

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第6994458号
(P6994458)

(45)発行日 令和4年2月4日(2022.2.4)

(24)登録日 令和3年12月15日(2021.12.15)

(51)国際特許分類	F I
C 0 7 C 209/36 (2006.01)	C 0 7 C 209/36
C 0 7 C 211/52 (2006.01)	C 0 7 C 211/52
C 0 7 C 65/21 (2006.01)	C 0 7 C 65/21 A
C 0 7 C 51/367(2006.01)	C 0 7 C 51/367
B 0 1 J 23/42 (2006.01)	B 0 1 J 23/42 Z
請求項の数 12 (全39頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2018-516837(P2018-516837)	(73)特許権者	501231613 モンサント テクノロジー エルエルシー アメリカ合衆国 6 3 1 6 7 ミズーリ州セ ントルイス、ノース・リンドバーグ・ブ ールバード 8 0 0 番、メール・ゾーン・ イー 1 エヌエイ
(86)(22)出願日	平成28年9月30日(2016.9.30)	(74)代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(65)公表番号	特表2018-531247(P2018-531247 A)	(74)代理人	100119253 弁理士 金山 賢教
(43)公表日	平成30年10月25日(2018.10.25)	(74)代理人	100124855 弁理士 坪倉 道明
(86)国際出願番号	PCT/US2016/054659	(74)代理人	100129713 弁理士 重森 一輝
(87)国際公開番号	WO2017/059192	(74)代理人	100137213
(87)国際公開日	平成29年4月6日(2017.4.6)		
審査請求日	令和1年9月24日(2019.9.24)		
(31)優先権主張番号	62/236,010		
(32)優先日	平成27年10月1日(2015.10.1)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 ハロニトロ芳香族の接触水素化のためのプロセス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2, 5 - ジクロロアニリンを生成するためのプロセスであって：
水素と、2, 5 - ジクロロニトロベンゼン、酸を含む溶媒を含む供給混合物とを、水素化ゾーンに供給することと；
前記2, 5 - ジクロロニトロベンゼンを、炭素支持体上に白金を含む不均一系水素化触媒の存在下で水素と反応させて、2, 5 - ジクロロアニリンを含む反応生成物を生成することと
を含み、
前記水素化触媒が、その表面に白金を有する炭素支持体を500 ~ 1000 の温度に加熱することによって調製された、焼成された水素化触媒である、前記プロセス。

【請求項 2】

2, 5 - ジクロロアニリンを生成するためのプロセスであって：
水素と、2, 5 - ジクロロニトロベンゼンを含む供給混合物とを、水素化ゾーンに供給することと；
前記2, 5 - ジクロロニトロベンゼンを、炭素支持体上に白金を含む不均一系水素化触媒の存在下で水素と反応させて、2, 5 - ジクロロアニリンを含む反応生成物を生成することと
を含み、前記水素化触媒が、その表面に白金を有する炭素支持体を500 ~ 1000 の温度に加熱することによって調製された、焼成された水素化触媒であり、

ここで、表面に白金を有する焼成された炭素支持体は、未還元白金を含み、還元剤を使用せずに炭素支持体上に白金を堆積させることによって調製される、前記プロセス。

【請求項 3】

前記焼成された水素化触媒が、前記の表面に白金を有する炭素支持体を 700 ~ 950 の温度に加熱することによって調製される、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記水素化触媒が、前記炭素支持体の表面に、最大寸法で 10 nm までのサイズの白金金属粒子を含み、前記白金金属粒子の少なくとも 25% (数基準) が、最大寸法で 2 nm ~ 10 nm であり、及び / 又は、前記白金金属粒子が 2.5 から 8 nm の平均粒径を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

10

【請求項 5】

前記水素化触媒が、合計触媒重量の 5 重量% 以下である白金ローディングを有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記水素化触媒が、金属触媒改質剤を本質的に不含である、または不含である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記炭素支持体が、 $500 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ である合計ラングミュア比表面積、 $750 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるラングミュアマイクロポア表面積、0.5 nm ~ 5 nm の範囲である平均ポア直径、及び / 又は少なくとも $0.3 \text{ ml} / \text{g}$ のポア体積を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

20

【請求項 8】

前記水素化触媒の前記炭素支持体が、活性炭を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、クエン酸、及びこれらの混合物からなる群から選択される有機酸を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記水素化反応が、20 ~ 100 である温度で行われる、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のプロセス。

30

【請求項 11】

前記供給混合物が、脱ハロゲン化抑制剤として機能する添加剤を不含であるまたは本質的に不含であり、及び / 又は、マグネシウムの水酸化物または酸化物、脂環式アミン、及び酸性リン化合物を不含であるまたは本質的に不含である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 12】

3, 6 - ジクロロ - 2 - メトキシ安息香酸またはその塩もしくはエステルを調製するためのプロセスであって：

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項により 2, 5 - ジクロロアニリンを生成することと；

2, 5 - ジクロロアニリンをジアゾ化して 2, 5 - ジクロロベンゼンジアゾニウムを付与することと；

40

2, 5 - ジクロロベンゼンジアゾニウムを加水分解して 2, 5 - ジクロロフェノールを形成することと；

2, 5 - ジクロロフェノールをカルボキシル化して 2 - ヒドロキシ - 3, 6 - ジクロロ安息香酸を形成することと；

2 - ヒドロキシ - 3, 6 - ジクロロ安息香酸をメチル化して、3, 6 - ジクロロ - 2 - メトキシ安息香酸塩及び / またはそのエステルを含むメチル化反応生成物を形成することと；

前記メチル化反応生成物を任意選択的に鹼化して 3, 6 - ジクロロ - 2 - メトキシ安息香酸を形成することと

を含む前記プロセス。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハロニトロ芳香族の接触水素化のためのプロセスに概して関する。特に、本発明は、白金含有触媒による、2,5-ジクロロ(dichloro)ニトロベンゼンなどのハロニトロ芳香族の2,5-ジクロロアニリンへの接触水素化のためのプロセスを含む。本発明はまた、3,6-ジクロロ-2-メトキシ安息香酸(ジカンバ)を生成するためのプロセスにも関する。

【背景技術】

【0002】

ハロニトロ芳香族化合物として、種々のモノ-及びジ-ハロ置換ニトロ芳香族が挙げられる。具体例として、とりわけ、クロロニトロ芳香族化合物、例えば2-,3-,及び4-クロロニトロベンゼン;2,4-ジクロロ(dichloro)ニトロベンゼン;2,5-ジクロロ(dichloro)ニトロベンゼン;3,4-ジクロロニトロベンゼンが挙げられる。ハロニトロ芳香族の接触水素化は、かなりの工業的重要性を有する反応である。なぜなら、得られるハロアミノ芳香族化合物(例えば、ハロアニリン)は、ある特定の農薬、医薬及びポリマーの生成における中間体として有用であるからである。例えば、2,5-ジクロロアニリンは、農業雑草を含めた様々な望ましくない植生を制御するのに有用である高度に有効かつ商業的に重要な除草剤である3,6-ジクロロ-2-メトキシ安息香酸(その一般名称ジカンバによっても知られている)の生成における中間体として有用であり得る。ジカンバを調製する従来の経済的な方法は、そのため、かなりの工業的重要性を有する。

【0003】

ハロニトロ芳香族の接触水素化のための種々のプロセスは、米国特許第3,073,865号;同第3,145,231号;同第3,291,832号;同第4,020,107号;同第4,760,187号;及びKosak,「Hydrogenation of Haloaromatic Nitro Compounds」、Catalysis in Organic Synthesis, Academic Press, London, 1980, 107-117などの参照文献に記載されている。水素化プロセスの際に典型的に遭遇される1つの問題は、ハロアミノ芳香族生成物の脱ハロゲン化を通しての所望のハロアミノ芳香族生成物への選択性の損失である。この問題を解決するための試みは、触媒改質剤または添加剤を反応媒体に導入して脱ハロゲン化反応を抑制することに焦点を当てている。例えば、米国特許第3,073,865号は、脱ハロゲン化抑制剤として反応媒体にマグネシウムの水酸化物または酸化物を添加することを記載している。米国特許第3,145,231号は、脱ハロゲン化抑制剤としてピペラジン及びモルホリンのような脂環式アミンを使用することを開示している。米国特許第4,020,107号は、酸性リン化合物を導入して脱ハロゲン化反応を抑制している。米国特許第4,760,187号は、脱ハロゲン化も低減する、クロロニトロベンゼンをクロロアニリンにハロゲン化するためのルテニウム-白金触媒を使用している。また、Kosakは、スルフィド化白金触媒の使用が、脱ハロゲン化を最小化するためのより有効な手法の1つであることを教示している。

【0004】

これらのプロセスは、ハロニトロ芳香族化合物の脱ハロゲン化を最小にするのに有効な戦略である場合があるが、これらのプロセスは、反応媒体または触媒材料にさらなる成分を導入している。ハロニトロ芳香族を水素化する工程を含む多工程プロセスにおいて、反応混合物にさらなる成分を導入することは、下流のプロセス及び反応に影響する可能性があり、プロセスコストを増加させるさらなる分離操作を必要とする場合がある。また、触媒改質剤を導入することが、プロセスコストを増加させ、また、結果として、望ましくない金属汚染物質の存在、または他の望ましくない反応生成物の生成をもたらす場合がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

したがって、外部添加剤及び触媒改質剤の導入を最小にするが、さらに、ハロアミノ芳香族生成物に対する高い選択性を付与し、また、脱ハロゲン化を通しての選択性損失を制限する、ハロニトロ芳香族化合物の接触水素化のためのプロセスが依然として必要とされている。

【 発明の概要 】

【 0 0 0 6 】

本発明は、ハロニトロ芳香族のハロアミノ芳香族への接触水素化のためのプロセスを概して対象とする。例えば、本発明は、白金含有触媒の存在下での、2,5-ジクロロ(dichloro)ニトロベンゼンなどのハロニトロ芳香族の2,5-ジクロロアニリンへの接触水素化のためのプロセスを含む。本発明はまた、本発明によって生成された2,5-ジクロロアニリンを使用して3,6-ジクロロ-2-メトキシ安息香酸(ジカンバ)を生成するためのプロセスも含む。

10

【 0 0 0 7 】

本発明の態様は、ハロアミノ芳香族の生成について改良された選択性を有する触媒を使用した、ハロニトロ芳香族化合物の水素化のためのプロセスを対象とする。特に、本発明の種々のプロセスは、脱塩素への選択性の損失の低減を提供する(すなわち、脱ハロゲン化を抑制する)。ハロアミノ芳香族について改良された選択性を有する本発明によるプロセスは、プロセス経済を有意に改良する。

【 0 0 0 8 】

本発明のさらなる態様は、ハロアミノ芳香族生成物について高い選択性を維持しながら、水素化反応媒体及び触媒への外部添加剤の添加を最小にするまたは排除するプロセスを対象とする。有利なことに、外部添加剤を最小にするまたは排除することで、これらの添加剤を管理するための後のプロセス、例えばさらなる分離プロセスの必要性を低減または回避し、これによりプロセス経済を改良する。

20

【 0 0 0 9 】

本発明の他の態様は、水素化反応の種々の条件下でより安定である(例えば、酸性溶媒への浸出に対してより耐性である)触媒を使用するプロセスを対象とする。例えば、触媒からの白金の浸出の低減は、その有用な寿命を増大させ、また、白金損失及び反応生成物からの白金の回収に関連するプロセスコストを低減する。

30

【 0 0 1 0 】

本発明のさらなる態様は、中間体として、本明細書に記載されている水素化プロセスから得られる2,5-ジクロロアニリンを使用した、3,6-ジクロロ-2-メトキシ安息香酸を調製するためのプロセスを対象とする。

【 0 0 1 1 】

種々の実施形態において、本発明は、ハロアミノ芳香族化合物を調製するためのプロセスであって：水素と、ハロニトロ芳香族化合物を含む供給混合物とを、水素化ゾーンに供給することと；炭素支持体上に白金を含む水素化触媒の存在下でハロニトロ芳香族化合物を水素と反応させて、ハロアミノ芳香族化合物を含む反応生成物を生成することとを含み、以下の特徴の1以上をさらに含む：

40

(1) 水素化触媒が、焼成された水素化触媒である；

(2) 供給混合物が、酸を含む溶媒をさらに含む；

(3) 水素化触媒が未改質の水素化触媒である；

(4) 供給混合物が脱ハロゲン化抑制剤を不含である；

(5) 反応生成物が2-クロロアニリン及び3-クロロアニリンをさらに含み、3-クロロアニリン対2-クロロアニリンのモル比が約6:1以下、約5:1以下、約4:1以下、約3:1以下、約2:1以下、もしくは約1:1以下である；

(6) 反応生成物が2-クロロアニリン及び3-クロロアニリンをさらに含み、2,5-ジクロロアニリンから2-クロロアニリン及び3-クロロアニリンへの選択性の損失が約0.4モル%未満、約0.3モル%未満、もしくは約0.2モル%未満である；かつ/ま

50

たは

(7) 水素化触媒が、最大寸法で10nmまでのサイズの白金金属粒子を含み、白金金属粒子の約50%(数基準)以下、約25%(数基準)以下、約20%(数基準)以下、約15%(数基準)以下、もしくは約10%(数基準)以下が最大寸法で2nm未満である；上記プロセスを対象とする。

【0012】

さらなる実施形態において、本発明は、2,5-ジクロロアニリンを生成するためのプロセスであって：水素と、2,5-ジクロロニトロベンゼン、及び酸を含む溶媒を含む供給混合物とを、水素化ゾーンに供給することと；2,5-ジクロロニトロベンゼンを、炭素支持体上に白金を含む不均一系水素化触媒の存在下で水素と反応させて、2,5-ジクロロアニリンを含む反応生成物を生成することを含む上記プロセスを対象とする。

10

【0013】

本発明の他の実施形態は、2,5-ジクロロアニリンを生成するためのプロセスであって：水素と、2,5-ジクロロニトロベンゼンを含む供給混合物とを、水素化ゾーンに供給することと；2,5-ジクロロニトロベンゼンを、炭素支持体上に白金を含む不均一系水素化触媒の存在下で水素と反応させて、2,5-ジクロロアニリンを含む反応生成物を生成することを含み、水素化触媒が未改質の水素化触媒であり、供給混合物が脱ハロゲン化抑制剤を不含である、上記プロセスを含む。

【0014】

本発明のなおさらなる実施形態は、2,5-ジクロロアニリンを生成するためのプロセスであって：水素と、2,5-ジクロロニトロベンゼンを含む供給混合物とを、水素化ゾーンに供給することと；2,5-ジクロロニトロベンゼンを、炭素支持体上に白金を含む不均一系水素化触媒の存在下で水素と反応させて、2,5-ジクロロアニリンを含む反応生成物を生成することを含み、水素化触媒が、焼成された水素化触媒である、上記プロセスを含む。

20

【0015】

他の目的及び特徴は、以下、一部が明らかになり、また、一部が指摘されている。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】焼成前の市販の白金担持炭素触媒の表面の一連の走査透過電子顕微鏡(STEM)画像を提示する。

30

【図2】焼成後の市販の白金担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

【図3】焼成後の市販の白金担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

【図4】焼成後及び15反応サイクル後の市販の白金担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

【図5】焼成後及び15反応サイクル後の市販の白金担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

【図6】焼成後の調製された白金担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

【図7】焼成後の調製された白金担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

【図8】焼成後及び43水素化反応サイクルでの使用後の調製された白金担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

40

【図9】焼成後及び43水素化反応サイクルでの使用後の調製された白金担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

【図10】焼成前の未還元白金前駆体担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

【図11】焼成前の未還元白金前駆体担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

【図12】焼成後の未還元白金前駆体担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

【図13】焼成後の未還元白金前駆体担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示す

50

る。

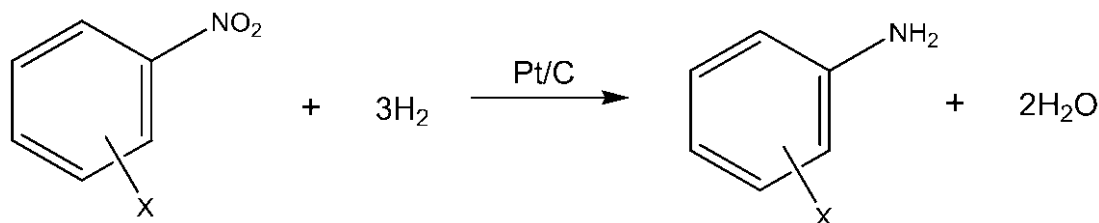
【図14】5%の水素ガスの存在下で焼成後の未還元白金前駆体担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

