媒の製造)

アルミナ球(2.0~4.0mm球)[住友化学社製、GO-24]10.0gに、塩化銅2水和物〔和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」〕2.82gと塩化カルシウム〔和光純薬工業社製の「 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」〕2.42gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化銅と塩化カルシウムの含有量がそれぞれ10.0%(金属重量換算で、8.0%)と13.9%である緑色の触媒を得た。なお、酸化銅と塩化カルシウムのモル比は、酸化銅：塩化カルシウム=1：1である。

40

## 【0130】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例9と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンのGHSV=960 $\text{hr}^{-1}$ )。結果を表3に示す。

## 【0131】

【表 3】

実施例	触媒	担持濃度 (%)	担体	反応温度 (°C)	プロパン転化率 (%)	HCl転化率 (%)	選択率 (%)						
							CP	DCP	TCP	CP'	COX	エタン	その他
実施例14	CuO	10.0	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	16.4	5.3	1.2	2.7	3.0	33.4	46.2	8.2	5.3
実施例15	CuO/NaCl	10.0/7.36	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	24.5	19.7	4.5	12.9	26.6	25.6	16.3	4.8	9.3
実施例16	CuO/KCl	10.0/9.36	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	30.8	29.8	13.5	25.2	32.4	14.3	4.6	3.0	7.0
実施例17	CuO/CsCl	10.0/10.68	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	28.5	27.1	8.9	21.1	34.2	17.0	8.9	2.6	7.3
実施例18	CuO/MgCl <sub>2</sub>	10.0/11.91	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	16.5	8.8	0.4	3.5	5.9	42.1	30.1	7.4	10.6
実施例19	CuO/CaCl <sub>2</sub>	10.0/13.9	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	15.9	6.7	0.2	6.7	3.7	36.9	39.0	7.8	5.7

【0132】

実施例14から19は第2成分の影響を調べたものである。第2成分にアルカリ金属化

10

20

30

40

50

合物である塩化ナトリウム、塩化カリウムまたは塩化セシウムを用いると、プロパン転化率、HCl転化率およびクロロプロパン類選択率のいずれについても、高い値が得られることがわかった。

【0133】

実施例20.

(触媒の製造)

アルミナ球(2.0~4.0mm球)[住友化学社製、HT-24]10.0gに、塩化銅2水和物〔和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」〕0.68gと塩化カリウム〔和光純薬工業社製の「KCl」〕0.30gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化銅と塩化カリウムの含有量がそれぞれ3.0%(金属重量換算で、2.4%)と2.8%である薄緑色の触媒を得た。なお、酸化銅と塩化カリウムのモル比は、酸化銅：塩化カリウム=1：1である。

10

【0134】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例9と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンのGHSV=912 $\text{hr}^{-1}$ )。結果を表4に示す。

20

【0135】

実施例21.

(触媒の製造)

アルミナ球(2.0~4.0mm球)[住友化学社製、HA-24]10.0gに、塩化銅2水和物〔和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」〕0.22gと塩化カリウム〔和光純薬工業社製の「KCl」〕0.10gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化銅と塩化カリウムの含有量がそれぞれ1.0%(金属重量換算で、0.8%)と0.94%である薄緑色の触媒を得た。なお、酸化銅と塩化カリウムのモル比は、酸化銅：塩化カリウム=1：1である。

30

【0136】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例9と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンのGHSV=996 $\text{hr}^{-1}$ )。結果を表4に示す。

【0137】

【表 4】

実施例	触媒	担持濃度 (%)	担体	反応温度 (°C)	プロパン転化率 (%)	HCl転化率 (%)	選択率 (%)						
							CP	DCP	TCP	CP'	COX	イタ	その他
実施例20	CuO/KCl	3.0/2.8	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	21.1	17.8	23.4	35.9	17.6	10.7	3.7	4.1	4.6
実施例21	CuO/KCl	1.0/0.94	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	12.3	7.4	52.3	20.5	1.0	8.9	3.8	10.7	2.8

10

20

30

40

【 0 1 3 8 】

実施例 20 と 21 は、担体に アルミナと アルミナを用いた場合を比較したものであ

50

る。 アルミナと アルミナでは、生成種の割合が異なり、 アルミナを用いると、 アルミナを用いた場合に比べ、トリクロロプロパン類の選択率が増加し、モノクロロプロパン類の選択率が減少することがわかった。

【0139】

実施例 22 .

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 13 の触媒を用いて実施例 9 と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、反応圧力を 0 . 2 M P a、反応管を N i 製とした以外は実施例 9 と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した (プロパンの G H S V = 5 4 0 h r <sup>-1</sup>)。結果を表 5 に示す。

【0140】

実施例 23 .

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 13 の触媒を用いて実施例 9 と同様の方法で充填した反応器を電気炉で加熱し、反応圧力を 0 . 4 M P a、反応管を N i 製とした以外は実施例 9 と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した (プロパンの G H S V = 5 4 0 h r <sup>-1</sup>)。結果を表 5 に示す。反応圧力が低い方が C O X の生成を抑制できることがわかった。

【0141】

【表 5】

実施例	触媒	担持濃度 (%)	担体	圧力 (MPa)	プロパン転化率 (%)	HCl 転化率 (%)	選択率 (%)						
							CP	DOP	TCP	CP'	COX	イタ	その他
実施例13	CuO/KCl	3.0/2.8	SiO <sub>2</sub>	0.1	34.7	28.4	30.1	37.8	12.9	11.9	1.0	1.8	4.5
実施例22	CuO/KCl	3.0/2.8	SiO <sub>2</sub>	0.2	35.8	27.8	24.3	25.2	11.0	25.4	3.5	1.7	8.9
実施例23	CuO/KCl	3.0/2.8	SiO <sub>2</sub>	0.4	20.2	7.8	13.0	7.1	3.0	24.7	25.2	2.1	24.9

10

20

30

40

50

【 0 1 4 2 】

実施例 2 4 .

