

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5230422号
(P5230422)

(45) 発行日 平成25年7月10日(2013.7.10)

(24) 登録日 平成25年3月29日(2013.3.29)

(51) Int.Cl.	F 1
BO 1 J 23/46 (2006.01)	BO 1 J 23/46 3 O 1 M
BO 1 J 37/08 (2006.01)	BO 1 J 37/08
CO 1 B 7/04 (2006.01)	CO 1 B 7/04 A

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-527462 (P2008-527462)
(86) (22) 出願日	平成18年8月22日 (2006.8.22)
(65) 公表番号	特表2009-505817 (P2009-505817A)
(43) 公表日	平成21年2月12日 (2009.2.12)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/065559
(87) 国際公開番号	W02007/023162
(87) 国際公開日	平成19年3月1日 (2007.3.1)
審査請求日	平成21年8月12日 (2009.8.12)
(31) 優先権主張番号	102005040286.0
(32) 優先日	平成17年8月25日 (2005.8.25)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(73) 特許権者	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y
(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者	シューベルト, オルガ ドイツ、6 7 0 6 3、ルートヴィヒスハ ーフエン、アルヴィン-ミタッショ-プラ ツ、1 1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】機械的に安定な α -酸化アルミニウムに基く触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担体材料の少なくとも 90 質量 % が酸化アルミニウムからなる担体上に 1 種以上の活性金属を含み、平均粒子サイズが 10 ~ 200 μm の粉状で機械的安定性が高いガス相反応用の流動床触媒上において、塩化水素を、酸素により、触媒作用で酸化して塩素を得る方法であって、

前記担体中の前記酸化アルミニウムが、担体中の酸化アルミニウムの合計量に対して少なくとも 90 質量 % の - 酸化アルミニウムからなり、該 - 酸化アルミニウムが、 - 酸化アルミニウムを 1000 を超える温度に加熱することにより製造されていることを特徴とする方法。

【請求項 2】

活性金属又は複数種類の活性金属が、元素周期表の第 7 ~ 11 族の元素の中から選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

活性金属がルテニウム、銅及び / 又は金であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

各場合において、触媒の合計質量に対して、

a) 0 . 0 0 1 ~ 1 0 質量 % の、ルテニウム、銅及び / 又は金、

b) 0 ~ 5 質量 % の、1 種以上のアルカリ土類金属、

c) 0～5質量%の、1種以上のアルカリ金属、
 d) 0～10質量%の、1種以上の希土類金属、
 e) 0～10質量%の、パラジウム、白金、オスミウム、イリジウム、銀及びレニウムからなる群から選ばれる1種以上の別の金属、
 を含むことを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の方法。

【請求項5】

活性金属がルテニウムであることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の方法。

【請求項6】

触媒作用による酸化が、350を超える反応温度で行われることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、担体としての-酸化アルミニウムを基礎とした、機械的に安定な触媒に関する。本発明は、更に、酸素を使用して、塩化水素を触媒作用下に酸化して塩素を得るためのこのような触媒、及び上記触媒を使用して、触媒作用により塩化水素を酸化する方法にも関する。

【背景技術】

【0002】 20

1868年にDeaconによって発達した、塩化水素の触媒酸化のための方法では、塩化水素は、酸素を使用して発熱平衡反応において酸化され、塩素が得られる。塩化水素の塩素への転化は、塩素の製造を、クロロアルカリ電気分解による水酸化ナトリウムの製造から切り離して行うことを可能にする。塩素の世界的な需要は、水酸化ナトリウムの需要よりも大きく成長しているので、このような切り離しは興味深いものである。これに加え、塩化水素は、例えば、ホスゲン化反応、例えばイソシアネート製造におけるホスゲン化反応における副生成物として大量に得られる。

【0003】

特許文献1(EP-A 0 7 4 3 2 7 7)には、塩化水素の触媒作用により酸化により塩素を製造する方法が開示されており、この方法では、ルテニウムを含む担持された触媒が使用されている。ここで、ルテニウムは、ルテニウムクロリド、ルテニウムオキシクロリド、クロロルテネート錯体、ルテニウムヒドロキシド、ルテニウム-アミン錯体の状態で担体に施され、又は更なるルテニウム錯体の状態で担体に施される。触媒は、更なる金属として、パラジウム、銅、クロム、バナジウム、マンガン、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属を含む。 30

【0004】

特許文献2(GB 1 0 4 6 3 1 3)によれば、塩化水素の触媒作用による酸化のための方法に、触媒として、酸化アルミニウム上のルテニウム(II)クロリドが使用されている。