【図15】5%の水素ガスの存在下で焼成後の未還元白金前駆体担持炭素触媒の表面の一連のSTEM画像を提示する。

【発明を実施するための形態】

【0017】

ハロアミノ芳香族化合物の生成のための、本発明による種々のプロセスは、水素化触媒の存在下でハロニトロ芳香族化合物を水素によって触媒還元することを概して含む。特に、本発明の種々の態様によるプロセスは、水素と、ハロニトロ芳香族化合物を含む供給混合物とを、水素化ゾーンに供給することと、ハロニトロ芳香族化合物を水素化触媒の存在下で水素と反応させて、ハロアミノ芳香族化合物を含む反応生成物を生成することとを含む。概して、水素化触媒は、不均一系であり、炭素支持体上に貴金属（例えば、白金）粒子を含む。貴金属として、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、銀、オスミウム、及び金が挙げられる。白金は、好ましい貴金属である。水素ガスによる、ハロニトロベンゼン化合物のハロアニリンへの水素化の反応スキームは、以下の通りである：



式中、Xは、1以上のハロ置換基（例えば、1、2、または3）、例えばフルオロ、クロロ、ブロモ、またはヨードである。

【0018】

本発明のプロセスは、種々のハロニトロ芳香族化合物の変換に使用され得る。例えば、ハロニトロ芳香族化合物は、ハロニトロベンゼン化合物（例えば、2-、3-、4-クロロニトロベンゼン）であり得る。ハロニトロ芳香族化合物は、1、2、またはそれより多くのハロ置換基を有することができる。種々の実施形態において、ハロニトロ芳香族化合物は、ジハロ置換ニトロベンゼン、例えばジクロロニトロベンゼンを含む。ジクロロニトロベンゼンの具体例として、2,4-ジクロロ(dichloro)ニトロベンゼン；2,5-ジクロロ(dichloro)ニトロベンゼン；3,4-ジクロロニトロベンゼン；及び3,5-ジクロロニトロベンゼンが挙げられる。

【0019】

1つの好ましいハロニトロ芳香族化合物は、3,6-ジクロロ-2-メトキシ安息香酸（ジカンバ）の生成において有用な中間体である2,5-ジクロロ(dichloro)ニトロベンゼンを含む。したがって、本発明の種々のプロセスは、以下の反応スキームに示されている、2,5-ジクロロニトロベンゼンの2,5-ジクロロアニリンへの水素化を対象とする。上記プロセスは、水素と、2,5-ジクロロニトロベンゼンを含む供給混合物とを、水素化ゾーンに供給することと；2,5-ジクロロニトロベンゼンを、炭素支持体上に白金を含む不均一系水素化触媒の存在下で水素と反応させて、2,5-ジクロロアニリンを含む反応生成物を生成することとを概して含む。

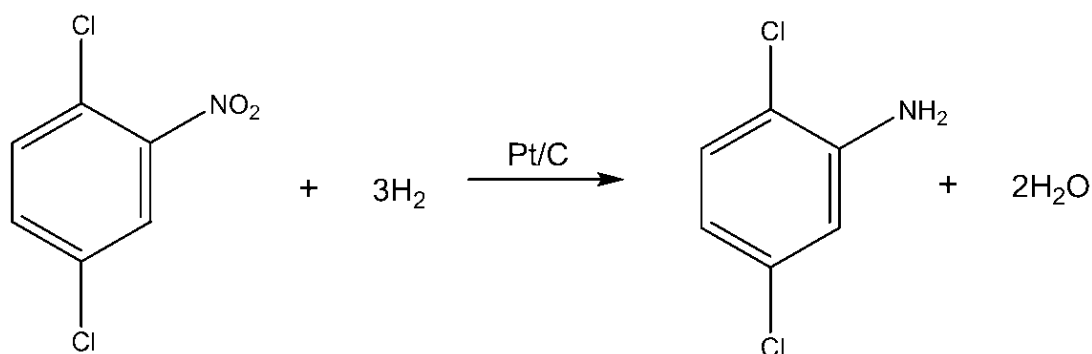
10

20

30

40

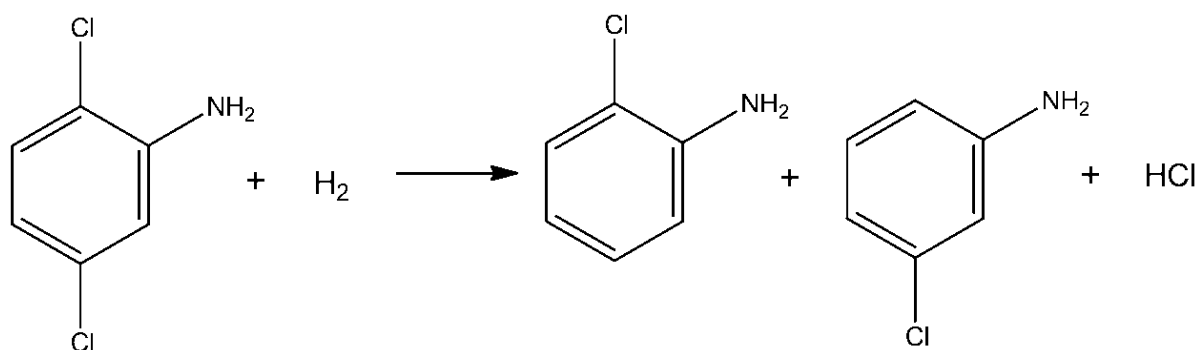
50



10

【 0 0 2 0 】

ハロゲン化反応は、2,5-ジクロロアニリンの収率が、少なくとも約90%、少なくとも約92%、少なくとも約95%、少なくとも約98%、または少なくとも約99%であるという点において、ほぼ定量的である。しかし、記述されているように、2,5-ジクロロアニリン生成物は、さらに還元されて、結果として、脱ハロゲン化された化合物、例えば2-及び3-クロロアニリンをもたらす得る。脱ハロゲン化反応は以下のように進行し得る：



20

脱ハロゲン化反応は、結果として、2,5-ジクロロアニリン生成物への選択性の損失をもたらす。

30

【 0 0 2 1 】

出願人は、ハロアミノ芳香族生成物（例えば、2,5-ジクロロアニリン）の脱ハロゲン化から結果として生じる選択性の損失が、水素化触媒における白金の粒径分布を制御または調整することによって低減され得ることを発見した。理論によって拘束されないが、出願人は、脱ハロゲン化反応が、触媒の炭素支持体上の白金の粒径に少なくとも一部が依存していると考えている。合成したままの触媒における炭素支持体上の非常に小さい白金粒子（例えば、直径が、< 2 nm、サブナノメートル）及び/またはいずれかの未還元 Pt (II) 種の存在は、脱ハロゲン化反応にとって構造的により有利であると考えられる。これらの粒子の割合がより小さい触媒を付与することで、脱ハロゲン化から結果として生じる、ハロアミノ芳香族生成物への選択性の損失を低減させることが見出された。炭素支持体表面上のより大きな白金粒子は、反応条件下でより安定であり、脱塩素メカニズムにとって構造的にあまり有利でないことが見出された。したがって、本発明のプロセスは、脱塩素への選択性の損失の低減を提供する。例えば、2,5-ジクロロニトロベンゼンの2,5-ジクロロアニリンへの水素化では、2,5-ジクロロアニリンから2-クロロアニリン及び3-クロロアニリンへの選択性の損失が、約0.4モル%未満、約0.3モル%未満、または約0.2モル%未満であり得る。

40

【 0 0 2 2 】

本発明の種々の実施形態によると、水素化触媒は、より小さな白金金属粒子または晶子（例えば、最大寸法で約2 nm未満の粒径を有する金属粒子）の集団の低減を示す。これら

50

のあまり望ましくない、より小さな金属粒子はまた、特に、触媒が、白金金属を可溶化する可能性を有する酸性環境において使用されるとき、より大きな粒子よりも浸出しやすい。より小さな金属粒子または晶子の割合が低減されている白金粒径分布を示す触媒は、本明細書に記載されているストラテジーを使用して得られ得る。

【0023】

記述されているように、水素化反応は、結果として、望ましくない脱ハロゲン化合物の形成をもたらす得る。しかし、これらの脱ハロゲン化合物のいくらかは、他のものよりも、ある特定の反応生成物からより容易に分離される場合がある。例えば、3,6-ジクロロ-2-メトキシ安息香酸(ジカンバ)を生成するためのプロセスは、本明細書に記載されているように、2,5-ジクロロニトロベンゼンを2,5-ジクロロアニリンに還元する工程を含む。水素化反応生成物は、脱ハロゲン化合物、例えば2-クロロアニリン及び3-クロロアニリンを含み得る。ジカンバ生成プロセスの後の工程において、2,5-ジクロロアニリンは、2,5-ジクロロフェノールに変換される。この変換の際に、2-及び3-クロロアニリンは、それぞれ、2-及び3-モノクロロフェノールに変換される。3-クロロフェノールは、その沸点が2,5-ジクロロフェノールに近い(214対211)ため、蒸留を介して2,5-ジクロロフェノールから分離することが困難である。一方で、2-モノクロロフェノールは、2,5-ジクロロフェノールよりもかなり低い沸点(175)を有しており、蒸留を介した、より効果的な分離を提供する。このように、この場合、脱ハロゲン化が完全には排除され得ないと仮定すると、ひいては2-クロロアニリンが3-クロロアニリンよりも好ましい脱ハロゲン化合物となる。

【0024】

脱塩素選択性(例えば、3-クロロアニリンに対する2-クロロアニリンへの選択性)もまた、白金触媒の白金粒径に依存することがさらに発見された。理論によって拘束されないが、脱塩素のこの構造選択性は、白金粒径効果:より小さな白金粒子ほど、白金部位に結合しているアミン基の隣に位置しているかさ高いオルト-C1原子にあまり立体障害を与えないより開放された構造を有する;による可能性が高い。そのため、この粒子構造が、3-クロロアニリンの形成をもたらすと考えられる。より大きな白金粒子の場合、オルト-C1原子上の隣接する白金原子からの立体効果がアレニウスの式の頻度因子(衝突頻度)を低下させ、これにより、3-クロロアニリンの形成速度を低下させると考えられる。したがって、2,5-ジクロロニトロベンゼンを2,5-ジクロロアニリンに水素化するための本発明の種々のプロセスは、反応生成物における3-クロロアニリン対2-クロロアニリンのモル比の低減を提供する。種々の実施形態において、反応生成物における3-クロロアニリン対2-クロロアニリンのモル比は、約6:1以下、約5:1以下、約4:1以下、約3:1以下、約2:1以下、または約1:1以下である。例えば、3-クロロアニリン対2-クロロアニリンのモル比は、約0.5:1~約6:1、約0.5:1~約5:1、約0.5:1~約4:1、約0.5:1~約3:1、約0.5:1~約2:1、約1:1~約6:1、約1:1~約5:1、約1:1~約4:1、約1:1~約3:1、または約1:1~約2:1の範囲であり得る。

【0025】

水素化触媒

炭素支持体の表面上に白金を堆積させるのに使用される方法は、当該分野において一般に知られており、液相方法、例えば反応堆積技術(例えば、白金金属化合物の還元を介した堆積、及び白金金属化合物の加水分解を介した堆積)、イオン交換技術、過剰溶液含浸、及び初期湿潤含浸;気相方法、例えば物理堆積及び化学堆積;沈殿;電気化学堆積;ならびに無電解堆積が挙げられる。炭素支持体上への白金の堆積は、炭素支持体の表面が、還元剤と白金を含む化合物とを含む溶液と接触する、例えば、還元的堆積を含んでよい。還元剤として、例えば、ホルムアルデヒド、ギ酸、ヒドラジン、クエン酸、ポリオール(例えば、エチレングリコール)、及び水素化ホウ素ナトリウムが挙げられる。

【0026】

記述されているように、本発明のプロセスにおいて使用される水素化触媒は、炭素支持体

の表面上に貴金属（例えば、白金）粒子を含む。触媒における炭素支持体上の非常に小さな白金粒子及び／またはいずれかの未還元 Pt (I I) 種の存在は、脱ハロゲン化反応にとって構造的により有利であると考えられる。これらの粒子の割合がより低い触媒を付与することが、脱ハロゲン化から結果として生じる、ハロアミノ芳香族生成物への選択性の損失を低減させることが見出された。本発明によると、2 nm未満の白金粒子の割合が低減され、かつ、未還元 Pt (I I) 種の割合がより低い触媒を付与するための1つのストラテジーは、触媒を焼成処理に供することである。触媒を焼成処理に供することは、炭素支持体の表面に存在する白金金属粒子の粒径分布に概して影響する。特に、高温の焼成は、炭素表面への小さな白金粒子の制御された凝集を誘発し、これにより、より安定であり、脱塩素反応にとって構造的にあまり有利でないより大きな白金粒子を形成する。また、焼成は、水素化触媒が白金の合計重量の約0.1重量%未満、約0.05重量%未満、または約0.01重量%未満であるPt (I I) 含量を有するように未還元Pt (I I) 種の割合を低減する。したがって、本発明のプロセスは、焼成された水素化触媒の使用を含む。

10

【0027】

500 未満の温度は、焼成に概して十分でない。一方で、触媒を、1200 を超える温度に供すると、炭素支持体の黒鉛化及び／または金属粒子の過焼結を促進する。炭素支持体の黒鉛化及び金属粒子の過焼結は、触媒活性な炭素及び白金金属の表面積を低減することによって触媒の活性を低減させる傾向がある。また、触媒活性な白金金属の露出表面積のかかる低減は、コストのかかる白金金属の非経済的な使用となる。そのため、一般に、触媒は、少なくとも約500、例えば約500～約1200の温度に加熱される。

20

【0028】

所望の粒径分布を示す触媒を得るために、触媒の表面は、典型的には、少なくとも約600、少なくとも約700、少なくとも約800、または少なくとも約900の温度に加熱される。例えば、触媒は、約500～約1000、約600～約1000、約700～約1000、約800～約1000、約500～約950、約600～約950、約700～約950、または約800～約950の熱処理温度に供され得る。特に、炭素支持体の表面を、少なくともこれらの最小値と同じぐらゐの高さ及びこれらの範囲内の温度に加熱することは、より小さな金属粒子（例えば、最大寸法で約2 nm以下のかかる粒子）の集団が低減されている粒径分布を有する炭素支持体の表面上への白金金属粒子の形成を促進する際に有利な効果を及ぼす。焼成はまた、触媒の安定性も向上させる。なぜなら、炭素支持体上のより大きな白金粒子が、より小さな粒子に比べて浸出に対してより耐性であるからである。

30

【0029】

典型的には、触媒は、不活性な、非酸化性環境において焼成される。不活性な、非酸化性環境は、不活性ガス、例えば窒素、希ガス（例えば、アルゴン、ヘリウム）またはその混合物から本質的になってよい。

【0030】

任意選択的に、水素が、炭素支持体の最も深いポア内へのより良好な浸透を可能にする当該水素の小さな分子サイズに起因して焼成プロセスの非酸化性環境に存在する。水素の濃度は変動してよいが、約5体積%以下の水素含量が好ましい。典型的には、水素は、約1～約5体積%、より典型的には、約2～約5体積%の濃度で焼成雰囲気中存在し得る。残りのガスは、非酸化性ガス、例えば窒素、アルゴン、またはヘリウムから本質的になってよい。かかる非酸化性ガスは、少なくとも約90体積%、約90～約99体積%、及び約95～約98体積%の濃度で焼成雰囲気中存在してよい。

40

【0031】

金属堆積後の焼成は、触媒の表面から酸素含有官能基を除去するための高温気相還元を含み、これにより、米国特許第6,417,133号に記載されているような一酸化炭素脱着及び／または炭素原子対酸素原子表面比の特徴を示す触媒を得ることができる。

【0032】

50

より小さな白金粒子の数が低減するほど、炭素支持体上の露出している金属の表面積も減少する。本発明の触媒の合計露出金属表面積は、静置での一酸化炭素の化学吸着分析を使用して求められてよい。

【0033】

露出金属表面積（触媒のグラムあたりの m^2 ）は、以下の式を使用して、化学吸着されたCOの体積から求められてよい：

$$\text{金属表面積 (m}^2 \text{ / g 触媒)} = 6.023 \times 10^{23} \times V / 2 \times S F \times A / 22,414$$

、式中：

V = 化学吸着されたCOの体積 ($cm^3 / g STP$) (ガスの1モルの体積は22,414 $cm^3 STP$ であり、すなわち、COの1マイクロモルの体積は0.022414 cm^3 である)

SF = 化学量論因子 (露出しているPt原子あたり1つ、すなわち1つ (one) のCO分子に等しいと仮定)

A = 1つの露出しているPt原子の有効面積 ($m^2 / \text{原子}$) ($8 \times 10^{-20} m^2 / Pt$ 原子)

【0034】

2 nm未満の白金粒子の割合が低減された触媒を付与するためのさらなる戦略は、未還元白金触媒前駆体を焼成することを含む。この戦略において、未還元白金が炭素支持体上に堆積されて、触媒前駆体（すなわち、還元剤を使用することなく堆積された）を形成する。その後、触媒前駆体が、本明細書に記載されているように焼成される。本明細書において述べられている温度での焼成は、白金金属を還元し、結果として、さらなる白金凝集をもたらし、触媒上の小さな白金粒子割合を低下させることができる。