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 13 の触媒を実施例 9 の方法で充填し、充填済みの反応器を電気炉で加熱し、反応管入口から窒素ガスを 42 ml / 分の速度で反応管内に供給しながら、反応管を昇温した。

【0143】

そして、窒素ガスの供給を停止し、反応管内に塩化水素ガス（鶴見曹達社製）を 42 ml / 分（0.11 モル / 時間）、およびプロパン（住友精化社製、純度 > 99 %）を 20 ml / 分（0.054 モル / 時間、 $GHSV = 540 \text{ hr}^{-1}$ ）流通させた後、酸素ガスを 14 ml / 分（0.0375 モル / 時間）供給し、反応圧力 0.1 MPa でハロゲン化プロパンの製造を開始した。

【0144】

反応開始後、触媒層のホットスポット温度は発熱により  $400 \pm 10$  に維持された。反応開始から 80 時間、236 時間、653 時間経過した時点における、反応器出口ガスの分析結果を表 6 に示す。

【0145】

【表 6】

実施例	時間 (h)	触媒	担持 濃度 (%)	担体	プロパン 転化率 (%)	HCl 転化率 (%)	選択率 (%)							
							プロピレン	CP	DCP	TCP	CP'	COX	エタ	その他
実施例24	80	CuO/KCl	3.0/2.8	SiO <sub>2</sub>	33.6	22.6	10.0	31.9	29.3	8.1	14.1	1.6	1.5	3.5
同上	236	CuO/KCl	3.0/2.8	SiO <sub>2</sub>	30.1	18.4	8.2	40.2	24.4	4.2	16.2	2.5	1.5	2.8
同上	653	CuO/KCl	3.0/2.8	SiO <sub>2</sub>	30.5	17.5	11.6	43.1	21.5	3.0	13.3	2.5	2.2	2.8

10

20

30

40

【 0 1 4 6 】

実施例 2 5 .

50

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 13 の触媒を実施例 9 の方法で充填し、充填済みの反応器を電気炉で加熱し、反応管入口から窒素ガスを 42 ml / 分の速度で反応管内に供給しながら、反応管を昇温した。

【0147】

そして、窒素ガスの供給を停止し、反応管内に臭化水素ガス（住友精化社製、純度 > 99%）を 42 ml / 分（0.11 モル / 時間）、およびプロパン（住友精化社製、純度 > 99%）を 20 ml / 分（0.054 モル / 時間、 $GHSV = 540 \text{ hr}^{-1}$ ）流通させた後、酸素ガスを 14 ml / 分（0.0375 モル / 時間）供給し、反応圧力 0.1 MPa でハロゲン化プロパンの製造を開始した。

10

【0148】

反応開始後、触媒層のホットスポット温度は発熱により  $300 \pm 2$  に維持された。反応開始から 60 分経過した時点で、実施例 1 と同様に分析を行った。結果を表 7 に示す。なお、臭化水素の転化率 (%) は、以下の式 (III) を用いて算出した。

$$\text{臭化水素の転化率 (\%)} = [(c - d) / c] \times 100 \quad (\text{III})$$

c : 臭化水素の供給流量 (mol / h)

d : 反応管出口ガスにおける臭化水素流量 (mol / h)

【0149】

【表 7】

実施例	触媒	担持濃度 (%)	担体	反応温度 (°C)	プロパン転化率 (%)	HBr転化率 (%)	選択率 (%)						
							BP	DBP	TBP	BP'	COX	イタ	その他
実施例25	CuO/KCl	3.0/2.8	SiO <sub>2</sub>	300	26.7	8.8	11.3	2.5	0.2	5.5	19.0	6.6	54.9

【 0 1 5 0 】

表 7 中、略号の B P は 1 - プロモプロパンおよび 2 - プロモプロパンからなるモノプロモプロパン類を、D B P は 1, 2 - ジプロモプロパン、1, 1 - ジプロモプロパン、2, 2 - ジプロモプロパン、1, 3 - ジプロモプロパンからなるジプロモプロパン類を、T B P は 1, 2, 3 - トリプロモプロパン、1, 1, 2 - トリプロモプロパン、1, 1, 3 -

10

20

30

40

50

トリブロモプロパンからなるトリブロモプロパン類を、BP'は1-ブロモ-1-プロペン、2-ブロモ-1-プロペンおよび3-ブロモ-1-プロペンからなるブロモプロペン類を表す。

【0151】

実施例26.