【0005】 40

【特許文献1】EP-A 0 7 4 3 2 7 7

【特許文献2】GB 1 0 4 6 3 1 3

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

酸化アルミニウム担体として、通常、-酸化アルミニウムが使用される。

【0007】

-酸化アルミニウムを基礎とした公知の方法の不利な点は、触媒の機械的強度が低いことにある。反応器内で触媒を使用する間、機械的強度は更に低下する。触媒の機械的強度が低いと、反応器内で大きな摩耗(摩擦)が発生する。摩耗と微細ダストの発生は、流 50

動床法におけるサイクロン、及びフィルター又はフィルターチャンバーの過負荷を引き起こし得るものである。

【0008】

本発明の目的は、酸化アルミニウム担体の機械的強度を改良することにある。本発明の他の目的は、ガス相反応（気相反応）のための、特に塩化水素の触媒作用による酸化のための、機械的強度が増した触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

この目的は、担体材料として酸化アルミニウムを含む担体上に1種以上の活性金属を含む、機械的安定性が高いガス相反応用の触媒であって、上記担体の上記酸化アルミニウムが、実質的に - 酸化アルミニウムから成ることを特徴とする触媒によって達成される。
10

【0010】

驚くべきことに、例えば、塩化水素の塩素へのガス相酸化における比較的低い温度（380 ~ 400）であっても、 - 酸化アルミニウムを含む担体中で、 - 酸化アルミニウムから - 酸化アルミニウムへの相遷移が起こることが見出された。このように得られた結晶性 - 酸化アルミニウムの領域は、成形された触媒体の強度を大きく低減させるものであり、このことは、使用する触媒の摩耗値を大きく増大させることに繋がる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明に従い使用される担体は、別の担体材料との混合中に - 酸化アルミニウムを含むことができる。適切な別の担体材料は、例えば、グラファイト、二酸化シリコン、二酸化チタン、及び二酸化ジルコニウム、好ましくは二酸化チタン及び二酸化ジルコニウムであり、その量は、例えば50質量%以下である。担体は、実質的に酸化アルミニウムからなることが好ましく、例えば、90質量%以上が酸化アルミニウムから成ることが好ましく、そして、担体は、酸化アルミニウムを少なくとも96質量%含むことが特に好ましい。担体中の酸化アルミニウムは、実質的に - アルミニウムからなり、そして、担体中の酸化アルミニウムの合計量に対して、例えば、少なくとも90質量%が実質的に - 酸化アルミニウムからなることが好ましく、少なくとも98質量%が、実質的に - 酸化アルミニウムからなることが特に好ましい。担体の相組成は、XRD（X-線回折）によって測定可能である。
20
30

【0012】

通常、本発明の触媒は、ガス相反応（気相反応）を、200 を超える温度、好ましくは320 を超える温度、特に好ましくは350 を超える温度で行うために使用される。しかしながら、通常、反応温度は、600 以下であり、500 以下であることが好ましい。

【0013】

活性金属として、本発明の触媒は、如何なる活性金属を含むことができ、及び促進剤として別の金属も含むことができる。これらは、通常、触媒の質量に対して10質量%以下の量で触媒中に含まれる。

【0014】

本発明の触媒が、塩化水素の触媒作用による酸化（Deacon process）に使用される場合、活性金属は、元素周期表の第7 ~ 11族の元素から選ばれる。
40

【0015】

特に好ましい活性金属はルテニウム、銅及び / 又は金である。

【0016】

担持された銅又はルテニウム触媒は、例えば、担体材料を $CuCl_2$ 又は $RuCl_3$ 及び所望によりドーピングのための促進剤（促進剤は塩化物の状態が好ましい。）の水溶液で含浸させることにより得ることができる。触媒の成形は、担任体の含浸の後に行うことができるが、含浸の前に行うことが好ましい。

【0017】

10

20

30

40

50

本発明に従う金含有触媒は、金化合物溶解性の水溶液の状態で施し、そして次に乾燥、又は乾燥とか焼を行うことにより得ることができる。金は、 $AuCl_3$ 又は $HgCl_4$ の水溶液として担体に施すことが好ましい。

【0018】

塩化水素の触媒作用による酸化のための、本発明のルテニウム-、銅-、及び/又は金含有触媒は、追加的に1種以上の他の貴金属の化合物を含むことが可能であり、この貴金属は、パラジウム、白金、オスミウム、イリジウム、銀及びレニウムから選ばれる。この触媒は、1種以上の更なる金属をドープすることが可能である。ドーピング(添加)のための適切な促進剤は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、及びセシウム等のアルカリ金属、好ましくはリチウム、ナトリウム、及びカリウム、特に好ましくはカリウム、であり、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム等のアルカリ土類金属、好ましくはマグネシウム及びカルシウム、特に好ましくはマグネシウムであり、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、及びネオジム等の希土類金属、好ましくはスカンジウム、イットリウム、ランタン、及びセリウム、特に好ましくはランタン及びセリウムであり、又はこれらの混合物、又、チタン、マンガン、モリブデン及び錫である。10