【0035】

水素化触媒の白金粒径分布を変更するための他の技術として、活性炭上への白金前駆体の加水分解及び堆積を制御して、（例えば、ポリオール、より強い還元剤、予め形成されたコロイド状のPtまたはPtリガンド錯体を使用して）より大きな白金クラスタを得るための手法が挙げられる。

【0036】

2 nm未満の白金粒子の割合が低減された触媒を付与するための別の戦略は、比較的小さなポア（例えば、マイクロポア）を選択的にブロックすることによって白金堆積の前に炭素支持体を改質することを含む。ポアのブロックは、1以上の反応体にアクセスできない、ポア内の白金の堆積を優先的に防止する。マイクロポアを選択的にブロックするのに使用されるポアブロッカーは、例えば、種々の糖（例えば、スクロース）、5-または6-員環含有化合物（例えば、1,3-及び1,4-二置換シクロヘキサン）、ならびにこれらの組み合わせを含めた様々な化合物から選択されてよい。マイクロポアの選択的ブロックに関連する使用に好適な化合物として、1,4-シクロヘキサジメタノール（1,4-CHDM）、1,4-シクロヘキサジオンビス（エチレンケタール）、1,3-または1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジオンモノエチレンアセタール、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0037】

ポアブロッカーは、1以上のポアブロック化合物前駆体間の反応（例えば、縮合反応）の生成物を含んでいてよい。得られるポアブロック化合物は、一旦形成されると、ポアブロック化合物がポアから出ることを防止する少なくとも1つの寸法を有していることのおかげで、支持体の選択されたポア内に優先的に保持され得る。

【0038】

例えば、シクロヘキサン誘導体とグリコールとのカップリング生成物は、白金金属または他の金属触媒を支持するのに使用される粒子状炭素支持体のマイクロポアのポアブロック剤として利用されてよいことが観察された。より詳細には、ポアブロック剤は、二置換、三置換または四置換のシクロヘキサン誘導体とグリコールとのカップリング生成物であってよい。特に、シクロヘキサン誘導体は、1,4-シクロヘキサジオン、1,

10

20

30

40

50

3 - シクロヘキサジオン、1, 4 - シクロヘキサビス(メチルアミン)、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されてよい。グリコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びこれらの組み合わせからなる群から一般に選択される。

【0039】

概して、支持体は、ポアブロッキング剤またはポアブロッキング剤の1以上の前駆体(複数可)を含む液体と接触する。典型的には、処理される支持体は、液体接触媒体(例えば、脱イオン水)に分散または溶解された1以上のポアブロッキング化合物または前駆体(複数可)を含む混合物または溶液と接触する。例えば、支持体は、シクロヘキサン誘導体及びグリコールを含む混合物もしくは溶液、またはシクロヘキサン誘導体及びグリコールから本質的になる液体接触媒体と接触してよい。支持体はまた、前駆体の1以上を含む液体または液体媒体と逐次的に接触してもよい。

10

【0040】

ポアブロッカーとして最終的に機能する化合物がブロッキング化合物を形成する支持体または前駆体のポア内に導入されるか否かに関わらず、ポアブロッカーは、ポア内に一旦配置または形成されたポアブロッキング剤によって仮定される配座配置のおかげで、選択された支持体ポア(例えば、マイクロポア)内に優先的に保持され得る。例えば、種々のポアブロッカー分子は、より線状の椅子型配座から、よりかさ高い舟形配座に転換し、これにより、マイクロポア内への化合物のトラップをもたらすと現在考えられている。特に、親水性末端基を含む種々のポアブロッキング剤は、多孔質の炭素支持体の性質のために、当該炭素支持体のマイクロポア(複数可)内で舟形配座を好む(すなわち、舟形配座が、炭素支持体表面の比較的疎水性の性質のために、親水性末端基を有するポアブロッキング化合物に好まれる)と現在考えられている。親水性末端基を含むポアブロッキング化合物の例として、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸及び1, 4 - シクロヘキサジメタロール(CHDM)が挙げられる。

20

【0041】

ポアブロッカーの配座変化はまた、例えば、pHを調整すること及び/または液体媒体の温度を調整することを含めた、支持体と接触しているポアブロッキング剤を含む液体媒体を操作することによって促進または誘発されてもよい。

【0042】

記述されているように、支持体をポアブロッキング剤または前駆体と接触させることにより、結果として、ポアブロッキング剤が、支持体のマイクロポア内に、また、所定の範囲外のより大きなポア内に導入されるまたは配置されることになると考えられる。所定の範囲内のマイクロポアが優先的にブロックされている処理された支持体を付与するために、支持体は、その後、洗浄液体と接触して、マイクロポアドメイン外のポア(すなわち、ポアブロッキング剤が、ポアの開口より大きな少なくとも1つの寸法を有する当該剤のおかげで、優先的に保持されていないこれらのポア)からブロッキング剤を除去する。

30

【0043】

これらのストラテジーの1以上を用いることによって、2 nm未満である白金粒子の割合が低減された触媒を提供する。種々の実施形態において、触媒の白金粒子は、最大寸法で10 nmまでのサイズの白金金属粒子について、白金金属粒子の約50%(数基準)以下、約25%(数基準)以下、約20%(数基準)以下、約15%(数基準)以下、または約10%(数基準)以下が最大寸法で2 nm未満であるような(電子顕微鏡を使用して求められる)粒径分布を有することを特徴とする。また、最大寸法で10 nmまでの白金金属粒子の少なくとも約25%(数基準、少なくとも約40%(数基準)、少なくとも約50%(数基準)または少なくとも約60%(数基準)、少なくとも約70%(数基準)、または少なくとも約80%(数基準)が最大寸法で2 nm ~ 10 nmである。

40

【0044】

概して、最大寸法で10 nmまでの白金金属粒子は、約2.5 nm超、約3 nm超、約4 nm超、または約5 nm超の平均粒径を有することを特徴とし得る。最大寸法で10 nmまでの白金金属粒子の平均粒径は、約2.5 ~ 約8 nm、約3 ~ 約7 nm、約3 ~ 約6 n

50

m、または約3～約4 nmの範囲であり得る。

【0045】

炭素支持体の表面における白金金属粒子の粒径分布は、電子顕微鏡を含めた、当該分野において公知の種々の技術を使用して求められてよい。粒径分布は、最大寸法で10 nmのサイズの粒子について特性決定される。しかし、本発明の触媒は、より大きな粒子（例えば、10～15 nmまたはさらにより大きい）を含有してよいことが認識されるべきである。

【0046】

水素化触媒は、合計触媒重量の約5重量%以下である白金ローディングを典型的には有する。より高い白金ローディングが、より多量の触媒部位を与え得るが、より低い白金ローディングが水素化反応には適しており、触媒コストを有益なことに低減することが見出された。したがって、水素化触媒は、合計触媒重量の約4重量%以下、約3重量%以下、約2重量%以下、約1.5重量%以下、または約1重量%以下である白金ローディングを有することができる。例えば、水素化触媒は、合計触媒重量の約0.1重量%～約5重量%、約0.1重量%～約4重量%、約0.1重量%～約3重量%、約0.1重量%～約2重量%、約0.1重量%～約1.5重量%、約0.1重量%～約1重量%、約0.5重量%～約5重量%、約0.5重量%～約4重量%、約0.5重量%～約3重量%、約0.5重量%～約2重量%、約0.5重量%～約1.5重量%、または約0.5重量%～約1重量%である白金ローディングを有することができる。

【0047】

記述されているように、水素化触媒は、炭素支持体上に白金を含む。好ましくは、水素化触媒の炭素支持体は、活性炭を含む。活性化された、非黒鉛化炭素支持体が好ましい。これらの支持体は、ガス、蒸気及びコロイド状固体への高い吸着能、ならびに比較的高い比表面積を特徴とする。支持体は、好適には、当該分野において公知の手段によって、例えば、木材、泥炭、褐炭、石炭、ナッツ殻、骨、野菜、または他の天然もしくは合成炭素系物質の分解蒸留によって生成される炭素、炭化物、または炭であってよいが、好ましくは、吸着力を発生させるように「活性化」されている。活性化は、通常、多孔質粒子構造及び増加した比表面積をもたらす水蒸気または二酸化炭素と共に高温（例えば、>800）に加熱することによって達成される。

【0048】

水素化触媒の炭素支持体は、比較的大きな表面積を概して保有する。N₂を使用したラングミュア法によって測定される、炭素支持体の合計比表面積は、典型的には、少なくとも約500 m²/g、少なくとも約600 m²/g、少なくとも約800 m²/g、より好ましくは少なくとも約900 m²/g、少なくとも約1000 m²/g、少なくとも約1100 m²/g、または少なくとも約1200 m²/gである。例えばN₂を使用したラングミュア法によって測定される、炭素支持体の合計比表面積は、約500 m²/g～約3000 m²/g、約750 m²/g～約3000 m²/g、約1000 m²/g～約3000 m²/g、約1250 m²/g～約3000 m²/g、または約1500 m²/g～約3000 m²/gであり得る。ある特定の実施形態において、支持体の合計表面積は、約1500 m²/g～約2000 m²/gまたは約2500 m²/g～約3000 m²/gである。これらの値は、N₂を使用した、同様の周知のブルナウアー-エメット-テラー(B.E.T.)法によって測定される値に概して相当することが理解される。

【0049】

2 nm未満の直径を有するポア（すなわち、マイクロポア）に起因する炭素支持体のラングミュア表面積は、典型的には、少なくとも約750 m²/g、少なくとも約1000 m²/g、または少なくとも約1250 m²/gである。炭素支持体のラングミュアマイクロポア表面積は、約750 m²/g～約2000 m²/g、約1000 m²/g～約2000 m²/g、または約1250 m²/g～約2000 m²/gであり得る。2 nm超の直径を有するポア（すなわち、メソポア及びマクロポア）に起因する炭素支持体のラングミュア表面積は、約100 m²/g～約1000 m²/g、約200 m²/g～約800 m

10

20

30

40

50

2 / g、または約 300 m² / g ~ 約 800 m² / g であり得る。

【0050】

示されているように、炭素支持体の表面積の比較的大部分が、マイクロポアに起因し得る。種々の実施形態において、炭素支持体の合計ラングミュア表面積の少なくとも約 50%、少なくとも約 60%、少なくとも約 70%、または少なくとも約 80% が、マイクロポアに起因する。これら及び他の実施形態において、炭素支持体の合計ラングミュア表面積の約 50% ~ 約 90%、約 60% ~ 約 90%、または約 65% ~ 約 85% がマイクロポアに起因する。

【0051】

炭素支持体はまた、約 0.5 nm ~ 約 5 nm、約 1 nm ~ 約 5 nm、1 nm ~ 約 4 nm、約 1 nm ~ 約 3 nm、または約 2 nm ~ 約 5 nm の範囲である平均ポア直径を有することもできる。さらに、本発明によると、炭素支持体は、少なくとも約 0.3 ml / g、少なくとも約 0.4 ml / g、または少なくとも約 0.5 ml / g のポア体積を有することができる。炭素支持体は、約 0.1 ~ 約 2.5 ml / g、約 0.2 ~ 約 2.0 ml / g、または約 0.4 ~ 約 1.5 ml / g のポア体積を有することができる。また、炭素支持体は、0.5 nm ~ 5 nm の直径のポアに起因する約 0.3 ml / g ~ 約 0.1 ml / g、または約 0.5 ml / g ~ 約 0.1 ml / g であるポア体積を有することができる。

10

【0052】

支持体は、モノリス支持体であり得る。好適なモノリス支持体は、様々な形状を有してよい。かかる支持体は、例えば、スクリーンまたはハニカム形態であってよい。種々の実施形態において、支持体は、粒子状物の形態である。好適な粒子状支持体は、様々な形状を有してよい。例えば、かかる支持体は、顆粒の形態であってよい。支持体はまた、粉末または粒子状物の形態であることもできる。これらの粒子状支持体は、単体粒子として反応器システムにおいて使用されてよく、または、スクリーンもしくはインペラなどの、反応器システムにおける構造体に結合してよい。

20

【0053】

ハロアミノ芳香族生成物の脱ハロゲン化を抑制するのに一般的に使用されている 1 つのアプローチは、金属促進剤（例えば、銅、ニッケル、ルテニウム；白金担持炭素触媒における合金もしくは共金属のいずれか）、または触媒（例えば、スルフィド処理された白金担持炭素触媒）に添加される非金属の形態での触媒改質剤の組み込みを通してのものである。しかし、触媒改質剤の組み込みは、除去を必要とするさらなる不純物（例えば、浸出した触媒金属）をもたらす場合がある。触媒改質剤はまた、水素化工程または後のプロセス工程からの反応混合物からの分離を必要とする場合があるさらなる不純物を導入する可能性もある他の望ましくない副反応を触媒する場合もある。さらなる触媒改質剤の使用を回避することで、触媒コストを低減することもできる。

30

【0054】

有利には、本発明の水素化プロセスにおいて使用される水素化触媒は、改質剤を本質的に不含であり得るか、または不含であり得る。換言すると、本発明の水素化プロセスにおいて使用される水素化触媒は、未改質の水素化触媒であり得る。本明細書において使用されているとき、用語「改質剤」は、触媒に添加されているさらなる成分を指す。そのため、用語「未改質の水素化触媒」は、触媒に 1 以上のさらなる成分を導入しないプロセス、例えば焼成によって改変されている触媒を指さない。

40

【0055】

触媒改質剤は、種々の金属促進剤を含む。したがって、種々の実施形態において、水素化触媒は、非促進触媒であり得る。すなわち、金属促進剤（またはドーパント）は必要とされず、また、本発明の種々のプロセスでは回避され得る。種々の実施形態において、金属促進剤は、遷移金属である。例えば、金属促進剤は、銅、ニッケル、鉄、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され得る。これら及び他の実施形態において、金属促進剤は、アルカリ及びアルカリ土類金属であり得る。本明細書において使用されているとき、用語「金属」は、元素、金属酸化物、金属水酸化物、金属イオンなどを含めた金属の種々の

50

形態を含む。

【0056】

しかし、ある特定の微量金属（すなわち、白金以外の金属）が、炭素支持体における不純物、支持体に堆積した白金における不純物、及び/または供給混合物における不純物（例えば、反応ベッセル/配管もしくは上流の触媒から浸出した金属）として存在している場合がある。種々の実施形態において、水素化触媒の微量の金属含量は、触媒の合計重量の約0.1重量%以下、約0.05重量%以下、約0.01重量%以下、約0.005重量%以下、または約0.001重量%以下である。水素化触媒の微量の金属含量は、触媒の合計重量の約0.0001重量%～約0.1重量%、約0.0001重量%～約0.05重量%、約0.0001重量%～約0.01重量%、約0.0001重量%～約0.005重量%、または約0.0001重量%～約0.001重量%であり得る。

10

【0057】

本発明のプロセスにおいて使用されている水素化触媒はまた、他の非金属触媒改質剤（例えば、触媒毒）を本質的に不含であり得るか、または不含であり得る。例えば、水素化触媒は、非金属触媒改質剤、例えば硫化物を不含であり得るか、または本質的に不含であり得る。

【0058】

種々の実施形態において、水素化ゾーン内に導入された水素化触媒は、炭素支持体上の白金からなるか、または本質的になる。炭素支持体及び白金「から本質的になる」触媒は、そのため、炭素支持体（典型的には活性炭支持体）の全ての成分及び少量の置換分、ならびに堆積された白金活性相を含む。しかし、この触媒は、触媒活性相を形成するまたは触媒活性相を改質することが意図される、炭素支持体表面に堆積されるいずれのさらなる触媒改質剤も含まない。

20

【0059】

水素化反応

反応混合物は、水素と、ハロニトロ芳香族反応体（例えば、2,5-ジクロロニトロベンゼン）とを概して含む。水素化触媒と同様に、ハロニトロ芳香族反応体（及び反応混合物）を含む供給混合物は、脱ハロゲン化抑制剤として機能する添加剤を本質的に不含であり得るか、または不含であり得る。脱ハロゲン化抑制剤として、例えば、とりわけ、マグネシウムの水酸化物または酸化物、ピペラジン及びモルホリンのような脂環式アミン、酸性リン化合物が挙げられる。そのため、本発明の種々のプロセスは、水素と、2,5-ジクロロニトロベンゼンなどのハロニトロ芳香族化合物を含む供給混合物とを水素化ゾーンに供給することと；ハロニトロ芳香族化合物（例えば、2,5-ジクロロニトロベンゼン）を、不均一系水素化触媒の存在下で水素と反応させて、ハロアミノ芳香族化合物（例えば、2,5-ジクロロアニリン）を含む反応生成物を生成することとを含み、水素化触媒が未改質の水素化触媒であり、供給混合物が脱ハロゲン化抑制剤を不含である。

