

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成25年1月17日 (2013.1.17)

【公表番号】特表2012-510361(P2012-510361A)

【公表日】平成24年5月10日 (2012.5.10)

【年通号数】公開・登録公報2012-018

【出願番号】特願2011-538867(P2011-538867)

【国際特許分類】

B 0 1 J 23/46 (2006.01)

C 0 1 B 7/04 (2006.01)

B 0 1 J 35/02 (2006.01)

B 0 1 J 37/00 (2006.01)

B 0 1 J 35/08 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 23/46 3 0 1 M

C 0 1 B 7/04 A

B 0 1 J 35/02 H

B 0 1 J 35/02 N

B 0 1 J 37/00 F

B 0 1 J 37/00 C

B 0 1 J 37/00 D

B 0 1 J 35/08 B

B 0 1 J 35/02 A

B 0 1 J 35/02 C

【手続補正書】

【提出日】平成24年11月21日 (2012.11.21)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 4】

図 1 は、ルテニウム化合物ナノ粒子状コア 1 および酸化ジルコニウムのシェル 2 からなる本発明の触媒粒子 (d) の概略図の構造を示し、ルテニウム化合物のナノ粒子状コア 1 の外径が、酸化ジルコニウムのシェル 2 の内径より小さいので、空洞がこの 2 つの間に存在する。さらに、図 1 は、本発明の方法の中間工程の概略図を示す。最初に、ルテニウム化合物のナノ粒子状コア 1 が (a) に存在し、これは、次いで (b) ケイ酸塩層 3 により本発明の方法の工程 b) において被覆される。酸化ジルコニウムのシェル 2 は、ケイ酸塩層 3 の周りに形成され、ルテニウム化合物のナノ粒子状コア 1、第 1 ケイ酸塩シェル 3 および酸化ジルコニウムのさらなるシェル 2 からなる粒子 (c) が最初に形成される。次いで、ケイ酸塩シェル 3 の溶解は、本発明の触媒粒子 (d) を提供する。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

〔1〕 酸化ジルコニウムまたは酸化チタンの周囲ガスーおよび液体ー透過性シェルを有するルテニウム化合物からなるナノ粒子状コアを含むことを特徴とする、塩化水素および／または塩素の存在下での不均一触媒酸化のための触媒。

〔2〕 ルテニウム化合物からなるナノ粒子状コアの粒径分布は、0.1～100 nm、好ましくは0.3～70 nm、より好ましくは0.5～40 nmの平均 (d50) を有することを特徴とする、〔1〕に記載の触媒。

〔３〕 酸化ジルコニウムまたは酸化チタンのシェルの内径は、ナノ粒子状ルテニウムコアの外径より大きいことを特徴とする、〔１〕または〔２〕に記載の触媒。

〔４〕 酸化ジルコニウムまたは酸化チタンのシェルの内径は、１０～１０００nm、好ましくは１５～５００nm、より好ましくは２０～３００nmであることを特徴とする、〔３〕に記載の触媒。

〔５〕 酸化ジルコニウムまたは酸化チタンの層厚みは、１０～１００nm、好ましくは１５～８０nm、より好ましくは１５～４０nmの範囲内であることを特徴とする、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の触媒。

〔６〕 酸化ジルコニウムまたは酸化チタンのガスーおよび液体ー透過性シェルにより囲まれた前記ナノ粒子状ルテニウムコアの多くを含む成形体の形態で存在することを特徴とする、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の触媒。

〔７〕 不均一触媒酸化反応のための触媒を、塩化水素および／または塩素の存在下で製造する方法であって、以下の工程：

a) ルテニウム化合物からなるナノ粒子状コアを製造する工程、

b) 工程a) から製造されたナノ粒子状ルテニウムコアをケイ酸塩層で被覆する工程、

c) 工程b) から得られた粒子を多孔質酸化ジルコニウムまたは酸化チタンのシェルでさらに被覆する工程、

d) 工程c) から得られた粒子からケイ酸塩をアルカリを用いて除去する工程を少なくとも含む方法。

〔８〕 ルテニウム化合物は、酸化ルテニウム、ルテニウムカルボニル錯体、無機酸のルテニウム塩、ルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムアミン錯体およびその混合形態からなるリストから選択されることを特徴とする、〔７〕に記載の方法。

〔９〕 工程c) におけるさらなる被覆は、少なくとも１つの酸化ジルコニウムシェルまたは酸化チタンシェル前駆体の加水分解により行うことを特徴とする、〔７〕および〔８〕に記載の方法。

〔１０〕 前記方法の工程d) からの触媒を、球体、環状、星形（三葉または四葉）、タブレット、円筒形または車輪形の形態での成形体に、圧縮法、噴霧乾燥法および／または押出法によりさらに加工することを特徴とする、〔７〕～〔９〕のいずれかに記載の方法。

〔１１〕 〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の触媒または〔７〕～〔１０〕のいずれかに記載の方法から得られた物質の１つの、塩化水素の塩素への不均一触媒酸化のための触媒としての使用。

〔１２〕 酸化ジルコニウムまたは酸化チタンの周囲ガスーおよび液体ー透過性シェルを有するルテニウムからなるナノ粒子状コアを含む触媒の存在下で行うことを特徴とする、塩素を塩化水素から製造するための方法。

〔１３〕 ２５０℃を越える、好ましくは３５０℃を越える、より好ましくは４５０℃を越える温度で行うことを特徴とする、〔１２〕に記載の方法。

【手続補正２】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項１】

酸化ジルコニウムまたは酸化チタンの周囲ガスーおよび液体ー透過性シェルを有するルテニウム化合物からなるナノ粒子状コアを含むことを特徴とする、塩化水素および／または塩素の存在下での不均一触媒酸化のための触媒。

【請求項２】

酸化ジルコニウムまたは酸化チタンのシェルの内径は、ナノ粒子状ルテニウムコアの外径より大きいことを特徴とする、請求項１に記載の触媒。

【請求項 3】

不均一触媒酸化反応のための触媒を、塩化水素および／または塩素の存在下で製造する方法であって、以下の工程：

- a) ルテニウム化合物からなるナノ粒子状コアを製造する工程、
 - b) 工程 a) から製造されたナノ粒子状ルテニウムコアをケイ酸塩層で被覆する工程、
 - c) 工程 b) から得られた粒子を多孔質酸化ジルコニウムまたは酸化チタンのシェルでさらに被覆する工程、
 - d) 工程 c) から得られた粒子からケイ酸塩をアルカリを用いて除去する工程
- を少なくとも含む方法。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の触媒または請求項 3 に記載の方法から得られた物質の 1 つの、塩化水素の塩素への不均一触媒酸化のための触媒としての使用。

【請求項 5】

酸化ジルコニウムまたは酸化チタンの周囲ガスーおよび液体ー透過性シェルを有するルテニウムからなるナノ粒子状コアを含む触媒の存在下で行うことを特徴とする、塩素を塩化水素から製造するための方法。