【0019】

塩化水素の酸化のための、本発明に従う好ましい触媒は、
 a) 0.001~10質量%、好ましくは1~3質量%のルテニウム、銅及び/又は金、20
 b) 0~5質量%、好ましくは0~3質量%の1種以上のアルカリ土類金属、
 c) 0~5質量%、好ましくは0~3質量%の1種以上のアルカリ金属、
 d) 0~10質量%、好ましくは0~3質量%の1種以上の希土類金属、
 e) 0~10質量%、好ましくは0~1質量%の1種以上の更なる金属であって、パラジウム、白金、オスミウム、イリジウム、銀及びレニウムからなる群から選ばれるもの、

(但し、各場合において、百分率は触媒の合計質量に対してのものである)を含む。金属は、通常、担体上に酸化物の状態で存在しているが、表示した質量は、金属の質量に対してのものである。

【0020】

活性金属としてルテニウムが特に好ましく、そして、触媒の合計質量に対して、0.01~10質量%の量で含まれる。特定の実施の形態では、本発明の触媒は、約1~3質量%、例えば約1.6質量%のルテニウムを、担体としての-酸化アルミニウム上に含み(ルテニウムは RuO_2 として存在する)、そして更なる活性金属と促進金属を含まない。30

【0021】

本発明の触媒は、担体材料を、金属の塩の水溶液で含浸させることにより得られる。金とは異なる金属は、通常、その塩化物(クロリド)、オキシクロリド、又は酸化物の水溶液として担体に施される。触媒の成形は、担体材料の含浸の後に、又は好ましくは前に行うことができる。本発明の触媒は、平均粒子サイズが10~200 μm の粉の状態で、流動床触媒としても使用される。固定床触媒として、これらは通常、成形触媒体の状態で使用される。40

【0022】

成形体又は粉は、次に100~400、好ましくは100~300の温度で、例えば、窒素、アルゴン、又は空気雰囲気で乾燥することができ、そして適切であれば「か焼」することができる。成形体又は粉は、最初に100~150の温度で乾燥させ、そして次に200~400でか焼することが好ましい。か焼の間、クロリドから、酸化物、例えば、 RuO_2 又は CuO が形成される。

【0023】

本発明は、触媒を製造する方法も提供し、この方法では、担体としての-酸化アルミニウムを1種以上の金属塩溶液(この金属塩溶液は、活性金属又は複数種類の活性金属、及び適切であれば1種以上の促進金属を含む。)で含浸させ、そして含浸させた担体を乾50

燥及びか焼させることによって触媒が製造される。成形触媒粒子への成形は、含浸の前又は後に行うことができる。本発明の触媒は、粉の状態で使用することができる。

【0024】

適切な成形触媒体は、すべての形状を含むが、ペレット、リング、シリンダー、スター、ワゴン車輪、又は球状が好ましく、リング、シリンダー又はスター押出成形物が特に好みしい。金属塩が沈殿する前の - 酸化アルミニウムの比表面積は、通常、 $0.1 \sim 1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である。

【0025】

- 酸化アルミニウムは、 - 酸化アルミニウムを 1000 を超える温度にまで加熱することにより製造可能であり；この方法で製造されることが好みしい。通常、これは 2 ~ 24 時間、か焼される。10

【0026】

本発明は、酸素を使用して塩化水素を、本発明の触媒を使用した触媒作用により酸化し、塩素を得るための方法も提供する。

【0027】

この目的のために、塩化水素の流れと酸素含有流が酸化領域に供給され、そして、触媒の存在下に塩化水素が部分的に酸化されて塩素が生成され、これにより塩素、未反応酸素、未反応塩化水素、及び水蒸気を含んだ生成ガス流が得られる。イソシアネートの製造用の設備から発生可能な塩化水素蒸気は、ホスゲン及び一酸化炭素等の不純物を含むことができる。20

【0028】

反応温度は、通常、 $150 \sim 500$ であり、そして反応圧力は通常、 $1 \sim 2.5$ バール、例えば 4 バールである。反応温度は、 > 300 が好みしく、 $350 \sim 400$ が特に好みしい。更に、酸素を化学量論以上の量で使用することが有利である。例えば、 1.5 倍 ~ 4 倍の過剰の酸素が通常である。選択性が損なわれる懸念がないので、比較的高い圧力及び従って、大気圧下よりも長い滞留時間で反応を行うことが経済的に有利である。