(触媒の製造)

シリカ球(1.7~4.0mm球)[富士シリシア化学社製、Q-50]10.0gに、塩化銅2水和物[和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」]2.66gと塩化カリウム[和光純薬工業社製の「 $\text{KCl}$ 」]1.16gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化銅と塩化カリウムの含有量がそれぞれ10.0%(金属重量換算8.0%)と9.4%である薄緑色の触媒を得た。なお、塩化銅と塩化カリウムのモル比は酸化銅：塩化カリウム=1：1である。

10

【0152】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例9と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンの $\text{GHSV} = 540 \text{ hr}^{-1}$ )。結果を表8に示す。

20

【0153】

実施例27.

(触媒の製造)

シリカ球(1.7~4.0mm球)[富士シリシア化学社製、Q-50]10.0gに、塩化銅2水和物[和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」]0.22gと塩化カリウム[和光純薬工業社製の「 $\text{KCl}$ 」]0.096gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化銅と塩化カリウムの含有量がそれぞれ1.0%(金属重量換算0.8%)と0.94%である薄緑色の触媒を得た。なお、塩化銅と塩化カリウムのモル比は酸化銅：塩化カリウム=1：1である。

30

【0154】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例9と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンの $\text{GHSV} = 540 \text{ hr}^{-1}$ )。結果を表8に示す。

【0155】

実施例28.

(触媒の製造)

シリカ球(1.7~4.0mm球)[富士シリシア化学社製、Q-50]10.0gに、塩化銅2水和物[和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」]0.73gと塩化カリウム[和光純薬工業社製の「 $\text{KCl}$ 」]1.07gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化銅と塩化カリウムの含有量がそれぞれ3.0%(金属重量換算2.4%)と9.4%である薄緑色の触媒を得た。なお、塩化銅と塩化カリウムのモル比は酸化銅：塩化カリウム=1：3.3である。

40

【0156】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例9と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンの $\text{GHSV} = 540 \text{ hr}^{-1}$ )。結果を表8に示す。

50

す。

【0157】

実施例29.

(触媒の製造)

シリカ球(1.7~4.0mm球)[富士シリシア化学社製、Q-50]10.0gに、塩化銅2水和物〔和光純薬工業社製の「 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 」〕0.67gと塩化カリウム〔和光純薬工業社製の「KCl」〕0.10gを純水に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30℃で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400℃まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。これにより、酸化銅と塩化カリウムの含有量がそれぞれ3.0%(金属重量換算2.4%)と0.94%である薄緑色の触媒を得た。なお、塩化銅と塩化カリウムのモル比は酸化銅：塩化カリウム=1：0.3である。

10

【0158】

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例9と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した(プロパンのGHSV=540 $\text{hr}^{-1}$ )。結果を表8に示す。

【0159】

【表 8】

実施例	触媒	担持濃度 (%)	担体	温度 (°C)	プロパン転化率 (%)	HCl転化率 (%)	選択率 (%)						
							CP	DCP	TCP	CP'	COX	エタ	その他
実施例13	CuO/KCl	3.0/2.8	SiO <sub>2</sub>	400	34.7	28.4	30.1	37.8	12.9	11.9	1.0	1.8	4.5
実施例26	CuO/KCl	10.0/9.4	SiO <sub>2</sub>	400	23.8	20.3	26.0	28.6	19.1	13.7	2.1	3.8	6.7
実施例27	CuO/KCl	1.0/0.94	SiO <sub>2</sub>	400	17.3	10.2	10.2	20.3	1.0	12.6	4.8	7.6	3.2
実施例28	CuO/KCl	3.0/9.4	SiO <sub>2</sub>	400	16.4	9.9	53.4	18.8	2.2	12.0	3.4	6.5	3.7
実施例29	CuO/KCl	3.0/0.94	SiO <sub>2</sub>	400	28.5	26.0	13.7	33.3	22.9	17.7	3.3	2.7	6.4

10

20

30

40

50

## 【0160】

実施例30.

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例8で製造した触媒の触媒量を5.4gとした以外は、実施例9と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例9と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した

(プロパンの  $GHSV = 198 \text{ hr}^{-1}$ )。結果を表 9 に示す。

【0161】

実施例 31 .

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 8 で製造した触媒の触媒量を 5 . 4 g とした以外は、実施例 9 と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、反応温度を 350 とした以外は実施例 9 と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した (プロパンの  $GHSV = 198 \text{ hr}^{-1}$ )。結果を表 9 に示す。

【0162】

実施例 32 .

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 8 で製造した触媒の触媒量を 5 . 4 g とした以外は、実施例 9 と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、反応温度を 300 とした以外は実施例 9 と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した (プロパンの  $GHSV = 198 \text{ hr}^{-1}$ )。結果を表 9 に示す。

【0163】

【表 9】

実施例	触媒	担持濃度 (%)	担体	温度 (°C)	プロパン転化率 (%)	HCl 転化率 (%)	選択率 (%)						
							CP	DCP	TCP	CP'	COX	エタン	その他
実施例30	RuO <sub>2</sub>	1.25	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	14.2	7.3	8.7	6.1	2.5	37.2	25.4	7.2	12.9
実施例31	RuO <sub>2</sub>	1.25	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	12.3	7.1	5.9	10.3	9.9	28.4	24.8	12.9	7.8
実施例32	RuO <sub>2</sub>	1.25	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	5.0	3.0	0.3	16.3	9.6	17.5	10.7	31.2	14.4

10

20

30

40

50

## 【0164】

実施例 33 .