30

【0060】

水素化反応は、溶媒を用いてまたは用いずに行われ得る。種々の実施形態において、供給混合物は、溶媒（例えば、水、アルコール、及び/または酸）を含む。そのため、これらのプロセスは、水素と、2,5-ジクロロニトロベンゼンなどのハロニトロ芳香族化合物及び溶媒を含む供給混合物とを水素化ゾーンに供給することと；ハロニトロ芳香族化合物（例えば、2,5-ジクロロニトロベンゼン）を、不均一系水素化触媒の存在下で水素と反応させて、ハロアミノ芳香族化合物（例えば、2,5-ジクロロアニリン）を含む反応生成物を生成することとを含み、水素化触媒が炭素支持体上に白金を含んでいる。

40

【0061】

種々の実施形態において、溶媒はアルコールを含む。アルコール溶媒を使用する1つの利点は、これらの溶媒が他の溶媒よりも概して除去しやすく、反応生成物の単離を容易にするということである。例えば、アルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、及びこれらの混合物であり得る。

50

【 0 0 6 2 】

種々の実施形態において、溶媒は、酸を含む。理論によって拘束されないが、触媒の使用の際、酸性溶媒は、触媒支持体上の小さな白金粒子 (< 2 nm) の数を低減することによって脱塩素への選択性の損失を低減するのに有益であり得ると考えられている。より小さな白金粒子は、より大きな白金粒子よりも典型的には安定でなく、酸性環境において炭素支持体からより容易に浸出され得る。また、酸性溶媒の使用は、水素化プロセスが、また同じ溶媒を使用する他のプロセス工程と一体化されるとき、有益である場合がある。

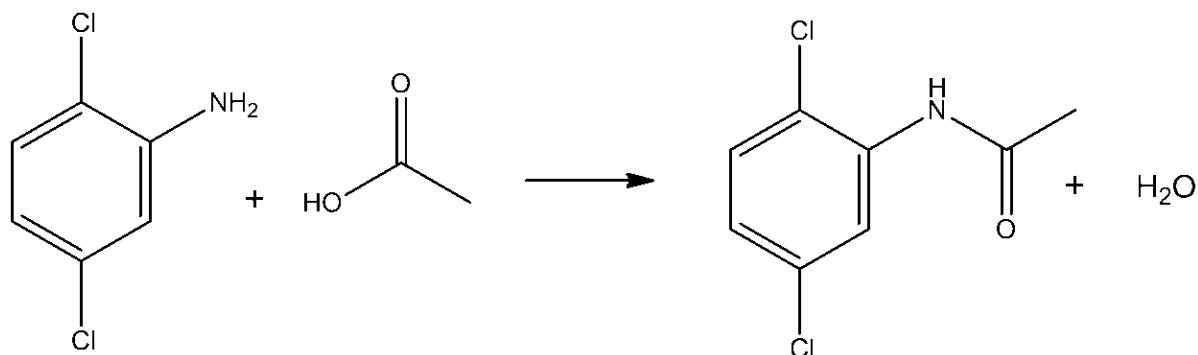
【 0 0 6 3 】

酸性溶媒は、有機酸を含むことができる。例えば、有機酸は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、クエン酸、及びこれらの混合物からなる群から選択され得る。ある特定の実施形態において、有機酸は、酢酸を含む。酸性溶媒を使用するとき、酸性溶媒は、供給混合物の約 20 重量% ~ 約 95 重量%、約 30 重量% ~ 約 95 重量%、約 40 重量% ~ 約 95 重量%、約 50 重量% ~ 約 95 重量%、約 60 重量% ~ 約 95 重量%、または約 70 重量% ~ 約 95 重量% であり得る。

10

【 0 0 6 4 】

酸性溶媒、例えば酢酸を、2, 5 - ジクロロニトロベンゼンの 2, 5 - ジクロロアニリンへの水素化において使用するとき、生成物 2, 5 - ジクロロアニリンと酢酸との間の水素化後反応は、結果として、2, 5 - ジクロロアセトアニリンへの不可逆的損失をもたらす場合がある。この反応は以下のように進行する：



20

2, 5 - ジクロロアセトアニリンへのこの損失は、反応生成物を約 15 以下または約 10 以下に続いて冷却することによって制御され得ることが見出された。本発明の種々のプロセスにおいて、反応生成物は、約 0 と約 15 との間、約 5 と約 15 との間、または約 5 と約 10 との間の温度 (例えば、約 10) に冷却される。

30

【 0 0 6 5 】

水素化反応の際、水素化触媒の白金金属の一部が、特に酸性溶媒を使用するとき、炭素支持体から浸出される場合がある。結果として、反応生成物は、白金をさらに含む可能性がある。反応生成物からの白金の回収は、プロセス経済をさらに向上させる。したがって、種々の実施形態において、プロセスは、反応生成物から白金を回収することをさらに含む。

40

【 0 0 6 6 】

2, 5 - ジクロロニトロベンゼンの 2, 5 - ジクロロアニリンへの水素化において、2, 5 - ジクロロアセトアニリンならびに 2 - 及び 3 - クロロアニリンへの選択性損失が、高温によって増加することが見出され、このことは、温度が増加するにつれてアセチル化及び脱塩素反応がより有利になることを示している。したがって、比較的低い反応温度が好ましい。水素化反応は、約 20 ~ 約 100 、約 25 ~ 約 100 、約 40 ~ 約 100 、約 40 ~ 約 85 、または約 40 ~ 約 70 である温度で行われ得る。

【 0 0 6 7 】

典型的には、水素化反応は、少なくとも約 20 kPa、少なくとも約 100 kPa、少なくとも約 200 kPa、または少なくとも約 500 kPa である水素分圧下で行われる。

50

種々の実施形態において、水素の分圧は、約 20 kPa ~ 約 2000 kPa、約 200 kPa ~ 約 1500 kPa、または約 500 kPa ~ 約 1000 kPa である。

【0068】

水素化反応は、様々なバッチ、セミバッチ、及び連続反応器システムにおいて実施されてよい。反応器の構成は厳密ではない。好適な従来の反応器構成として、例えば、攪拌槽反応器、固定床反応器、トリクルベッド反応器、流動床反応器、気泡流反応器、栓流反応器、パスループ反応器、及び並流反応器が挙げられる。

【0069】

3, 6 - ジクロロ - 2 - メトキシ安息香酸 (ジカンバ) の生成のためのプロセス
本明細書に記載されているプロセスのいずれかによって生成される 2, 5 - ジクロロアニリンは、3, 6 - ジクロロ - 2 - メトキシ安息香酸 (ジカンバ) 及びその塩またはエステルの生成において有用な中間体である。参照により本明細書に組み込まれる国際特許出願公開公報第 WO 2015/095284 号は、3, 6 - ジクロロ - 2 - メトキシ安息香酸の生成のための 1 つのプロセスを記載している。概して、このプロセスは、2, 5 - ジクロロアニリンをジアゾ化して 2, 5 - ジクロロベンゼンジアゾニウムを付与することを含む。2, 5 - ジクロロベンゼンジアゾニウムは、次いで加水分解されて、2, 5 - ジクロロフェノールを形成する。その後、2, 5 - ジクロロフェノールはカルボキシル化されて 2 - ヒドロキシ - 3, 6 - ジクロロ安息香酸 (3, 6 - ジクロロサリチル酸) を生成する。この中間体は、次いでメチル化されて、3, 6 - ジクロロ - 2 - メトキシ安息香酸塩及び/またはそのエステルを含むメチル化反応生成物を形成することができる。メチル化生成物は、次いで 3, 6 - ジクロロ - 2 - メトキシ安息香酸に鹸化され得る。そのため、本発明の水素化プロセスは、種々の 3, 6 - ジクロロ - 2 - メトキシ安息香酸を生成するためのプロセスとさらに組み合わせられ得る。

【0070】

本発明を詳細に説明したが、添付の特許請求の範囲に定義されている発明の範囲から逸脱することなく変更及び変形が可能であることが明らかである。

【実施例】

【0071】

以下の非限定例を提供して本発明をさらに例示する。

【0072】

実施例 1 : 白金担持炭素触媒の焼成

1 重量%の白金を担持した活性炭 (Pt/C) 触媒を 900 の温度で加熱管においてアルゴン雰囲気下でおよそ 2 時間焼成した。その後、触媒を加熱管から除去し、混合して、当該加熱管に沿ったいずれの不均一な温度分布も最小にした。次いで、触媒を、900 でおよそ 2 時間の第 2 熱処理のために加熱管内に再投入した。代替的には、触媒を回転管において焼成して均一な温度を達成することができる。

【0073】

触媒表面を、走査透過電子顕微鏡 (STEM) を使用して焼成前後に撮像した。図 1 は、焼成前の市販の Pt/C 触媒の触媒表面の一連の画像を表す。図 2 及び 3 は、焼成後の市販の Pt/C 触媒の触媒表面の一連の画像を表す。これらの画像は、焼成が小さな白金粒子 (< 2 nm) の焼結及び凝集を高めたことを示しており、これにより、より大きな白金粒子 (> 2 nm) の割合を増加させたと思われる。

【0074】

実施例 2 : 貴金属触媒による 2, 5 - ジクロロニトロベンゼンの 2, 5 - ジクロロアニリンへの水素化 (一般手順)

各サイクルについて 2, 5 - ジクロロニトロベンゼンの 2, 5 - ジクロロアニリンへの水素化の一般手順に従った。貴金属 (例えば、白金またはパラジウム) 担持触媒を HASTELLOY オートクレープ反応器 (およそ 300 ml) に投入し、次いで、反応器を密閉した。2, 5 - ジクロロベンゼン (benzene) (10 ~ 30 重量%) の酢酸溶液を、入口を通して反応器に導入し、あらゆる漏れについて系をチェックした。系を窒素で 3 回パ

10

20

30

40

50

ージした（すなわち、窒素によって反応器を239 kPa（20 psig）に加圧し、続いてパージした）。パージ後、反応器を239 kPa（20 psig）の窒素で加圧し、攪拌（1400 rpm）及び加熱の両方を開始した。混合物の温度が所望の温度（例えば、およそ65℃）に達したら、攪拌を停止し、窒素をパージした。反応器に、次いで、水素ガスを（例えば、687 kPa（85 psig）の圧力まで）仕込み、攪拌（1400 rpm）を再開させた。反応の終わりに、加熱を停止し、系において水素をパージした。系を、次いで、上記と同じプロトコルを使用して窒素で3回パージした。反応混合物を、フィルタを通して容器内に出口を通してドレインした。次のサイクルを、水素化用Pt/C触媒を含有する系内に2,5-ジクロロベンゼン（benzene）の酢酸溶液を再投入することによって繰り返した。

10

【0075】

収集した反応混合物をRP-HPLC法によって2,5-ジクロロアニリン（2,5-DCAN）；2,5-ジクロロアセトアニリン（2,5-DCAN）；2-クロロアニリン（2-CA）；及び3-クロロ（chloro）アニリン（3-CA）について分析した。

【0076】

水素化反応のパラメータを以下の実施例に記載されているように変化させた。例えば、触媒金属、触媒支持体、触媒のローディングは100 mg～800 mgの範囲であり、反応温度は45℃～65℃の範囲であり、水素圧は377 kPa（40 psig）～1273 kPa（170 psig）の範囲であり、酢酸中の2,5-ジクロロベンゼン（benzene）溶液の濃度は10重量%～30重量%の範囲であった。

20

【0077】

実施例3：触媒金属及び支持体の効果

実施例2の水素化手順を、異なる金属（白金及びパラジウム）ならびに触媒支持体（炭素及びシリカ）を含有する様々な触媒によって行った。触媒は、1重量%のPt/C、1重量%のPt/SiO₂、1重量%のPd/C、及び0.5重量%のFeによって促進された5重量%のPt/C（5重量%のPt/0.5重量%のFe/C）であった。これらの触媒を、5重量%のPt/0.5重量%のFe/C触媒を除いて、焼成しなかった。5重量%のPt/0.5重量%のFe/C触媒を使用前に高温（およそ900℃）で焼成した。水素化反応手順の各ランにおいて、およそ755 mg（乾燥基準）の各触媒、及び150 gの、酢酸中30重量%の2,5-ジクロロニトロベンゼンを反応器内に投入した。水素を687 kPa（85 psig）の圧力で反応器に仕込んだ。反応器を45℃の温度に加熱した。1反応サイクル後のこれらのランの結果を表1に与える。

30

表1：触媒の金属及び支持体対脱塩素

ロット番号	触媒				
			ロット1	ロット2	
金属	Pt	Pd	Pt	Pt	Pt-Fe
金属ローディング(重量%)	1%	1%	1%	1%	5%/0.5%
触媒支持体	SiO ₂	炭素	炭素	炭素	炭素
2,5-DCAN(モル%)	0.19	0.19	0.12	0.11	0.09
2-CA+3-CA(モル%)	0.44	2.98	0.71	0.60	0.15
3-CA/2-CA比	6.00	1.20	4.10	3.70	0.85
反応時間(分)	202	291	64	68	62
変換率(%)	90.0	98.9	99.8	99.8	99.7

40

【0078】

使用した触媒の中でも、Pd/C触媒及びPt/SiO₂触媒は、両方とも、水素化反応にとってあまり有利でないことが観察された。Pd/C触媒は、反応がかなり長時間（す

50

なわち、約300分)で完了すること、また、クロロアニリンへの損失(すなわち、およそ3モル%)が白金触媒と比較して有意に高かったことが実証されているように、水素化によって2,5-ジクロロニトロベンゼンを2,5-ジクロロアニリンに変換するのに相対的にあまり活性でなかった。Pt/SiO₂触媒もまた、200分後の約90%の変換率によって実証されているように、あまり活性でなかった。また、このタイプのPt/SiO₂触媒は、反応混合物において崩壊した。結果として、かなりの量の触媒材料が反応器フリットを通過し、反応生成物に集まった。各サイクルにおける触媒損失は、炭素支持体上の他の触媒と比較してPt/SiO₂触媒で有意に高かった(すなわち、約12%対約5%)。Pd/C及びPt/SiO₂触媒によるより長い反応時間のために、2,5-ジクロロアセトアニリン(2,5-DCAN)への選択性損失がPt/C触媒と比較してより高いことが観察された。

10

【0079】

1重量%のPt/C触媒は、少なくとも約99%の変換率を達成する反応時間によって示されているように、1重量%のPd/C及び1重量%のPt/SiO₂と比較してより一層活性であり、5重量%のPt/0.5重量%のFe/C触媒と同様の活性を有した。しかし、2-クロロアニリン及び3-クロロアニリンへの選択性損失は、5重量%のPt/0.5重量%のFe/C触媒と比較してPt/C触媒では有意により高かった。さらに、特に2,5-ジクロロアニリン生成物のオルト位置での脱塩素(結果として3-CAを生じる)は、3-CA/2-CAの比の増加によって示されているように、白金のみの触媒(Pt/SiO₂を含む)で増加した。これらの触媒を使用した、2-または3-クロロアニリンへのより大きな選択性損失は、モノクロロアニリンの形成を好むと考えられる、炭素支持体上のより小さなサイズの白金粒子(<2nm)の存在に起因する可能性があった。

20

【0080】

5重量%のPt/0.5重量%のFe/C触媒を水素化反応について評価した。この触媒を使用前に高温(およそ900)で焼成した。この触媒は、表1に列挙されている他の白金触媒より大きな白金粒子(例えば、およそ7nmの平均サイズ)を有すると理解される。このタイプの触媒は、3-CA/2-CAの比の減少によって示されているように、脱塩素に起因する2-及び3-クロロアニリンへの選択性損失の量の低減、ならびに、2-クロロアニリンへの最も高い選択性を付与したことが観察された。

30

【0081】

実施例4：水素圧、反応温度、及び反応溶媒の効果

実施例2を、焼成せずに使用した市販の1重量%のPt/C触媒によって繰り返した。水素化反応手順のこれらのランにおいて、およそ755mg(乾燥基準)の触媒、及び150gの、酢酸中30重量%の2,5-ジクロロニトロベンゼンを反応器内に投入した。反応器に仕込む水素の量を、474kPa(54psig)、687kPa(85psig)、及び860kPa(110psig)の圧力でラン間において変化させた。反応器の温度もまた、45 または65 のいずれかで変化させた。1反応サイクル後のこれらのランの結果を表2-Aに与える。

表2-A：H₂圧及び反応温度対3-クロロアニリンへの損失

40

サイクル番号	H ₂ 圧	反応温度(°C)	3-CA(モル%)	反応時間(分)
1	474kPa(54psig)	65	0.29	93
2	474kPa(54psig)	45	0.21	95
3	860kPa(110psig)	65	0.59	31
4	860kPa(110psig)	45	0.36	42
5	687kPa(85psig)	45	0.32	57
6	687kPa(85psig)	65	0.56	41

50

【 0 0 8 2 】

より高い水素圧及びより高い反応温度は、水素化反応を加速したが、3-クロロアニリンへの脱塩素も好まれた。そのため、87 kPa (85 psig) の水素圧及び45 の反応温度をさらなる評価に選択した。