【0029】

本発明に従う触媒作用により、塩化水素の酸化が行われる通常の反応装置は、固定床又は流動床反応器である。塩化水素の酸化は 1 以上の工程で行うことができる。

【0030】

触媒床又は流動化触媒床は、本発明の触媒に加え、更なる適切な触媒又は追加的な不活性材料を含むことができる。30

【0031】

塩化水素の触媒酸化は、断熱的(adiabatically)又は好みしくは、等温的に又は略等温的に、非連續的(バッチ式)に、又は好みしくは連続的に、移動床、又は固定床法として、好みしくは固定床法として、特に好みしくはシェル - アンド - チューブ反応器内で、 $200 \sim 500$ の温度、好みしくは $300 \sim 400$ の温度で、及び $1 \sim 2.5$ バール、好みしくは $1 \sim 5$ バールの圧力で行うことができる。

【0032】

等温、又は略等温の操作(運転)では、複数の反応器、例えば $2 \sim 10$ 個の反応器、好みしくは $2 \sim 6$ 個の反応器、特に好みしくは $2 \sim 5$ 個の反応器、特に 2 又は 3 個の反応器を、直列状に連結して、追加的な中間的冷却を備えた状態で使用することができる。酸素は、塩化水素と一緒に、全てを第 1 の反応器の上流で加えて良く、又種々の反応器に亘って分散しても良い。個々の反応器の、この一連の(直列的な)配置は、1 つの装置に結合することもできる。固定床法の 1 実施の形態では、構造化した床(この構造化した床では、触媒活性が流れの方向に増加する)が使用される。触媒床のこのような構造は、触媒担体の活性組成物での異なる含浸により達成可能であり、又、触媒床を不活性物質で異なって希釈することによって達成される。使用可能な不活性物質は、例えば、リング、シリンダー、又は球状物で、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、又はこれらの混合物、酸化アルミニウム、ステアタイト、セラミック、ガラス、グラファイト、又はステンレススチ4050

ールを含むものである。不活性物質は、成形された触媒体と同様の外部寸法を有していることが好ましい。

【0033】

シングルパス（一回の通過）での塩化水素の転換は、15～90%に制限され、この転換は、40～85%に制限されることが好ましい。未反応塩化水素は、分離の後、部分的又は全てが塩化水素の触媒作用による酸化に再循環することできる。反応器入口での塩化水素の酸素に対する体積割合は、通常、1：1～20：1であり、1.5：1～8：1が好ましく、1.5：1～5：1が特に好ましい。

【0034】

生成した塩素は、次に塩化水素の触媒作用による酸化で得られた生成ガス流から、通常の方法で分離することができる。この分離は、通常、複数の工程（段階）、すなわち、分離及び適切であれば、塩化水素の触媒作用による酸化からの生成ガス流からの未反応塩化水素の再循環、塩素と酸素とから実質的になる結果として生じる残留ガスの乾燥、及び乾燥した流れからの塩素の分離を含む。10

【実施例】

【0035】

以下に実施例を使用して本発明を説明する。

【0036】

実施例

Montecatini法による摩耗の測定と微粉の割合の測定

摩耗試験は、機械的応力（この機械的応力は、流動化したガス／固体床において、流動化した材料（例えば、触媒）が受けることになるものである。）をシミュレートするもので、そして、摩耗試験により、強さ（安定度）の特性を示すことになる、摩耗値（AT）及び微粉の割合（PF）の結果が与えられる。20

【0037】

摩耗装置は、ガラスチューブに、ガス及び固体に対してタイトな状態（漏れない状態）で結合されたノズルプレート（ノズル径 = 0.5 mm）を含んでいる。円錐状に広がるスチールが、同様にガス及び固体に対してタイトな状態で、ガラスチューブの上に連結されている。この装置は、4バールの圧縮空気供給源に連結されている。減圧バルブは、装置の上流の圧力を2バール（絶対圧）にまで低減させる。30

【0038】

60.0 g の触媒が、装置内に導入される。実験を行うための圧縮空気の量は、350 l / h である。装置そのものは、大気条件（1バール、20°C）下で操作された。ノズルにおいてガス速度が速いために、粒子は摩耗を受けるか、又は粒子／粒子衝突及び粒子／壁衝突により碎ける。排出された固体は、チューブベンドを介してフィルターペーパーシンブル（孔径：10～15 μm）へと移動し、そして精製されたガス流は、実験室の排出空気システムに流れる。30