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 8 で製造した触媒を実施例 9 と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、酸素流量を 7 ml / 分 ( 0 . 0 1 8 8 モル / 時間 ) とした以外は実施例 9 と同様の条件でハロゲ

ン化プロパンの製造を開始した（プロパンの  $GHSV = 1067 \text{ hr}^{-1}$ ）。結果を表 10 に示す。

【0165】

実施例 34 .

（ハロゲン化プロパンの製造）

実施例 8 で製造した触媒を実施例 9 と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、実施例 9 と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した（プロパンの  $GHSV = 1067 \text{ hr}^{-1}$ ）。結果を表 10 に示す。

【0166】

実施例 35 .

（ハロゲン化プロパンの製造）

実施例 8 で製造した触媒を実施例 9 と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、酸素流量を  $19 \text{ ml/分}$ （ $0.0509 \text{ モル/時間}$ ）とした以外は実施例 9 と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した（プロパンの  $GHSV = 1067 \text{ hr}^{-1}$ ）。結果を表 10 に示す。

【0167】

【表 10】

実施例	触媒	担持濃度 (%)	担体	温度 (°C)	プロパン転化率 (%)	HCl転化率 (%)	選択率 (%)						
							CP	DCP	TCP	CP'	COX	イタ	その他
実施例33	RuO <sub>2</sub>	1.25	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	3.7	1.8	3.4	9.5	0.4	19.5	6.0	54.2	7.0
実施例34	RuO <sub>2</sub>	1.25	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	4.7	2.0	3.2	9.4	0.9	15.1	18.2	42.9	10.3
実施例35	RuO <sub>2</sub>	1.25	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	15.0	5.1	9.4	6.2	1.1	17.3	46.1	11.9	8.0

10

20

30

40

## 【0168】

実施例 36 .

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 1 と同様の触媒を実施例 1 と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、プロパンをプロピレン、反応温度を 280 とした以外は実施例 1 と同様の条件でハロゲン化プロ

50

パンの製造を開始した。結果を表 1 1 に示す。

【 0 1 6 9 】

【 表 1 1 】

実施例	触媒	担持濃度 (%)	担体	温度 (°C)	プロピレン転化率 (%)	HCl 転化率 (%)	選択率 (%)						
							CP	DCP	TCP	CP'	COX	I 外	その他
実施例 36	RuO <sub>2</sub>	1.25	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	280	7.4	4.4	43.2	16.4	0.1	27.3	9.4	0.0	3.6

10

20

30

40

50

【 0 1 7 0 】

実施例 37 .

(ハロゲン化プロパンの製造)

実施例 1 と同様の触媒を実施例 9 と同様に充填した反応器を電気炉で加熱し、塩化水素と酸素の代わりに塩素を 2 1 m l / 分とした以外は実施例 9 と同様の条件でハロゲン化プロパンの製造を開始した。結果を表 1 2 に示す。

【 0 1 7 1 】

【表 1 2】

実施例	触媒	担持濃度 (%)	担体	温度 (°C)	プロパン転化率 (%)	Cl <sub>2</sub> 転化率 (%)	選択率 (%)						
							CP	DCP	TCP	CP'	COX	エタン	その他
実施例37	RuO <sub>2</sub>	1.25	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	400	45.2	24.1	66.5	14.3	1.6	12.0	0.2	0.3	5.1

10

20

30

40

50

【 0 1 7 2 】

## 実施例 38 .

## (触媒の製造)

担体にアルミナ球 (2.0 ~ 4.0 mm 球) [住友化学社製、GO-24] を用いた。担体を室温から 800 °C まで 2.2 時間かけて昇温した後、同温度に 3 時間保持して焼成した。その担体 10.0 g に、塩化マンガン 4 水和物 [和光純薬工業社製の「 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 」] 0.79 g を純水 5.87 g に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20 ~ 30 °C で 15 時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から 400 °C まで 1.1 時間かけて昇温した後、同温度で 2 時間保持して焼成した。

## 【0173】

## (触媒充填)

外径 4 mm の温度計鞘管が設けられた内径 14 mm の石英製の反応管の下部に石英ウールを仕切り剤として充填し、ついで得られた触媒 1.0 g を反応管上部より充填した。

## 【0174】

## (脱塩化水素反応)

充填済みの反応器を電気炉で加熱し、反応管入口から窒素ガスを 50 ml / 分の速度で反応管内に供給しながら、反応管を昇温した。

## 【0175】

そして、1, 2 - ジクロロプロパン (和光純薬工業社製) をガス吸収ビンに仕込み、0 °C に冷却した後、該ガス吸収ビンに 50 ml / 分の速度で窒素ガスを供給して、窒素ガスを 1, 2 - ジクロロプロパンに流通させることにより得られる 1, 2 - ジクロロプロパンを同伴させた窒素ガスを、昇温時の供給窒素ガスに代えて反応管入口から供給し (1, 2 - ジクロロプロパン供給速度: 0.002 mol / h、GHSV = 46)、反応圧力 0.1 MPa にて反応を開始した。

## 【0176】

反応開始後、触媒層の温度を 500 ± 2 °C に維持し、反応開始から 90 分経過した時点で、反応器出口ガスを 30% KI 水に吸収させ、未吸収ガスについて、TCD 検出器を有するガスクロマトグラフィーにて分析し、各生成物を定量した。一旦サンプリングを終了した後、次いで、10% 苛性ソーダ、四塩化炭素、四塩化炭素に接いだ 3 段トラップにて、ハロゲン化プロパン類を吸収し、1 段目 10% 苛性ソーダは四塩化炭素による抽出液、2 段目、3 段目はそのまま吸収液を FID 検出器を有するガスクロマトグラフィーにて分析し、ハロゲン化プロパン類を定量した。結果を表 13 に示す。