【 0 0 8 3 】

別の実験セットにおいて、実施例2を、焼成せずに使用した市販の1重量%のPt/C触媒によって繰り返し；反応溶媒をラン間で変化させた。水素化反応手順のこれらのランにおいて、およそ755 mg (乾燥基準) の触媒、及び150 g の、溶媒 (すなわち、酢酸またはメタノールのいずれか) 中30重量%の2,5-ジクロロニトロベンゼンを反応器内に投入した。反応器に仕込む水素の量は687 kPa (85 psig) であり、反応器

10

の温度は45 であった。3反応サイクル後のこれらのランの結果を表2-Bに与える。

表2-B：反応溶媒対脱塩素及び反応時間

溶媒	サイクル番号	2-CA+3-CA(モル%)	3-CA (モル%)	3-CA/2-C A比	反応時間 (分)
酢酸	1	0.71	0.57	4.10	64
	2	0.58	0.45	3.49	59
	3	0.64	0.50	3.77	59
メタノール	1	1.13	0.94	4.91	35
	2	0.91	0.77	5.49	32
	3	1.07	0.90	5.22	30

20

【 0 0 8 4 】

非酢酸溶媒中、例えば、メタノール中での水素化は、脱塩素の増加及び反応時間の低減を与えることが観察された。酢酸中よりもメタノール中でのより高い水素の溶解度は、結果として、より短い反応時間及びさらなる脱塩素をもたらす場合がある。2,5-ジクロロアセトアニリン(2,5-DCAN)は、酢酸中でのみ形成されるため、反応溶媒としてメタノールを使用することにより排除され得る。

【 0 0 8 5 】

実施例5：白金触媒に対する焼成の効果

実施例2を、焼成した及び未焼成の1重量%のPt/C触媒を使用して繰り返した。1重量%のPt/C触媒は市販のPt/C触媒であった。焼成を、焼成温度を変化させた(例えば、500、700、及び900)ことを除いて、実施例1に記載されている手順によって実施した。水素化反応手順のこれらのランにおいて、およそ755 mg (乾燥基準) の触媒、及び150 g の、酢酸中30重量%の2,5-ジクロロニトロベンゼンを反応器内に投入した。水素を687 kPa (85 psig) の圧力で反応器に仕込んだ。反応器を45 の温度に加熱した。1反応サイクル後のこれらのランの結果を表3に与える。

30

表3：触媒焼成温度対不純物プロファイル及び触媒活性

40

50

	触媒				
	ロット1	ロット2	ロット1	ロット1	ロット2
焼成温度(°C)	なし	なし	500	700	900
2,5-DCAN(モル%)	0.12	0.11	0.07	0.12	0.13
2-CA+3-CA(モル%)	0.71	0.60	0.44	0.25	0.19
2-CA(重量%)	0.028	0.023	0.026	0.019	0.018
3-CA/2-CA比	4.1	3.7	2.6	1.7	1.1
反応時間(分)	64	68	64	74	102
変換率(%)	99.8	99.8	99.8	99.7	99.5

10

【0086】

2,5-ジクロロアセトアニリン(2,5-DCAN)への選択性損失は、触媒の焼成の温度に関わらず一定であることが観察された。2,5-ジクロロアニリンの脱塩素時の2-及び3-クロロアニリンへの選択性損失は、焼成温度が増加するにつれかなり減少した。さらに、2-クロロアニリンレベルは比較的一定に維持されたが、3-クロロアニリンは有意に少なく、結果として、3-クロロアニリン対2-クロロアニリンの比(3-CA/2-CA)の減少をもたらした。この観察は、白金粒子のサイズの増加が、特に2,5-ジクロロアニリン生成物のオルト位置で脱塩素を減少させるという理論と一致している。

20

【0087】

実施例6：種々の白金触媒の比較

実施例2を様々なPt/C触媒を使用して繰り返した。触媒は、1重量%のPt/C触媒(焼成せずに使用した)、500で焼成した1重量%のPt/C触媒、700で焼成した1重量%のPt/C触媒、900で焼成した1重量%のPt/C触媒、及び900で焼成した0.5重量%のFeによって促進した5重量%のPt/C触媒であった。1重量%のPt/C触媒は市販のPt/C触媒であった。

【0088】

水素化反応手順の各ランにおいて、およそ755mg(乾燥基準)の各触媒、及び150gの、酢酸中30重量%の2,5-ジクロロニトロベンゼンを反応器内に投入した。水素を687kPa(85psig)の圧力で反応器に仕込んだ。反応器を45の温度に加熱した。一連の反応サイクル後のこれらのランの結果を表4に与える。

30

表4：触媒の品種、反応サイクル対脱塩素

40

50

	触媒							
	Pt/C	Pt/C	Pt/C	Pt/C	Pt/Fe/ C	Pt/C	Pt/C	Pt/C
焼成温度(℃)	なし	500	700	900	900	なし	700	900
サイクルの番号	2-CA+3-CA(モル%)					3-CA/2-CA比		
1	0.60	0.44	0.25	0.19	0.15	3.72	1.66	1.08
2	0.55	0.35	0.22	0.16	0.16	3.71	1.57	1.02
3	—	0.34	0.22	—	—	—	1.47	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0.59	—	0.21	0.16	0.16	3.56	1.36	0.93
6	—	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—
8	0.57	—	0.19	0.16	0.16	3.23	1.07	0.91
9	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	0.14	0.15	—	—	0.94
12	0.53	—	0.16	—	—	2.68	0.90	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	0.14	0.12	—	2.39	0.81	0.88
16	—	—	—	—	—	—	—	—
17	0.52	—	—	—	—	2.25	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—
20	0.45	—	—	—	—	1.99	—	—

【0089】

多数の反応サイクルでの、好ましい脱塩素化合物 2 - クロロアニリンへの選択性は、3 - CA / 2 - CA 比の減少によって示されているように、焼成温度を増大させることによって増大した。900 で焼成した 1 重量%の Pt / C 触媒は、5 重量%の Pt / 0.5 重量%の Fe / C 触媒と比較して好ましい脱塩素化合物 2 - クロロアニリンへの同様の選択性を与えた。

【0090】

反応媒体における焼成触媒の安定性を評価するために、900 で焼成した 1 重量%の Pt / C 触媒を、第 1 反応サイクル(すなわち、フレッシュな触媒)の前に、次いで、15 サイクルの後に再び、STEM を使用して撮像した。図 2 及び 3 は、焼成後であるが使用前の触媒表面の一連の画像を表す。図 4 及び 5 は、15 反応サイクル後の触媒表面の一連の画像を表す。これらの画像は、触媒が、多数の反応サイクルにわたって安定である(例えば、浸出に対して耐性がある)ことを示している。

【0091】

実施例 7 : 活性炭上の 1 重量%の白金触媒の調製(一般手順)

以下は、1 重量%の Pt / C 触媒の調製のための一般手順である。炭素スラリー濃度、pH 調整、還元剤(NaBH₄)の量、温度、及びスラリーの最終 pH は、調製のプロセスの際に変動し得る。以下の方法(I a、I b、I I、I I I、I V、V、V I、V I I、

V I I I a、V I I I b、I X、X a及びX b)は、いくつかの可変パラメータによる代表的な手順である。

【0092】

A．方法I a

活性炭(15.0g)を懸濁させて、約20分間攪拌しながら脱イオン水(およそ150mL)中のスラリーを形成した。得られたスラリーのpHは、pH8.48であった。H₂PtCl₆・6H₂O(0.40g)の脱イオン水(およそ15mL)溶液を炭素スラリーに約15分間かけて滴下して添加した。得られたスラリーのpHは、白金溶液の添加の終了時にpH5.17まで降下した。得られたスラリーをさらに30分間周囲温度で攪拌した。pHを1M HCl溶液で約pH4.50に調整した。スラリーを、次いで、pHを1M NaOH溶液の添加によって約pH4.50に維持しながら、およそ30分間かけて60℃に加熱した。60℃の温度に達したら、スラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によって5分毎に0.5の増加量で約pH6.00まで増加させた。スラリーの攪拌を60℃及びpH6.0で10分間継続し、次いで、およそ50℃未満に冷却した。NaBH₄の14M NaOH(12重量%、0.50g)溶液を脱イオン水で5mLに希釈し；希釈した溶液を上記の調製したスラリーに5分間かけて滴下して添加した。攪拌をかける添加後にさらに10分間継続させ、次いで、8.49の終了pHでおよそ50℃に加熱した。濾過後、湿潤ケーキを脱イオン水(4×300mL)で50℃において洗浄した一方でpHが7.51になり、続いて、水(1×300mL)でさらに任意選択的に洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下およそ110℃で10時間乾燥して、乾燥した1重量%のPt/C触媒(14.8g)を得た。

10

20

【0093】

B．方法I b(NaBH₄還元なし)

活性炭(15.7g)を懸濁させて、約20分間攪拌しながら脱イオン水(およそ140mL)中のスラリーを形成した。得られたスラリーのpHは、pH7.78であった。H₂PtCl₆・6H₂O(0.41g)の脱イオン水(およそ15mL)溶液を炭素スラリーに約17分間かけて滴下して添加した。得られたスラリーのpHは、白金溶液の添加の終了時にpH3.67まで降下した。得られたスラリーをさらに28分間周囲温度で攪拌し、pHが約pH4.25に上昇した。スラリーを、次いで、pHを1M NaOH溶液の添加によって約pH4.00に維持しながら、およそ30分間かけて60℃に加熱した。60℃の温度に達したら、スラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によって5分毎に0.5の増加量で約pH6.00まで増加させた。スラリーの攪拌を60℃及びpH6.0で10分間継続した。溶液を次いでおよそ50℃に冷却し、溶液がpH6.08を有した。スラリーのpHを、およそ43℃に冷却し続けながら7.65まで徐々に上昇させた。これを、次いで、8.99の終了pHで、およそ55℃まで14分で加熱した。濾過後、湿潤ケーキを脱イオン水(4×300mL)で50℃において洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下およそ110℃で10時間乾燥して、乾燥した1重量%のPt/C触媒(15.3g)を得た。

30

【0094】

C．方法I I

活性炭(15.7g)を懸濁させて、約40分間攪拌しながら脱イオン水(およそ120mL)中のスラリーを形成した。得られたスラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によってpH8.33に調整した。H₂PtCl₆・6H₂O(0.40g)の脱イオン水(およそ10mL)溶液を炭素スラリーに約8分間かけて滴下して添加した。得られたスラリーのpHは、白金溶液の添加の終了時にpH3.60まで降下した。得られたスラリーをさらに10分間周囲温度で攪拌し、pHがpH4.05に上昇した。pHを、次いで、1M NaOHによって約pH5.0に調整し、得られた溶液をさらに8分間攪拌した。スラリーを、次いで、pHを1M NaOH溶液の添加によって約pH5.0に維持しながら、約15分間かけて60℃まで加熱した。5分間で60℃の温度に達したら、スラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によって約pH6.0に増加させ、10分間維持

40

50

した。スラリーのpHを約pH6.5に再び増加させ、さらに10分間維持した。得られたスラリーを次いで約10分で約50 未満に冷却した。NaBH₄の14M NaOH(12重量%、0.50g)溶液を脱イオン水で5mLに希釈し；希釈した溶液を上記の調製したスラリーに5分間かけて滴下して添加した。攪拌をかかると添加後さらに5分間継続し、スラリーの得られるpHがpH8.41に上昇した。スラリーを、次いで、9.16の終了pHで約10分間かけて約57 に加熱した。濾過後、湿潤ケーキを6.03の最終pHで脱イオン水(4×350mL)によって50 で洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下約110 で10時間乾燥して、乾燥した1重量%のPt/C触媒(15.3g)を得た。

【0095】

D. 方法III

活性炭(15.5g)を懸濁させて、約45分間攪拌しながら脱イオン水(およそ120mL)中のスラリーを形成した。得られたスラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によってpH9.00に調整した。H₂PtCl₆・6H₂O(0.41g)の脱イオン水(およそ10mL)溶液を炭素スラリーに約8.5分間かけて滴下して添加した。得られたスラリーのpHは、白金溶液の添加の終了時にpH3.99まで降下した。得られたスラリーをさらに20分間周囲温度で攪拌し、pHがpH4.77に上昇した。pHを、次いで、1M NaOHによって約pH5.0に調整した。スラリーを、次いで、pHを1M NaOH溶液の添加によって約pH5.0に維持しながら、約15分間かけて60 まで加熱した。5分間で60 の温度に達したら、スラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によって約pH6.0に増加させ、10分間維持した。スラリーのpHを約pH6.5に再び増加させ、さらに10分間維持した。得られたスラリーを次いで約15分で約50 未満に冷却した。NaBH₄の14M NaOH(12重量%、0.52g)溶液を脱イオン水で5mLに希釈し；希釈した溶液を上記の調製したスラリーに5分間かけて滴下して添加した。攪拌をかかると添加後さらに5分間継続し、スラリーの得られるpHがpH8.14に上昇した。スラリーを、次いで、8.94の終了pHで約10分間かけて約55 に加熱した。濾過後、湿潤ケーキを6.38の最終pHで脱イオン水(4×350mL)によって50 で洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下約110 で10時間乾燥して、乾燥した1重量%のPt/C触媒(15.2g)を得た。

【0096】

E. 方法IV

活性炭(15.6g)を懸濁させて、約27分間攪拌しながら脱イオン水(およそ110mL)中のスラリーを形成した。得られたスラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によってpH8.50に調整した。H₂PtCl₆・6H₂O(0.41g)の脱イオン水(およそ10mL)溶液を、1M NaOHを共添加して、炭素スラリーに約12分間かけて滴下して添加した。得られたスラリーのpHは、白金溶液の添加の終了時にpH4.57まで降下した。得られたスラリーをさらに30分間周囲温度で攪拌し、pHがpH5.12に上昇した。スラリーを、次いで、約14分間かけて60 に加熱し、一方で、pHはpH4.11に降下した。60 の温度に達したら、スラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によって15分間、約pH4.1に維持した。その後、pHを約pH4.5に増加させ、さらに10分間維持した。スラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によって10分毎に0.5の増加量で約pH6.0まで増加させた。スラリーの攪拌を60 及びpH6.0で10分間継続し、次いで、約15分で約45 に冷却した。NaBH₄の14M NaOH(12重量%、0.80g)溶液を脱イオン水で8mLに希釈し；希釈した溶液を上記の調製したスラリーに8分間かけて滴下して添加した。攪拌をかかると添加後さらに12分間継続し、スラリーの得られるpHが37 の温度でpH8.00に上昇した。スラリーを、次いで、8.81の終了pHで約16分間かけて約55 に加熱した。濾過後、湿潤ケーキを6.40の最終pHで脱イオン水(4×350mL)によって50 で洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下約110 で10時間乾燥して、乾燥した1重量%のPt/C触媒(15.2g)を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 7 】

F . 方法 V

活性炭 (1 5 . 6 g) を懸濁して、スラリーを 4 1 に約 2 0 分間加熱しながら、攪拌により、脱イオン水 (およそ 1 1 0 m L) 中のスラリーを形成した。得られたスラリーの pH を 1 M NaOH 溶液の添加によって pH 9 . 0 0 に調整した。H₂PtCl₆・6H₂O (0 . 4 1 g) の脱イオン水 (およそ 1 0 m L) 溶液を、スラリーの pH を 6 . 0 超にかつ温度を約 4 1 に維持しながら、1 M NaOH を共添加して、炭素スラリーに約 1 1 分間かけて滴下して添加した。スラリーを、次いで、約 4 1 でさらに 2 0 分間攪拌し、スラリーの pH を必要に応じて 1 M NaOH の共添加によって pH 6 . 1 に維持した。スラリーを、次いで、pH を 1 M NaOH によって pH 6 . 1 から pH 6 . 2 の間に維持しながら、約 2 0 分間かけて約 7 0 に加熱した。7 0 の温度に達したら、スラリーの pH を 1 M NaOH 溶液によって pH 7 . 0 に上昇させ、1 0 分間維持した。スラリーを約 1 7 分で 5 0 未満に冷却した後、脱イオン水 (1 0 m L) 中に希釈した NaBH₄ の 1 4 M NaOH (1 2 重量%、1 . 0 0 g) 溶液を 8 分間かけて滴下により添加した。攪拌をかかると同時にさらに 1 0 分間継続させ、スラリーの得られる pH が約 4 2 の温度で pH 9 . 5 2 に上昇した。スラリーを、次いで、9 . 7 8 の終了 pH で、約 1 0 分で約 6 0 に加熱した。濾過後、湿潤ケーキを 7 . 9 0 の最終 pH で脱イオン水 (4 × 3 5 0 m L) によって 5 5 で洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下約 1 1 0 で 1 0 時間乾燥して、乾燥した 1 重量%の Pt / C 触媒 (1 5 . 2 g) を得た。