【0039】

沈殿（析出）した固体は、1時間後（微粉PFの割合と定義される）及び5時間後（摩耗ATと定義される）に計量される。40

【0040】

実施例1：

Sasolからの微粉 - 酸化アルミニウム担体（Puralex（登録商標）SCC a 30 / 170）を、最初に、- Al₂O₃に転換した。担体は、平均粒子径が約50 μmの粉からなっていた。この目的のために、2000 g の Puralex（登録商標）SCC a 30 / 170 を 1200～1300 °C で約5時間加熱した。得られた 1500 g の担体を、RuCl₃水和物の水溶液（480 g の水中、41.8 質量% の Ru に対応する 55.56 g の RuCl₃水和物）で含浸させた。担体の水吸収量は、0.38 ml/g であった。浸漬の後、水吸収量を 90% までとし、そして、含浸した担体を 120 °C で 6 時間乾燥させ、そして次に 350 °C で 2 時間か焼した。このようにして製造された触媒は50

- Al₂O₃上に2%のRuO₂を含んでいた。触媒の最も重要な特性を表1に要約して示す。

【0041】

比較例C1：

- 酸化アルミニウム担体Puralox（登録商標）SCCa30/170を、触媒を製造するために、事前に加熱処理することなく直接的に使用した。約1434gの担体を、RuCl₃水和物の水溶液（1045gの水中、36.5質量%のRuに対応する、54.1gのRuCl₃水和物）で含浸させた。担体の水吸収量は、0.81ml/gであった。浸漬の後、水吸収量を90%までとし、そして、含浸した担体を120℃で6時間乾燥させ、そして次に350℃で2時間か焼した。このようにして製造された触媒は、

- Al₂O₃上に2%のRuO₂を含んでいた。触媒の最も重要な特性を表1に要約して示す。

【0042】

【表1】

表1:

実施例	RuO ₂ 含有量 [質量%]	BET 表面積 [m ² /g]	機械的手段 による摩耗 [g/60 g]	機械的手段 による 微粉の割合 [g/60 g]	XRDにより 測定した 相組成
1	1.98	4	3.6	1.4	アルファ-Al ₂ O ₃
C1	2.10	163	8.4	2.8	ガンマ-Al ₂ O ₃

【0043】

実施例2及び比較例2

実施例1及び比較例C1からの触媒を使用して、Deacon反応器を流動床モードで操作（運転）した。Deacon反応器は、直径が4cm及び長さが1mのチューブからなり、そして、600gの触媒を含んでいた。380~400℃で、そして4バールの反応器圧力で、200標準1/hのHCl及び100標準1/hのO₂が、反応器に供給され；HClの転換は、60~80%であった。反応器を1000時間運転した後、触媒を除去した。使用済触媒の触媒特性を表2に要約して示す。

【0044】

【表2】

表2:

実施例	RuO ₂ 含有量 [質量%]	BET 表面積 [m ² /g]	機械的手段 による摩耗 [g/60 g]	機械的手段 による 微粉の割合 [g/60 g]	XRDにより 測定した 相組成
1	2.0	2.8	3.8	1.2	アルファ-Al ₂ O ₃
C1	1.9	120	20.5	16	ガンマ-Al ₂ O ₃ + アルファ-Al ₂ O ₃

【0045】

10

20

30

40

50

微粉の割合及び摩耗の値から明確なように、対応する触媒（この触媒は、担体としての - 酸化アルミニウム上のものである）と比較して、本発明に従う触媒は、機械的安定性が大きく向上している。このことは、新たに製造された触媒であっても該当することであったが、特に使用済触媒の場合に該当した。

フロントページの続き

- (72)発明者 ゼズィング , マルティン
　　ドイツ、6 7 1 6 5、ヴァルトゼー、オストプロイセンシュトラーセ、7
- (72)発明者 ザイデマン , ロタル
　　ドイツ、6 8 1 6 9、マンハイム、ガルテンフェルトシュトラーセ、1 0
- (72)発明者 カルヒエス , マルティン
　　ドイツ、6 7 4 3 4、ノイシュタット、エルフェンシュタインシュトラーセ、1 2
- (72)発明者 グラスラー , トーマス
　　ドイツ、6 7 1 1 7、リムブルガーホーフ、ランダウア、シュトラーセ、8
- (72)発明者 ゾーン , マルティン
　　ドイツ、3 5 1 0 2、ローラ、ハインブーホシュトラーセ、1 1

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開平10 - 338502 (JP, A)
特開平11 - 292805 (JP, A)
特開2000 - 281314 (JP, A)
特開2004 - 181408 (JP, A)
特開2000 - 272907 (JP, A)
特開2005 - 179104 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 1 B 7 / 0 4