## 【0177】

ここで、1, 2 - ジクロロプロパンの転化率 (%) は、以下の式 (IV) を用いて算出した。

$$1, 2 - \text{ジクロロプロパンの転化率} (\%) = [(e - f) / e] \times 100 \quad (\text{IV})$$

e : 1, 2 - ジクロロプロパンの供給速度 (mol / h)

f : 反応管出口ガスにおける 1, 2 - ジクロロプロパン流量 (mol / h)

なお、1, 2 - ジクロロプロパンの供給速度は供給開始から終了までのガス吸収ビンの重量変化から計算した。

## 【0178】

また、各生成物の選択率 (%) は、以下の式 (V) を用いて算出した。

$$\text{各生成物の選択率} (\%) = [\text{各生成物の生成速度} (\text{mol} / \text{h}) \div \text{全生成物の合計生成速度} (\text{mol} / \text{h})] \times 100 \quad (\text{V})$$

ここで、生成物とは、メチルアセチレン；プロパジエン；プロピレン；1 - クロロ - 1 - プロペン、2 - クロロ - 1 - プロペンおよび 3 - クロロ - 1 - プロペンからなるクロロプロペン類；および 1 - クロロプロパンおよび 2 - クロロプロパンからなるクロロプロパン類をいう。

## 【0179】

## 実施例 39 .

## (触媒の製造)

10

20

30

40

50

担体にチタニア球（1.0～2.0 mm球）〔堺化学社製、SC300S-12〕を用いた。担体10.0 gに、塩化マンガン4水和物〔和光純薬工業社製の「 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 」〕0.79 gを純水4.24 gに溶解して調製した水溶液を含浸させ、20～30 で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400 まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。

【0180】

（脱塩化水素反応）

上記の製造した触媒を用いた以外は、実施例38と同様の方法で触媒の充填および反応を行った。分析結果を表13に示す。

【0181】

実施例40.

（触媒の製造）

担体にシリカ球（1.7～4.0 mm球）〔富士シリシア社製、Q-50〕を用いた。担体10.0 gに、塩化マンガン4水和物〔和光純薬工業社製の「 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 」〕0.79 gを純水9.56 gに溶解して調製した水溶液を含浸させ、20～30 で15時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から400 まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成した。

【0182】

（脱塩化水素反応）

上記の製造した触媒を用いた以外は、実施例38と同様の方法で触媒の充填および反応を行った。分析結果を表13に示す。

【0183】

実施例41.

（触媒の製造）

担体に活性炭（顆粒状）〔日本エンバイロケミカルズ社製、WH2C〕を用いた。担体10.0 gに、塩化マンガン4水和物〔和光純薬工業社製の「 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 」〕0.79 gを純水5.02 gに溶解して調製した水溶液を含浸させ、20～30 で15時間以上風乾した。得られた固体を、窒素流通下、室温から400 まで1.1時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成し塩化マンガン担持活性炭触媒を得た。

【0184】

（脱塩化水素反応）

上記の製造した触媒を用いた以外は、実施例38と同様の方法で触媒の充填および反応を行った。分析結果を表13に示す。

【0185】

実施例42.

（触媒の製造）

アルミナ球（2.0～4.0 mm球）〔住友化学社製、GO-24〕を、室温から800 まで2.2時間かけて昇温した後、同温度に3時間保持して焼成し、アルミナ触媒を得た。

【0186】

（脱塩化水素反応）

上記の製造した触媒を用いた以外は、実施例38と同様の方法で触媒の充填および反応を行った。分析結果を表13に示す。

【0187】

実施例43.

（脱塩化水素反応）

触媒にチタニア球（1.0～2.0 mm球）〔堺化学社製、SC300S-12〕を用いた以外は、実施例38と同様の方法で触媒の充填および反応を行った。分析結果を表13に示す。

【0188】

10

20

30

40

50

## 実施例 44 .

## (触媒の製造)

担体にアルミナ球 (2.0 ~ 4.0 mm 球) [住友化学社製、GO-24] を用いた。担体を 800 で焼成せず、担体 10.0 g に、塩化マンガン 4 水和物 [和光純薬工業社製の「 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 」] 0.78 g を純水 10.6 g に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20 ~ 30 で 15 時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から 400 まで 1.1 時間かけて昇温した後、同温度で 2 時間保持して焼成した。

【0189】

## (脱塩化水素反応)

上記の製造した触媒を用いた以外は、実施例 38 と同様の方法で触媒の充填および反応を行った。分析結果を表 13 に示す。

10

【0190】

## 実施例 45 .

## (触媒の製造)

担体にアルミナ球 (2.0 ~ 4.0 mm 球) [住友化学社製、GO-24] を用いた。その担体 10.0 g に、塩化マンガン 4 水和物 [和光純薬工業社製の「 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 」] 4.28 g を純水 9.8 g に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20 ~ 30 で 15 時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から 400 まで 1.1 時間かけて昇温した後、同温度で 2 時間保持して焼成した。