10

【 0 0 9 8 】

G . 方法 V I

活性炭 (1 5 . 7 g) を懸濁させて、約 4 5 分間攪拌しながら脱イオン水 (およそ 1 1 0 m L) 中のスラリーを形成した。得られたスラリーの pH を 1 M HCl 溶液の添加によって約 pH 6 . 5 0 に調整した。H₂PtCl₆・6H₂O (0 . 4 0 g) の脱イオン水 (およそ 1 0 m L) 溶液を炭素スラリーに周囲温度で約 1 1 分間かけて滴下して添加した。得られたスラリーの pH は、白金溶液の添加の終了時に pH 3 . 2 7 まで降下した。得られたスラリーをさらに 2 2 分間周囲温度で攪拌し、pH が pH 3 . 6 5 に上昇した。pH を 1 M HCl 溶液によって pH 3 . 2 8 に調整した。スラリーを、次いで、さらに 1 8 分間攪拌し、スラリーの pH が pH 3 . 5 4 で終了した。スラリーを、次いで、約 1 5 分間かけて約 6 0 に加熱し、一方で、pH が pH 3 . 1 3 に降下した。6 0 に達したら、スラリーの pH を 1 M NaOH 溶液によって約 pH 3 . 5 に上昇させ、1 0 分間維持した。スラリーの pH を 1 M NaOH 溶液の添加によって 5 分毎に 0 . 5 の増加量で約 pH 6 . 0 まで増加させた。スラリーの攪拌を 6 0 及び pH 6 . 0 で 1 0 分間継続し、次いで約 5 0 未満に冷却した。脱イオン水 (4 . 5 m L) で希釈した NaBH₄ の 1 4 M NaOH (1 2 重量%、0 . 5 6 g) 溶液を、6 分間かけて滴下により添加した。攪拌をかかると同時にさらに 1 0 分間継続させ、スラリーの得られる pH が約 4 2 の温度で pH 7 . 9 5 に上昇した。スラリーを、次いで、8 . 6 4 の終了 pH で、約 1 0 分で約 5 2 に加熱した。濾過後、湿潤ケーキを 7 . 3 0 の最終 pH で脱イオン水 (約 5 0 で 3 × 3 0 0 m L、最後に周囲温度で 1 × 3 0 0 m L) によって洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下約 1 1 0 で 1 0 時間乾燥して、乾燥した 1 重量%の Pt / C 触媒 (1 5 . 2 g) を得た。

20

30

40

【 0 0 9 9 】

H . 方法 V I I

活性炭 (1 5 . 7 g) を懸濁させて、約 3 0 分間攪拌しながら脱イオン水 (およそ 1 1 0 m L) 中のスラリーを形成した。得られたスラリーの pH は、pH 7 . 7 3 であった。H₂PtCl₆・6H₂O (0 . 4 0 g) の脱イオン水 (およそ 1 0 m L) 溶液を炭素スラリーに約 1 5 分間かけて滴下して添加した。得られたスラリーの pH は、白金溶液の添加の終了時に pH 3 . 4 8 まで降下した。得られたスラリーをさらに 3 5 分間周囲温度で攪拌し、スラリーの pH が pH 4 . 0 3 に上昇した。スラリーを、次いで、pH を 1 M NaOH 溶液の添加によって約 pH 4 . 0 0 に維持しながら、およそ 2 0 分間かけて 6 0

50

に加熱した。60 の温度に達したら、スラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によって5分毎に0.5の増加量で約pH6.00まで増加させた。スラリーの攪拌を60及びpH6.0で10分間継続した。スラリーのpHを約pH6.5に再び増加させ、さらに15分間維持し、次いで、およそ50未満に冷却した。NaBH₄の14M NaOH(12重量%、0.60g)溶液を脱イオン水で10mLに希釈し；希釈した溶液を上記の調製したスラリーに15分間かけて滴下して添加した。添加が終了したら、スラリーを8.94の終了pHでおよそ52に加熱した。濾過後、湿潤ケーキを7.45の最終pHで脱イオン水(約50で3×300mL、最後に周囲温度で1×300mL)によって洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下およそ110で10時間乾燥して、乾燥した1重量%のPt/C触媒(15.3g)を得た。

10

【0100】

I. 方法VII Ia

活性炭(15.7g)を懸濁して、スラリーを45に約40分間加熱しながら、攪拌により、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)(1.19g)を含有する脱イオン水(およそ110mL)中のスラリーを形成した。得られたスラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によってpH7.45に調整した。H₂PtCl₆・6H₂O(0.41g)の脱イオン水(およそ10mL)溶液を炭素スラリーに約43~44の温度で約13分間かけて滴下して添加した。得られたスラリーのpHは、白金溶液の添加の終了時にpH3.06まで降下した。スラリーのpHをpH3.50に調整し、得られたスラリーを約43で5分間攪拌した。スラリーのpHをpH4.00に上昇させ、得られたスラリーをさらに15分間、約43で攪拌した。スラリーを、次いで、pHを1M NaOH溶液の添加によって約pH4.00で維持しながら、およそ10分間かけて60に加熱した。60の温度に達したら、スラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によって5分毎に0.5の増加量で約pH6.00まで増加させた。スラリーの攪拌を60及びpH6.0で10分間継続した。スラリーのpHを約pH6.5に再び増加させ、さらに15分間維持し、次いで、およそ50未満に冷却した。NaBH₄の14M NaOH(12重量%、0.60g)溶液を脱イオン水で10mLに希釈し；希釈した溶液を上記の調製したスラリーに16分間かけて滴下して添加した。添加が終了したら、スラリーを8.76の終了pHでおよそ56に加熱した。濾過後、湿潤ケーキを脱イオン水(約55で3×300mL、最後に周囲温度で1×300mL)で洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下およそ110で10時間乾燥して、乾燥した1重量%のPt/C触媒(16.2g)を得た。

20

30

【0101】

J. 方法VII Ib

活性炭(15.7g)を懸濁して、スラリーを70に約30分間加熱しながら、攪拌により、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)(2.44g)を含有する脱イオン水(およそ110mL)中のスラリーを形成した。得られたスラリーのpHを、スラリーを41に冷却しながら、1M NaOH溶液の添加によってpH6.95に調整した。1M NaOH溶液(約10滴)によって約pH1.4に予め調整した、H₂PtCl₆・6H₂O(0.41g)の脱イオン水(およそ10mL)溶液を、炭素スラリーに約41~42の温度で約14分間かけて滴下して添加した。得られたスラリーのpHは、白金溶液の添加の終了時にpH3.60まで降下し、スラリーをさらに6分間攪拌し続けた。スラリーのpHをpH4.50に調整し、得られたスラリーを約41で5分間攪拌した。スラリーのpHをpH5.50に上昇させた。スラリーを、次いで、pHを1M NaOH溶液の添加によって約pH5.50に維持しながら、およそ10分間かけて60に加熱した。60の温度に達したら、スラリーのpHを約pH6.50に増加した。スラリーの攪拌を60~62及びpH6.50で15分間継続し、次いで、溶液をおよそ50未満に冷却した。NaBH₄の14M NaOH(12重量%、0.60g)溶液を脱イオン水で10mLに希釈し；希釈した溶液を上記の調製したスラリーに11分間かけて滴下して添加した。添加が終了したら、溶液を10分間攪拌し続け、次いで、8.

40

50

80の終了pHで10分間かけておおよそ53に加熱した。濾過後、湿潤ケーキを脱イオン水(約50で3×300mL)によって洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下おおよそ110で10時間乾燥して、乾燥した1重量%のPt/C触媒(17.1g)を得た。

【0102】

K. 方法IX

活性炭(15.7g)を懸濁して、スラリーを45に約30分間加熱しながら、攪拌により、スクロース(1.20g)を含有する脱イオン水(おおよそ110mL)中のスラリーを形成した。得られたスラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によってpH7.63に調整した。H₂PtCl₆・6H₂O(0.41g)の脱イオン水(おおよそ10mL)溶液を炭素スラリーに約43~44の温度で約13分間かけて滴下して添加した。得られたスラリーのpHは、白金溶液の添加の終了時にpH3.45まで降下した。約44で、スラリーのpHを、5分間攪拌しながらpH3.50に調整し、次いで、10分毎に0.5の増加量で約pH4.50まで増加させた。スラリーを、次いで、pHを1M NaOH溶液の添加によって約pH4.50で維持しながら、おおよそ13分間かけて60に加熱した。60の温度に達したら、スラリーのpHを7分間で約pH5.00に、5分間でpH5.50に、10分間でpH6.00に、また、pH6.50に増加させた。スラリーの攪拌をpH6.50で15分間継続し、次いで、溶液をおおよそ50未満に冷却した。NaBH₄の14M NaOH(12重量%、0.60g)溶液を脱イオン水で10mLに希釈し；希釈した溶液を上記の調製したスラリーに12分間かけて滴下して添加した。添加が終了したら、溶液を10分間攪拌し続け、次いで、9.10の終了pHで12分間かけておおよそ56に加熱した。濾過後、湿潤ケーキを脱イオン水(約50で3×300mL、最後に周囲温度で1×300mL)によって洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下おおよそ110で10時間乾燥して、乾燥した1重量%のPt/C触媒(16.2g)を得た。

【0103】

L. 方法Xa

活性炭(15.6g)を懸濁させて、約27分間攪拌しながら脱イオン水(おおよそ110mL)中のスラリーを形成した。得られたスラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によってpH8.20に調整した。1M NaOH溶液(1.60g)によって約pH11.4に予め調整した、H₂PtCl₆・6H₂O(0.41g)の脱イオン水(おおよそ10mL)溶液を、炭素スラリーに、周囲温度で約18分間かけて滴下して添加した。得られたスラリーのpHは、白金溶液の添加の終了時にpH7.69まで降下し、次いで、スラリーを18分間攪拌し続けた。スラリーのpHをpH7.17からpH8.00まで約28で調整し、2分間攪拌した。スラリーを、次いで、pHを1M NaOH溶液の添加によって約pH8.00で維持しながら、おおよそ12分間かけて60に加熱した。60の温度に達したら、スラリーの攪拌を15分間継続し、次いで、溶液をおおよそ50未満に冷却した。NaBH₄の14M NaOH(12重量%、0.60g)溶液を脱イオン水で10mLに希釈し；希釈した溶液を上記の調製したスラリーに11分間かけて滴下して添加した。添加が終了したら、溶液を10分間攪拌し続け、次いで、9.54の終了pHで10分間かけておおよそ54に加熱した。濾過後、湿潤ケーキを脱イオン水(約50で3×300mL)によって洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下おおよそ110で10時間乾燥して、乾燥した1重量%のPt/C触媒(15.0g)を得た。

【0104】

M. 方法Xb

活性炭(15.7g)を懸濁して、スラリーを44に約34分間加熱しながら、攪拌により、脱イオン水(おおよそ110mL)中のスラリーを形成した。得られたスラリーのpHを1M NaOH溶液の添加によってpH8.34に調整した。H₂PtCl₆・6H₂O(0.41g)の脱イオン水(おおよそ10mL)溶液を、1M NaOH溶液(1.79g)によって約pH11.8に予め調整した。得られた白金酸溶液を、スラリーのpHを1M NaOH溶液によっておおよそpH8.0で維持しながら、44~45の温度で

約20分間かけて炭素スラリーに滴下により添加した。得られたスラリーのpHは白金溶液の添加の終了時にpH8.06で終了し、次いで、スラリーをpH8.00で20分間攪拌し続けた。スラリーを、次いで、pHを1M NaOH溶液の添加によって約pH8.00で維持しながら、およそ10分間かけて60に加熱した。60の温度に達したら、スラリーの攪拌を20分間継続し、次いで、溶液をおよそ50未満に冷却した。NaBH₄の14M NaOH(12重量%、0.60g)溶液を脱イオン水で10mLに希釈し；希釈した溶液を上記の調製したスラリーに10分間かけて滴下して添加した。添加が終了したら、溶液を10分間攪拌し続け、次いで、9.61の終了pHで10分間かけておよそ54に加熱した。濾過後、湿潤ケーキを脱イオン水(約50で3×300mL)によって洗浄した。触媒ケーキを次いで真空下およそ110で10時間乾燥して、乾燥した1重量%のPt/C触媒(15.2g)を得た。

【0105】

プロセスのパラメータを表5-A及び表5-Bにまとめる。

表5-A：活性炭上1%のPt触媒の調製(方法Ia~VII)のパラメータ

条件	方法Ia	方法II	方法III	方法IV	方法V	方法VI	方法VII
炭素の量(g)	15.0	15.7	15.5	15.6	15.6	15.7	15.7
初期炭素スラリー濃度(g/mL)	約0.10	約0.13	約0.13	約0.14	41℃で約0.14	約0.14	約0.14
初期スラリーのpH	8.48	8.33	9.00	8.50	9.00	6.50	7.73
H ₂ PtCl ₆ ・6H ₂ Oの量(g)	0.40	0.40	0.41	0.41	0.41	0.40	0.40
H ₂ PtCl ₆ ・6H ₂ Oの添加後のpH	5.17	3.60	3.99	4.57	41℃で6.0	3.27	3.48
第1加熱の温度	60℃	60℃	60℃	60℃	70℃	60℃	60℃
第1加熱の際のpH範囲	4.50~6.0	5.0~6.5	5.0~6.5	4.1~6.0	6.1~7.0	3.1~6.0	4.0~6.5
還元剤添加前の温度	<50℃	<50℃	<50℃	約45℃	<50℃	<50℃	<50℃
還元剤(14MNaOH中12重量%のNaBH ₄)の量(g)	0.50	0.50	0.52	0.80	1.00	0.56	0.60
NaBH ₄ 添加後のpH	7.59	8.41	8.14	8.00	9.52	7.95	8.51
第2加熱の温度	50℃	57℃	55℃	55℃	55℃	52℃	52℃
第2加熱後の終了pH	8.49	9.16	8.94	8.81	9.78	8.64	8.94
湿潤ケーキの水洗浄(4x)後のpH	7.51	6.03	6.38	6.40	7.90	7.30	7.45

10

20

30

40

50

表5 - B : 活性炭上1%のPt触媒の調製(方法VIIIa ~ Xb、Ib)のパラメータ

条件	方法VIIIa	方法VIIIb	方法IX	方法Xa	方法Xb	方法Ib
炭素の量(g)	15.7	15.7	15.7	15.6	15.7	15.0
初期炭素スラリー濃度(g/mL)	45°Cで約0.14	70°Cで約0.14	45°Cで約0.14	約0.14	45°Cで約0.14	約0.11
ポアブロッキング改質剤	CHDM(1.19g)	CHDM(2.44g)	スクロース(1.20g)	なし	なし	なし
初期スラリーのpH	7.45	41°Cで6.95	7.63	8.20	8.34	7.78
H ₂ PtCl ₆ ・6H ₂ Oの量(g)	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
H ₂ PtCl ₆ ・6H ₂ O溶液のpH調整	なし	pH1.4	なし	pH11.4	pH11.8	なし
H ₂ PtCl ₆ ・6H ₂ Oの添加後のpH	3.06	3.60	3.45	7.69	8.00	3.67
第1加熱の温度	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
第1加熱の際のpH範囲	4.0~6.5	5.5~6.5	4.5~6.5	8.0	8.0	4.0~6.0
還元剤添加前の温度	<50°C	<50°C	<50°C	<50°C	<50°C	<50°C
還元剤(14M NaOH中12重量%のNaBH ₄)の量(g)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	なし
第2加熱の温度	56°C	53°C	56°C	54°C	54°C	55°C
第2加熱後の終了pH	8.76	8.80	9.10	9.54	9.61	8.99

【0106】

実施例8 : 活性炭支持体上の1重量%のPtの長期サイクル研究

実施例2を一連の反応サイクルにわたって(例えば、30または40サイクルにわたって)1重量%のPt/C触媒を使用して繰り返した。第1触媒は、800で焼成した市販のPt/C触媒であった。第2触媒もまた、800で焼成したPt/C触媒であった。しかし、第2触媒は、実施例7における手順方法Iaに従って調製した。水素化反応の各ランにおいて、およそ755mg(乾燥基準)の各触媒、及び150gの、酢酸中30重量%の2,5-ジクロロニトロベンゼンを反応器内に投入した。水素を687kPa(85psig)の圧力で反応器に仕込んだ。反応器を45の温度に加熱した。一連の反応サイクルにわたるこれらのランの結果を表6に与える。