【0191】

20

## (脱塩化水素反応)

上記の製造した触媒を用い、触媒充填量を 0.2 g (GHSV = 230) とした以外は、実施例 38 と同様の方法で反応を行った。分析結果を表 13 に示す。

【0192】

## 実施例 46 .

## (脱塩化水素反応)

実施例 38 で製造した触媒を用い、触媒充填量を 0.2 g (GHSV = 230) とした以外は、実施例 38 と同様の方法で反応を行った。分析結果を表 13 に示す。

【0193】

## 実施例 47 .

30

## (触媒の製造)

担体にアルミナ球 (2.0 ~ 4.0 mm 球) [住友化学社製、GO-24] を用いた。その担体 10.0 g に、塩化マンガン 4 水和物 [和光純薬工業社製の「 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 」] 0.18 g を純水 7.1 g に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20 ~ 30 で 15 時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から 400 まで 1.1 時間かけて昇温した後、同温度で 2 時間保持して焼成した。

【0194】

## (脱塩化水素反応)

上記の製造した触媒を用い、触媒充填量を 0.2 g (GHSV = 230) とした以外は、実施例 38 と同様の方法で反応を行った。分析結果を表 13 に示す。

40

【0195】

## 実施例 48 .

## (触媒の製造)

担体にアルミナ球 (2.0 ~ 4.0 mm 球) [住友化学社製、GO-24] を用いた。その担体 10.0 g に、塩化マンガン 4 水和物 [和光純薬工業社製の「 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 」] 0.036 g を純水 8.1 g に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20 ~ 30 で 15 時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から 400 まで 1.1 時間かけて昇温した後、同温度で 2 時間保持して焼成した。

【0196】

## (脱塩化水素反応)

50

上記の製造した触媒を用い、触媒充填量を 0.2 g (GHSV = 230) とした以外は、実施例 38 と同様の方法で反応を行った。分析結果を表 13 に示す。

【0197】

実施例 49 .  
(触媒充填)

外径 4 mm の温度計鞘管が設けられた内径 14 mm の石英製の反応管の下部に石英ウールを仕切り剤として充填し、ついでアルミナ球 (2.0 ~ 4.0 mm 球) [住友化学社製、GO-24] 0.2 g を反応管上部より充填した。

【0198】

(脱塩化水素反応)

充填済みの反応器を電気炉で加熱し、反応管入口から窒素ガスを 50 ml / 分の速度で反応管内に供給しながら、反応管を昇温した。

【0199】

そして、1-クロロ-1-プロペン (東京化成社製) をガス吸収ビンに仕込み、0 に冷却した後、該ガス吸収ビンに 50 ml / 分の速度で窒素ガスを供給して、窒素ガスを 1-クロロ-1-プロペンに流通させることにより得られる 1-クロロ-1-プロペンを同伴させた窒素ガスを、昇温時の供給窒素ガスに代えて反応管入口から供給し (1-クロロ-1-プロペン供給速度: 0.041 mol / h、GHSV = 914)、反応圧力 0.1 MPa にて反応を開始した。

【0200】

反応開始後、触媒層の温度を 500 ± 2 に維持し、反応開始から 90 分経過した時点で、反応器出口ガスを 30% KI 水に吸収させ、未吸収ガスについて、TCD 検出器を有するガスクロマトグラフィーにて分析し、各生成物を定量した。一旦サンプリングを終了した後、次いで、10% 苛性ソーダ、四塩化炭素、四塩化炭素に接いだ 3 段トラップにて、ハロゲン化プロパン類を吸収し、1 段目 10% 苛性ソーダは四塩化炭素による抽出液、2 段目、3 段目はそのまま吸収液を FID 検出器を有するガスクロマトグラフィーにて分析し、ハロゲン化プロパン類を定量した。結果を表 14 に示す。

【0201】

ここで、1-クロロ-1-プロペンの転化率 (%) は、以下の式 (VI) を用いて算出した。

$$1\text{-クロロ-1-プロペンの転化率}(\%) = [i / j] \times 100 \quad (\text{VI})$$

i : 1-クロロ-1-プロペンの供給速度 (mol / h)

j : 全生成物の合計生成速度 (mol / h)

【0202】

また、各生成物の選択率 (%) は、以下の式 (VII) を用いて算出した。

$$\text{各生成物の選択率}(\%) = \{ \text{各生成物の生成速度}(\text{mol} / \text{h}) \div \text{全生成物の合計生成速度}(\text{mol} / \text{h}) \} \times 100 \quad (\text{VII})$$

ここで、生成物とは、メチルアセチレン; プロパジエン; プロピレン; 2-クロロ-1-プロペンおよび 3-クロロ-1-プロペンからなるクロロプロペン類; および 1-クロロプロパンおよび 2-クロロプロパンからなるクロロプロパン類をいう。

【0203】

比較例 1 .

(触媒の製造)

担体に活性炭 (顆粒状) [日本エンバイロケミカルズ社製、WH2C] を用いた。担体 30.0 g を、硫酸鉄 7 水和物 [和光純薬工業社製の「FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O」] 22.40 g と純水 500 ml に溶解して調製した水溶液中に投入し、尿素 14.65 g を溶解させ活性炭上に硫酸鉄の加水分解物である水酸化鉄を沈殿担持した。得られた固体を、ろ過、純水洗浄後、乾燥させた。乾燥したものを窒素流通下、室温から 500 まで 1.1 時間かけて昇温した後、同温度で 2 時間保持して焼成し酸化鉄担持活性炭触媒を得た。

【0204】

10

20

30

40

50

(脱塩化水素反応)

上記の製造した触媒を用いた以外は、実施例 38 と同様の方法で触媒の充填および反応を行った。分析結果を表 13 に示す。

【0205】

比較例 2 .