表6 : サイクル対脱塩素

10

20

30

40

50

サイクルの番号	市販の1重量%のPt/C				調製した1重量%のPt/C			
	2-CA+3-C A (モル%)	2-CA (モル%)	3-C A/2-CA 比	反応時間(分)	2-CA+3-CA (モル%)	2-CA (モル%)	3-CA/2-CA比	反応時間(分)
1	0.25	0.057	3.40	44	0.13	0.032	2.97	53
2	0.22	0.049	3.52	53	0.11	0.025	3.34	48
5	0.23	0.064	2.60	45	0.11	0.027	3.27	47
8	0.23	0.062	2.70	48	0.15	0.039	2.91	44
12	0.24	0.072	2.35	50	0.13	0.035	2.71	47
16	0.23	0.067	2.43	50	—	—	—	49
17	—	—	—	51	0.13	0.040	2.20	49
18	—	—	—	52	0.13	0.040	2.16	48
19	—	—	—	51	0.13	0.040	2.16	44
21	0.16	0.050	2.18	52	—	—	—	47
27	0.13	0.039	2.31	57	0.10	0.035	1.89	52
28	—	—	—	57	0.10	0.032	2.01	50
33	—	—	—	—	0.10	0.033	1.76	52
34	—	—	—	—	0.09	0.033	1.74	52
39	—	—	—	—	0.09	0.033	1.64	55
43	—	—	—	—	0.08	0.032	1.63	55

【0107】

両方の触媒が、長期使用後に良好な安定性を示した。結果は、好ましい脱塩素化合物2-クロロアニリンへのより高い選択性が両方の触媒において一連のサイクルにわたって観察されたことを確認している。これらの結果は、実施例6に提示されているものと一致している。

【0108】

実施例9：活性炭支持体上の1重量%のPtの長期サイクル研究

実施例8から調製した触媒の触媒表面を、STEMを使用して、焼成後及び43の水素化反応サイクルでの使用後に撮像した。図6及び7は、焼成後の触媒表面の一連の画像を表す。図8及び9は、43の水素化反応サイクル後の触媒表面の一連の画像を表す。これらの画像は、触媒が、多数の反応サイクルにわたって安定である（例えば、浸出に対して耐性がある）ことを示している。

【0109】

実施例10：活性炭支持体の分析

実施例9で1重量%のPt/C触媒において、及び実施例6で5重量%のPt/Cにおいて使用した活性炭支持体を、ラングミュア窒素吸収法を使用して、物性、例えば表面積について分析した。分析の結果を表7に与える。マイクロポア表面積は、2nm未満であるポアに起因している。外部表面積は、2nm超であるポアに起因している。

表7：選択した触媒の活性炭支持体の物性

10

20

30

40

50

炭素タイプ	合計ラングミュア表面積 (m ² /g)	マイクロポア表面積 (m ² /g)	外部表面積(m ² /g)	平均ポア径 (nm)
A ¹	2704	1944	760	2.3
B ²	1597	1294	303	2.0

1 : 実施例 9 で 1 重量 % の P t / C 触媒に使用した活性炭支持体。

2 : 実施例 6 で 5 重量 % の P t / 0 . 5 重量 % の F e / C 触媒に使用した活性炭支持体。

【 0 1 1 0 】

実施例 1 1 : 焼成した白金触媒による水素圧の効果

実施例 2 を、8 0 0 で焼成した 1 重量 % の P t / C 触媒によって繰り返した。このランにおいて、水素圧を、同じ床の触媒を使用しながら、反応サイクル 1 ~ 3 3 における 6 8 7 k P a (8 5 p s i g) から反応サイクル 3 4 ~ 4 0 における 9 6 3 k P a (1 2 5 p s i g) まで増加させた。酢酸中の 2 , 5 - ジクロロニトロベンゼン溶液 (3 0 重量 %) 及び 4 5 の反応温度を使用した。異なるサイクルにおけるこの実験の結果を表 8 に与える。

表 8 : 焼成した白金触媒による水素圧対脱塩素

サイクルの番号	1重量%のPt/C				反応時間(分)
	水素圧	2-CA+3-CA (モル%)	2-CA (モル%)	3-CA/2-CA 比	
1	687kPa (85psig)	0.25	0.057	3.40	44
2		0.22	0.049	3.52	53
5		0.23	0.064	2.60	45
8		0.23	0.062	2.70	48
12		0.24	0.072	2.35	50
16		0.23	0.067	2.43	50
17		—	—	—	51
18		—	—	—	52
19		—	—	—	51
21		0.16	0.050	2.18	52
27		0.13	0.039	2.31	57
28		—	—	—	57
33		—	—	—	—
34		963kPa(125psig)	0.11	0.031	2.66
35	—		—	—	48
36	—		—	—	48
37	—		—	—	49
38	—		—	—	49
39	—		—	—	49
40	0.081		0.022	2.72	50

【 0 1 1 1 】

結果は、より高い水素圧が反応をある程度加速したことを示している。また、水素圧の増加は、3 - C A / 2 - C A の比の増加によって示されているように、3 - クロロアニリン

形成への脱塩素を僅かに好んだ。

【0112】

実施例12：水素化の際の触媒の白金浸出

実施例2を、1重量%のPt/C触媒（焼成せず）及び900 で焼成した1重量%のPt/C触媒によって繰り返した。1重量%のPt/C触媒は市販のPt/C触媒であった。水素化反応手順のこれらのランにおいて、およそ755mg（乾燥基準）の触媒、及び150gの、酢酸中30重量%の2,5-ジクロロニトロベンゼンを反応器内に投入した。水素を687kPa（85psig）の圧力で反応器に仕込んだ。反応器を45 の温度に加熱した。水素化サイクル（サイクル1、2、及び3）の終わりに反応混合物を誘導結合プラズマ（ICP）法による白金金属分析を介して白金浸出について評価した。白金金属分析の結果を表9に与える。

10

表9：反応生成物混合物のICP金属分析

全Pt金属の百分率としての浸出Pt			
触媒焼成	水素化サイクル1	水素化サイクル2	水素化サイクル3
なし	0.63	0.20	0.10
900℃	0.22	0.08	0.05

【0113】

触媒の焼成は、反応環境における白金浸出を明らかに減少させた。

20

【0114】

実施例13：種々の方法によって調製した触媒の性能

実施例2を、実施例10に記載されている活性炭支持体上の、実施例7に示されている方法によって調製した様々な触媒によって繰り返した。触媒を、使用前に、高温（例えば、800、825、もしくは850）で焼成し、または焼成しなかった。水素化反応手順の各ランにおいて、およそ755mg（乾燥基準）の各触媒、及び150gの、酢酸中30重量%の2,5-ジクロロニトロベンゼンを反応器内に投入した。水素を687kPa（85psig）の圧力で反応器に仕込んだ。反応器を65 の温度に加熱した。これらのランの結果（第1及び第2サイクルの平均データ）を表10に与える。

30

表10：種々の方法によって調製した触媒の性能のまとめ

40

50

実験 番号	方法番 号 (実施例7)	炭素タイ プ (実施例10)	触媒焼成				
			なし		焼成		
			反応時間(分)	2-CA+3- CA (モル%)	温度 (°C)	反応時間 (分)	2-CA+3-C A (モル%)
13.1	Ia	B	39.7	0.52	850°C	49.5	0.25
13.2	Ia ¹	B	39.2	0.51	850°C	52.5	0.26
13.3	Ia	A	41.8	0.17	800°C	41.9	0.08
13.4	II	B	38.8	0.53	850°C	44.9	0.23
13.5	III	B	38.3	0.46	850°C	47.4	0.27
13.6	IV	B	37.3	0.50	850°C	47.5	0.21
13.7	V	B	37.7	0.52	850°C	44.9	0.27
13.8	VI	B	39.8	0.54	850°C	52.0	0.26
13.9	VI	B	39.8	0.54	850°C ³	69.4	0.27
13.1 0	VII	B	42.9	0.43	850°C	48.0	0.29
13.1 1	VIIIb	B	35.8	0.53	850°C	67.3	0.24
13.1 2	IX	B	38.8	0.54	825°C	61.2	0.24
13.1 3	Xa	B	35.9	0.62	850°C	43.9	0.30
13.1 4	Xb	B	33.7	0.60	850°C	42.8	0.29
13.1 5	Ib ²	B	62.3	0.44	800°C	69.9	0.16
13.1 6	Ib ²	B	62.3	0.44	850°C ³	154.5	0.26
13.1 7	Ib ²	B	62.3	0.44	750°C ³	42.4	0.66

1 : 方法 I a の最初の pH を pH 8 . 4 7 に調整した ; 2 : NaBH₄ 還元なし ; 3 : 5 % の水素ガスの存在下で焼成。

【 0 1 1 5 】

2 , 5 - ジクロロアニリンの脱塩素における 2 - 及び 3 - クロロアニリンへの選択性損失は、活性炭支持体の性質及び空隙率に依存している。炭素タイプ A 上に調製した触媒は、脱塩素化された生成物をあまり付与しないようであった。

【 0 1 1 6 】

同じタイプの活性炭上に種々のパラメータ、例えば pH 及び温度によって調製した (例えば、方法 I a、I I、I I I、I V、V、V I、及び V I I) 触媒によって観察された脱塩素選択性に有意な差は存在していない。

【 0 1 1 7 】

2 - 及び 3 - クロロアニリンへの僅かに増加した脱塩素は、クロロ白金酸溶液の pH をより高い pH (例えば、約 pH 1 1) に予め調整した、方法 X a 及び X b によって調製した触媒によって観察された。

【 0 1 1 8 】

10

20

30

40

50

より良好な脱塩素選択性は、白金前駆体を還元していない方法 I b によって調製した触媒によって達成された。しかし、触媒の活性は、より長い反応時間を有すると表されているように、より低いことが観察された。改良された選択性でのより低い活性は、水素化反応の際に水素によってインサイチュ還元されて、結果として、過剰なオストワルド熟成型の白金移動をもたらした、白金の過剰な凝集に起因した。より良好なアプローチは、高温で不活性雰囲気において炭素上で未還元白金前駆体を焼成することである。金属酸化物は、概して、支持体表面においてより高い移動度を有するため、不活性雰囲気における未還元白金前駆体の高温焼成は、白金を炭素によって高温（例えば、800）で還元する前にさらなる白金凝集をもたらす。このことは、観察された良好な脱塩素選択性（すなわち、0.16 mol%）の結果と一致しているが、より長い反応時間（すなわち、69.9分）とは一致していない。

10

【0119】

概して、水素雰囲気下での触媒の高温処理は、白金表面上への炭素質材料の起こり得るスピルオーバーに起因する触媒活性を低減した。

【0120】

実施例 14：種々の方法によって調製した触媒の性能

実施例 13 の実験 13.15（すなわち、触媒を NaBH_4 還元によらずに調製した）からの触媒表面を、STEM を使用して、焼成前及び（800 で）焼成後に撮像した。図 10 及び 11 は、焼成前の触媒表面の一連の画像を表す。図 12 及び 13 は、800 で焼成後の触媒表面の一連の画像を表す。これらの画像は、触媒が、高温（例えば、800）における炭素上の未還元白金前駆体の焼成後に白金凝集をもたらすことを示している。実験 13.17 からの触媒表面もまた、STEM を使用して、（750 において 5% の水素ガスの存在下で）焼成後に撮像した。図 14 及び 15 は、750 において 5% の水素ガスの存在下で焼成後の触媒表面の一連の画像を表す。これらの画像は、水素雰囲気下での触媒の高温処理が、炭素上への未還元白金前駆体の白金凝集を低減することを示している。

20

【0121】

実施例 15：種々の反応溶媒における水素化パラメータ

実施例 2 を、活性炭（実施例 10 のタイプ B）上に実施例 7 の方法 V によって調製した触媒によって繰り返し、この触媒を、焼成せずに合成したまま使用し；反応溶媒をラン間で変化させた。水素化反応手順のこれらのランにおいて、およそ 755 mg（乾燥基準）の触媒、及び 150 g の、溶媒（すなわち、酢酸、イソプロパノール、またはメタノール）中 30 重量% の 2,5-ジクロロニトロベンゼンを反応器内に投入した。反応器に仕込む水素の量は、酢酸またはイソプロパノールのいずれかにおけるランでは 687 kPa（85 psig）であり、メタノールにおけるランでは 584 kPa（70 psig）であった。反応器の温度を、（酢酸もしくはイソプロパノールのいずれかにおけるランでは）65、（イソプロパノールにおけるランでは）55、または（メタノールにおけるランでは）45 で変動させた。9 反応サイクル後のこれらのランの結果を表 11 に与える。

30

表 11：種々の溶媒における反応パラメータ

40

50

サイ クル 番号	酢酸 (85psig H ₂ , 65°C)		イソプロパノール (85psig H ₂ , 65°C)		イソプロパノール (85psig H ₂ , 55°C)		メタノール (70psig H ₂ , 45°C)	
	2-CA+3- CA (モル%)	反応時 間 (分)	2-CA+3- CA (モル%)	反応 時間 (分)	2-CA+3-CA (モル%)	反応 時間 (分)	2-CA+3-C A (モル%)	反応 時間 (分)
1	0.54	39.7	0.50	40.8	0.39	41.8	0.58	39.7
2	0.63	36.7	0.62	36.7	0.56	39.8	0.65	34.6
3	0.63	39.9	0.82	36.8	0.62	40.8	0.57	39.7
4	0.58	35.6	0.93	37.7	0.39	38.7	—	—
5	0.62	36.6	0.89	35.7	0.54	38.6	0.51	40.8
6	0.56	35.7	0.83	36.7	0.64	40.9	0.50	46.0
7	0.49	35.7	0.47	34.7	0.59	40.8	0.48	42.8
8	0.53	36.7	0.72	34.7	0.40	38.8	0.48	41.8
9	0.56	35.7	0.80	35.7	0.49	38.7	0.48	42.8
平均	0.57	36.9	0.73	36.6	0.51	39.9	0.53	41.0

10

【0122】

20

酢酸中で触媒が同様の性能を有するために、反応パラメータ（すなわち、反応温度及び水素圧）をイソプロパノールまたはメタノールのいずれかにおけるラン用に調整した。イソプロパノール（55、85psig H₂）またはメタノール（45、70psig H₂）のいずれかにおける2-及び3-クロロアニリンへの脱塩素は、表11に示されている、酢酸（65、85psig H₂）におけるものと同様である。平均反応時間は、酢酸（65で、85psig H₂）、イソプロパノール（65で、85psig H₂）、イソプロパノール（isopropnaol）（55で、85psig H₂）、及びメタノール（45で、70psig H₂）で、それぞれ、36.9、36.6、39.9及び41.0分の時点で全ての条件下で同様であった。

【0123】

30

本発明またはその好ましい実施形態（複数可）の要素を導入するとき、冠詞「1つの（a）」、「1つの（an）」、「上記（the）」及び「上記（said）」は、1以上のかかる要素が存在することを意味することが意図される。用語「含む（comprising）」、「含む（including）」及び「有する（having）」は、包括的であり、また、列挙されている要素以外のさらなる要素が存在してよいことを意味することが意図される。

【0124】

上記に鑑みて、本発明のいくつかの目的が達成され、他の有利な結果が達成されていることが分かる。

【0125】

40

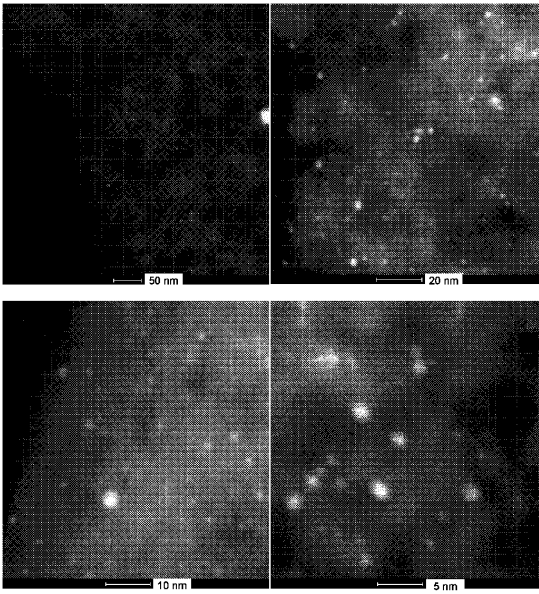
上記の触媒及びプロセスにおいて発明の範囲から逸脱することなく種々の変更がなされ得るように、上記の詳細な説明に含まれ、また、添付の図（複数可）に示されている全ての事項が、例示的であり、また、限定的な意味ではないと解釈されることが意図される。