(触媒の製造)

担体に活性炭(顆粒状)〔日本エンバイロケミカルズ社製、WH2C〕を用いた。担体 10.0 g を、塩化鉄 6 水和物〔和光純薬工業社製の「 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 」〕1.08 g と純水 5.22 g に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30 で 15 時間以上風乾した。得られた固体を、窒素流通下、室温から 400 まで 1.1 時間かけて昇温した後、同温度で 2 時間保持して焼成し塩化鉄担持活性炭触媒を得た。

10

【0206】

(脱塩化水素反応)

上記の製造した触媒を用いた以外は、実施例 38 と同様の方法で媒の充填および反応を行った。分析結果を表 13 に示す。

【0207】

比較例 3 .

(触媒の製造)

担体にシリカ球(1.7~4.0 mm 球)〔富士シリシア社製、Q-50〕を用いた。担体 10.0 g に、塩化ニッケル 6 水和物〔和光純薬工業社製の「 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 」〕0.95 g を純水 9.57 g に溶解して調製した水溶液を含浸させ、20~30 で 15 時間以上風乾した。得られた固体を、空気流通下、室温から 400 まで 1.1 時間かけて昇温した後、同温度で 2 時間保持して焼成した。

20

【0208】

(脱塩化水素反応)

上記の製造した触媒を用いた以外は、実施例 38 と同様の方法で触媒の充填および反応を行った。分析結果を表 13 に示す。

【0209】

比較例 4 .

(脱塩化水素反応)

触媒にシリカ球(1.7~4.0 mm 球)〔富士シリシア社製、Q-50〕を用いた以外は、実施例 38 と同様の方法で触媒の充填および反応を行った。分析結果を表 13 に示す。

30

【0210】

比較例 5 .

(触媒の製造)

酸化クロム(アルドリッチ社製、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、ナノパウダー)を油圧式ジャッキでプレスし、粒度を 1~2 mm メッシュに揃えた。

【0211】

(脱塩化水素反応)

上記の製造した触媒を用い、触媒充填量を 0.2 g とした以外は、実施例 38 と同様の方法で反応を行った。分析結果を表 13 に示す。

40

【0212】

比較例 6 .

(触媒の製造)

酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )を油圧式ジャッキでプレスし、粒度を 1~2 mm メッシュに揃えた。

【0213】

(脱塩化水素反応)

上記の製造した触媒を用い、触媒充填量を 0.2 g とした以外は、実施例 38 と同様の

50

方法で反応を行った。分析結果を表 1 3 に示す。

【 0 2 1 4 】

【 表 1 3 】

実施例	触媒	担持濃度 (%)	反応温度 (°C)	1,2DCP 転化率 (%)	選択率 (%)				
					MA	PD	C3'	CP'	CP
実施例38	MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn=2.1%	500	99.5	18.9	5.6	41.6	34.0	0.0
実施例39	MnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Mn=2.1%	500	93.8	8.7	2.5	57.7	31.1	0.0
実施例40	MnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Mn=2.1%	500	99.0	7.7	2.2	30.4	59.6	0.0
実施例41	MnCl <sub>2</sub> /C	Mn=2.1%	500	99.9	2.5	0.5	76.1	20.9	0.0
実施例42	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	500	99.4	20.0	6.4	58.9	14.7	0.0
実施例43	TiO <sub>2</sub>	-	500	88.4	2.6	0.8	44.3	52.3	0.0
実施例44	MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn=2.1%	500	99.6	21.5	6.7	47.0	24.8	0.0
実施例45	MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn=10.0%	500	65.9	2.5	0.7	9.1	87.7	0.0
実施例46	MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn=2.1%	500	62.9	2.5	0.7	11.9	84.9	0.0
実施例47	MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn=0.5%	500	56.6	5.7	1.7	16.2	76.4	0.0
実施例48	MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn=0.1%	500	62.1	5.0	1.5	14.6	78.9	0.0
比較例1	FeO/C	Fe=15%	500	100.0	1.9	0.5	94.2	3.4	0.0
比較例2	FeCl <sub>3</sub> /C	Fe=2.2%	500	99.9	0.3	0.0	96.3	3.4	0.0
比較例3	NiO/SiO <sub>2</sub>	Ni=2.3%	500	96.5	0.2	0.0	92.7	7.1	0.0
比較例4	SiO <sub>2</sub>	-	500	95.9	0.1	0.1	11.7	74.5	13.7
比較例5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	500	47.0	0.0	0.0	0.0	100	0.0
比較例6	Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	500	51.5	0.0	0.0	0.7	99.3	0.0

10

20

30

40

50

【 0 2 1 5 】

表 1 3 中、略号の 1, 2 - D C P は 1, 2 - ジクロロプロパンを、M A はメチルアセチレンを、P D はプロパジエンを、C 3 ' はプロピレンを、C P ' は 1 - クロロ - 1 - プロペン、2 - クロロ - 1 - プロペンおよび 3 - クロロ - 1 - プロペンからなるクロロプロペン類を、C P は 1 - クロロプロパンおよび 2 - クロロプロパンからなるクロロプロパン類を表す。

【 0 2 1 6 】

表 1 3 に示すように、ジクロロプロパンの転化率としては、すべての実施例および比較例で、概ね 9 0 % を越える高い値が得られた。比較例 1 から 3 では、プロピレンの選択率が 9 0 % 以上であるのに対し、メチルアセチレンの選択率は 1 . 9 % 以下、プロパジエンの選択率は 0 . 5 % 以下であった。また、比較例 4 ではクロロプロペン類の選択率が高く

、メチルアセチレンとプロパジエンの選択率は0.1%であった。これに対し、実施例38から48は、メチルアセチレンの選択率は2.0%以上、プロパジエンの選択率は0.5%以上であり、比較例に比し高い選択率が得られた。特に、触媒に $MnO_2$ を用いアルミナに担持させた実施例38および実施例44並びにアルミナを触媒に用いた実施例42では、メチルアセチレンの選択率が約20%、プロパジエンの選択率が約6%となり、比較例1の従来の酸化鉄担持活性炭触媒に比し非常に高い選択率が得られた。

## 【0217】

また、6族金属の酸化物 $Cr_2O_3$ や5族金属の酸化物 $Nb_2O_5$ を触媒に用いた場合には、メチルアセチレンやプロパジエンは検出されなかった。

## 【0218】

10

## 【表14】

20

30

40

実施例	触媒	担持濃度 (%)	反応温度 (°C)	1CP' 転化率 (%)	選択率 (%)				
					MA	PD	C3'	CP'	CP
実施例49	$Al_2O_3$	-	500	7.5	19.3	5.3	4.4	71.0	0.0

## 【0219】

表14中、略号の1CP'は1-クロロ-1-プロペンを、MAはメチルアセチレンを、PDはプロパジエンを、C3'はプロピレンを、CP'は2-クロロ-1-プロペンお

50

よび 3 - クロロ - 1 - プロペンからなるクロロプロペン類を、CP は 1 - クロロプロパンおよび 2 - クロロプロパンからなるクロロプロパン類を表す。

【0220】

表 14 に示すように、原料に 1 - クロロ - 1 - プロペン、触媒にアルミナのみを用いた場合に、メチルアセチレンとプロパジエンが生成し、特にメチルアセチレンについては 19.3% という高い選択率が得られた。

【0221】

以上の通り、本発明によれば、ハロゲン化工程により、プロパンおよび/またはプロピレンからハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンを高収率で製造することができる。また、脱ハロゲン化水素工程では、ハロゲン化プロパンおよび/またはハロゲン化プロペンからメチルアセチレンおよびプロパジエンを高収率で製造することができる。

10

【産業上の利用可能性】

【0222】

本発明は、プロパンおよび/またはプロピレンから、メチルアセチレンおよびプロパジエンを高収率で製造できるので、メチルアセチレンおよびプロパジエンの工業的な製造方法として有用である。

【符号の説明】

【0223】

1 プロパンおよび/またはプロピレンを含むガス、2 ハロゲン化水素を含むガス、3 酸素を含むガス、4 オキシハロゲン化反応装置、5 第1精製装置、6 脱ハロゲン化水素反応装置、7 第2精製装置、8 ハロゲン化水素放散装置、9 水添反応装置、10 オキシハロゲン化反応装置からの反応ガス、11 ハロゲン化プロパン類およびハロゲン化プロペン類を主成分とするガス、12 脱ハロゲン化水素反応装置からの反応ガス、13 メチルアセチレンおよびプロパジエンを主成分とするガス、14 重質分、15 軽沸分、16 モノハロゲン化プロピンおよびジハロゲン化プロペンを主成分とするガス、17 未反応ハロゲン化水素水、18 水、19 ハロゲン化水素、20 プロパンおよび/またはプロピレン並びにハロゲン化水素を主成分とするガス、21 軽沸分残部、22 水素、23 モノハロゲン化プロペンおよびジハロゲン化プロパンを主成分とするガス、31 プロパンおよび/またはプロピレンを含むガス、32 塩素分子を含むガス、34 ハロゲン化反応装置、35 第1精製装置、36 脱ハロゲン化水素反応装置、37 第2精製装置、38 ハロゲン化水素吸収放散装置、39 塩化水素酸化装置、40 塩素精製装置、41 ハロゲン化反応装置からの反応ガス、42 クロロプロパン類およびクロロプロペン類を主成分とするガス、43 脱ハロゲン化水素反応装置からの反応ガス、44 メチルアセチレンおよびプロパジエンを主成分とするガス、45 重質分、46 塩化水素を主成分とするガス、47 塩化水素、48 塩素、49 精製された塩素、50 未反応酸素、51 酸素、52 モノクロロプロペンおよびジクロロプロパンを主成分とするガス、53 第1精製装置から回収した塩酸水、54 軽沸分、55 水、56 塩酸水。

20

30



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC13 AC30 BA02 BA04 BA05 BA06 BA09 BA10 BA16  
BA19 BA23 BA30 BA37 BA55 BD70 BE01 BE30 BE53  
4H039 CA29 CA30 CA50 CD10 CF10 CG20