50

【 図面 】

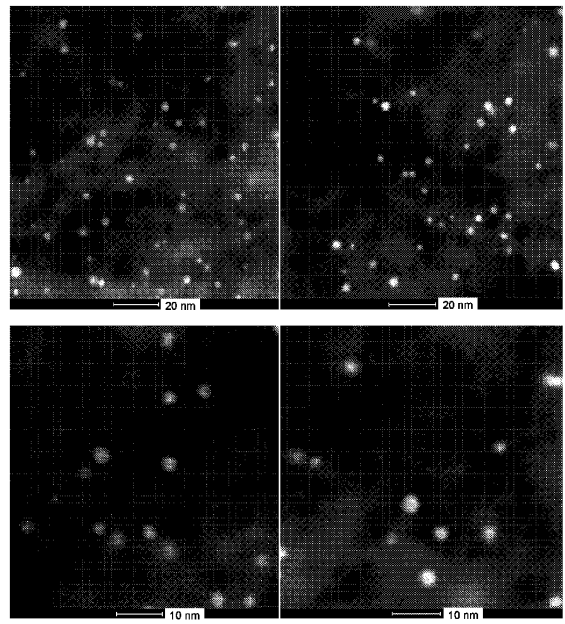
【 図 1 】

FIG. 1



【 図 2 】

FIG. 2

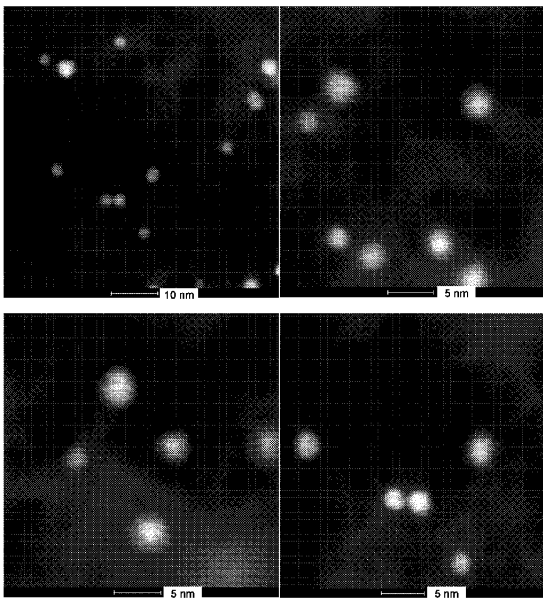


10

20

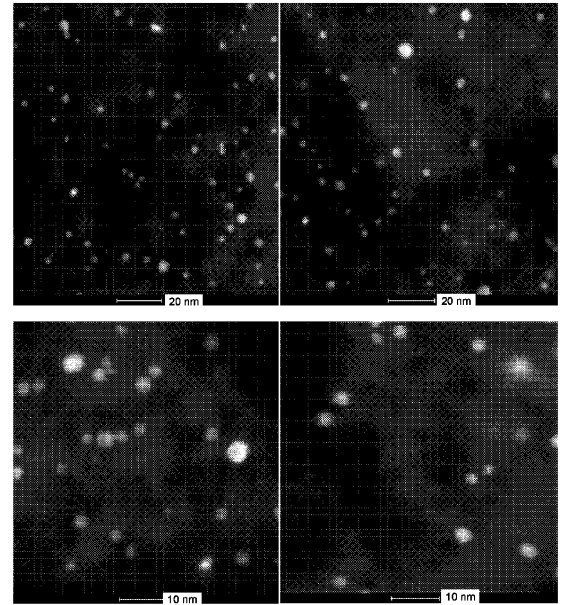
【 図 3 】

FIG. 3



【 図 4 】

FIG. 4



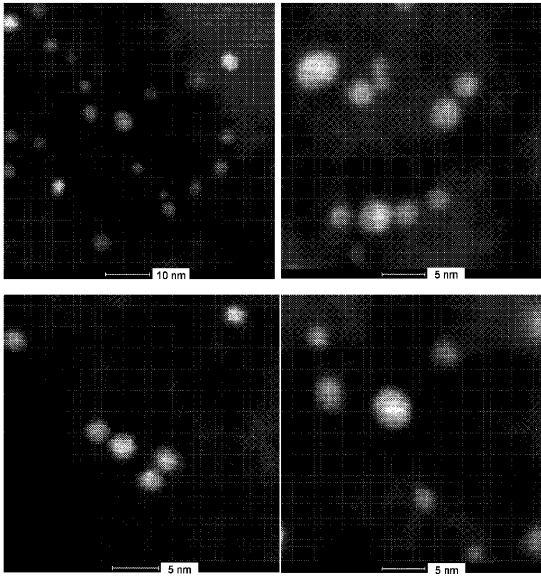
30

40

50

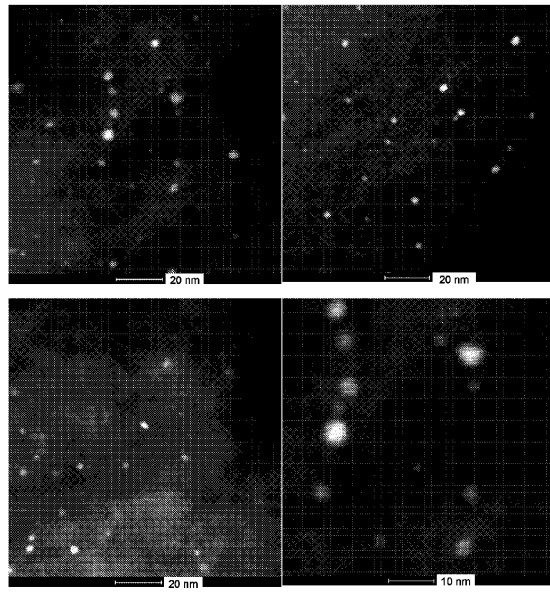
【 図 5 】

FIG. 5



【 図 6 】

FIG. 6

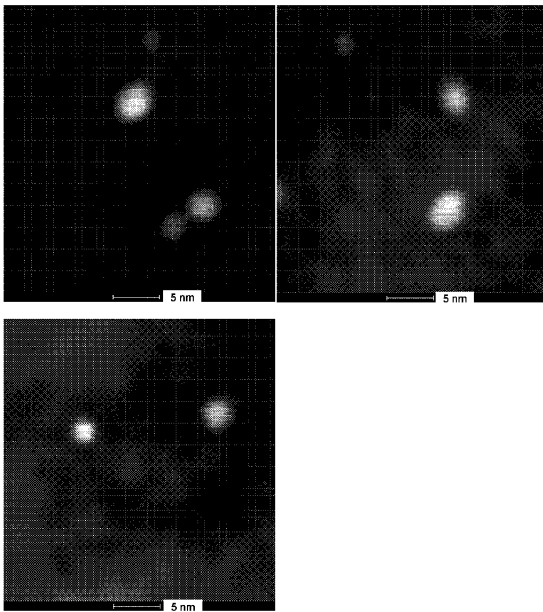


10

20

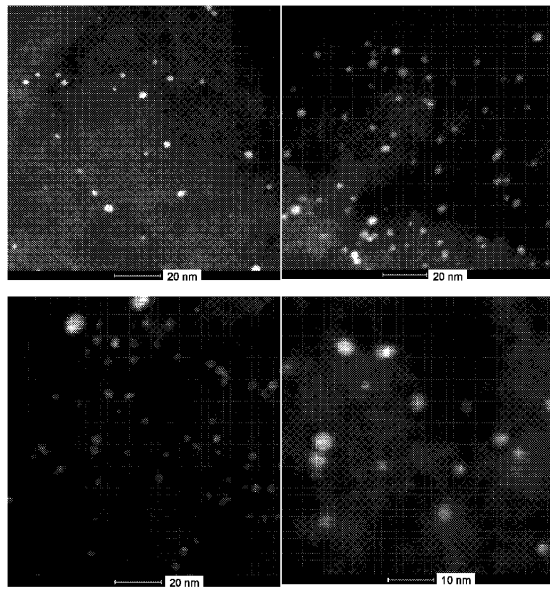
【 図 7 】

FIG. 7



【 図 8 】

FIG. 8



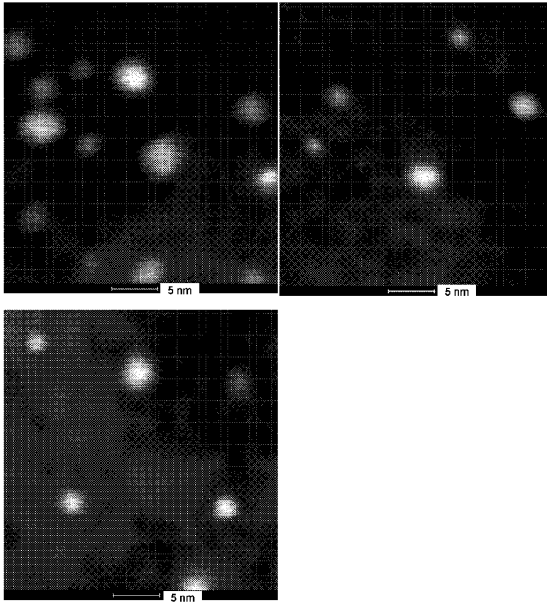
30

40

50

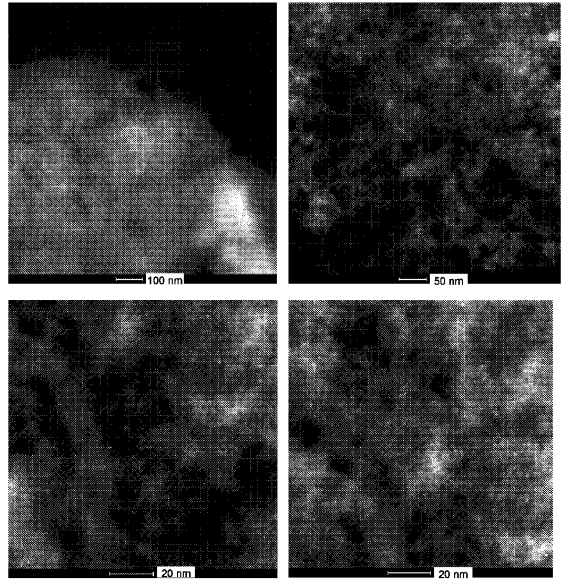
【 9 】

FIG. 9



【 1 0 】

FIG. 10

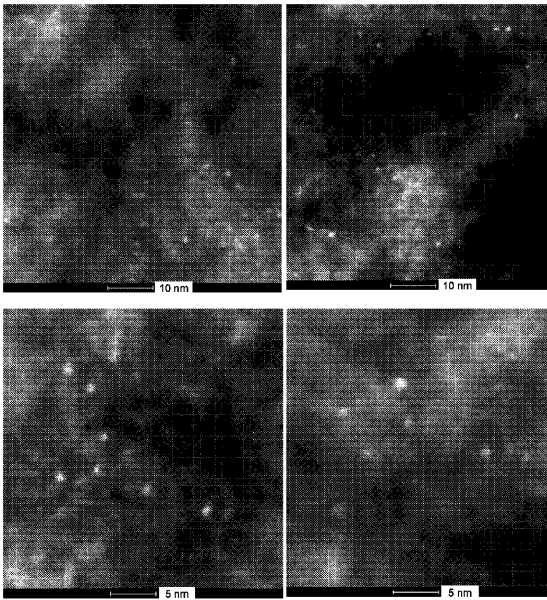


10

20

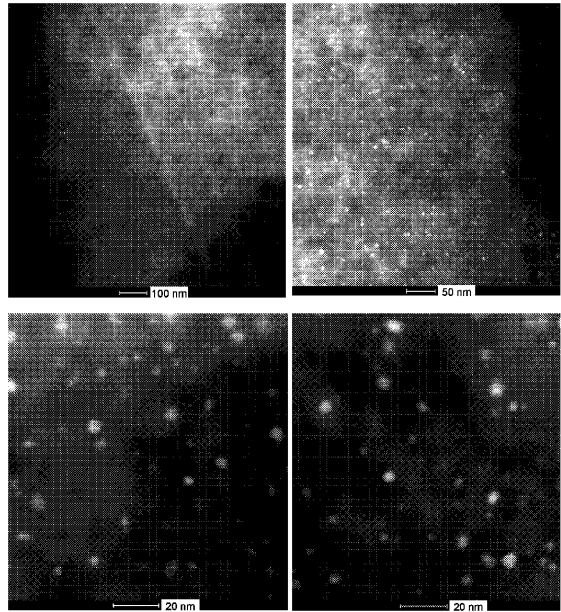
【 1 1 】

FIG. 11



【 1 2 】

FIG. 12



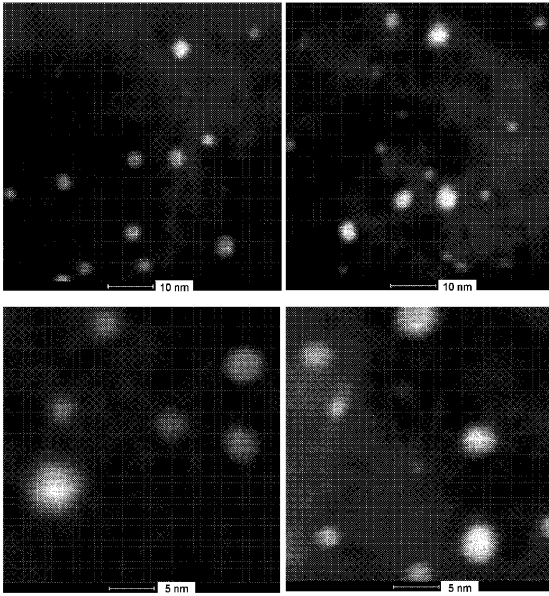
30

40

50

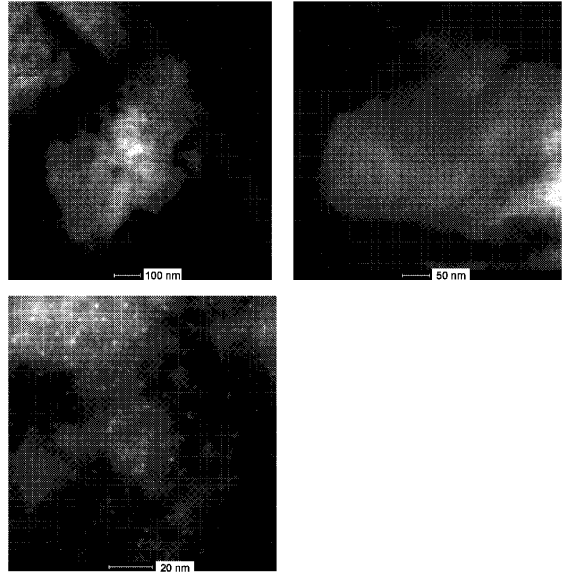
【 13 】

FIG. 13



【 14 】

FIG. 14

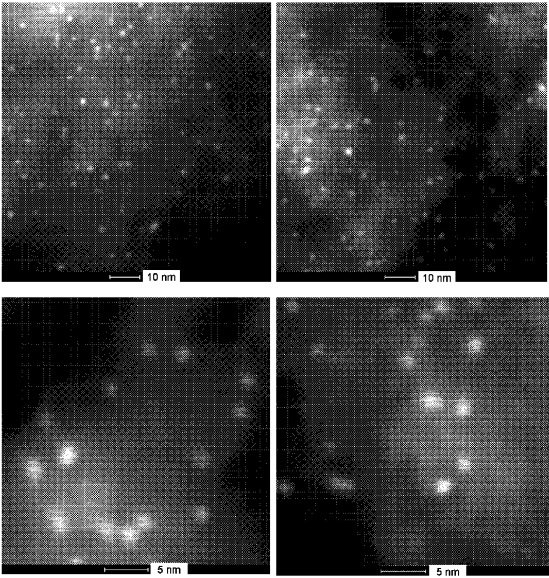


10

20

【 15 】

FIG. 15



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

B 0 1 J 23/89 (2006.01)
C 0 7 B 61/00 (2006.01)

F I

B 0 1 J 23/89 Z
 C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 弁理士 安藤 健司
 100143823

(74)代理人 弁理士 市川 英彦
 100183519

(74)代理人 弁理士 櫻田 芳恵
 100196483

(74)代理人 弁理士 川崎 洋祐
 100203035

(74)代理人 弁理士 五味淵 琢也
 100160749

(74)代理人 弁理士 飯野 陽一
 100160255

(74)代理人 弁理士 市川 祐輔
 100202267

(74)代理人 弁理士 森山 正浩
 100182132

(74)代理人 弁理士 河野 隆
 100146318

(74)代理人 弁理士 岩瀬 吉和
 100127812

(72)発明者 弁理士 城山 康文
 カム・トゥ・ワン

アメリカ合衆国 6 3 1 6 7 ミズーリ州セントルイス、ノース・リンドバーグ・ブルバード 8 0 0
 番、メール・ストップ・イー 1 エヌエイ、モンサント・カンパニー内

(72)発明者 ジョン・エイチ・アン

アメリカ合衆国 6 3 1 6 7 ミズーリ州セントルイス、ノース・リンドバーグ・ブルバード 8 0 0
 番、メール・ストップ・イー 1 エヌエイ、モンサント・カンパニー内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献

特公昭 5 1 - 0 2 0 3 2 0 (J P , B 1)
 国際公開第 2 0 1 5 / 0 9 5 2 8 4 (W O , A 1)
 特表 2 0 1 4 - 5 0 8 1 0 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 2 4 8 9 7 2 (J P , A)
 特開平 1 0 - 1 9 5 0 3 0 (J P , A)
 特開昭 5 1 - 1 2 2 0 2 9 (J P , A)
 特表 2 0 1 3 - 5 2 3 7 1 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 2 0 9 / 0 0
 C 0 7 C 2 1 1 / 0 0
 C 0 7 C 6 5 / 0 0
 C 0 7 C 5 1 / 0 0
 B 0 1 J 2 3 / 0 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)