

【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26年10月9日(2014.10.9)

【公表番号】特表2013-536075(P2013-536075A)

【公表日】平成25年9月19日(2013.9.19)

【年通号数】公開・登録公報2013-049

【出願番号】特願2013-525270(P2013-525270)

【国際特許分類】

B 0 1 J 27/135 (2006.01)

C 0 1 B 7/04 (2006.01)

B 0 1 J 37/08 (2006.01)

B 0 1 J 37/02 (2006.01)

B 0 1 J 32/00 (2006.01)

B 0 1 J 23/14 (2006.01)

【 F I 】

B 0 1 J 27/135 M

C 0 1 B 7/04 A

B 0 1 J 37/08

B 0 1 J 37/02 1 0 1 A

B 0 1 J 32/00

B 0 1 J 23/14 M

【手続補正書】

【提出日】平成26年8月21日(2014.8.21)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 1 8 】

触媒活性類として、少なくとも 1 種のオキシ塩化ルテニウム化合物を使用することが特に好ましい。本発明において、オキシ塩化ルテニウム化合物は、酸素および塩素の両方がルテニウムとのイオン結合ないし極性共有結合を有している化合物である。そのような化合物は、一般式： RuO_xCl_y で示される。好ましくは、この種類の様々なオキシ塩化ルテニウム化合物は、触媒中に同時に存在する。所定の特に好ましいオキシ塩化ルテニウム化合物の例は、とりわけ下記組成物を包含する： $RuOCl_2$ 、 Ru_2OCl_5 および Ru_2OCl_6 。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 5 6 】

以下の実施例により本発明を説明する。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

〔 1 〕担体物質として少なくとも二酸化スズ、および触媒活性物質として少なくとも 1 種のルテニウム含有化合物を含んでなる触媒組成物であって、担体物質が、触媒活性物質の適用前に少なくとも 450 の温度で酸化気体の存在下、特に空気の存在下に焼成したものであることを特徴とする触媒組成物。

〔 2 〕ルテニウム化合物がハロゲンおよび / または酸素含有ルテニウム化合物であることを特徴とする、上記〔 1 〕に記載の組成物。

〔 3 〕ルテニウム化合物中のハロゲンが、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選択され、特に塩素であることを特徴とする、上記〔 2 〕に記載の組成物。

〔 4 〕触媒活性ルテニウム化合物が、塩化ルテニウム、オキシ塩化ルテニウム、および塩化ルテニウムと酸化ルテニウムとの混合物からなる群から選択され、特にオキシ塩化ルテニウム化合物であることを特徴とする、上記〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の組成物。

〔 5 〕触媒活性ルテニウム化合物が一般式： $RuCl_xO_y$ 〔式中、 x は0.8～1.5の数であり、 y は0.7～1.6の数である〕で示される混合化合物であることを特徴とする、上記〔 4 〕に記載の組成物。

〔 6 〕触媒活性物質の適用前に担体物質を焼成する過程の温度が少なくとも500、好ましくは少なくとも700、より好ましくは700～1100であることを特徴とする、上記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の組成物。

〔 7 〕触媒活性物質の適用前に担体物質を焼成する時間が0.5～10時間、好ましくは1～6時間であることを特徴とする、上記〔 1 〕～〔 6 〕のいずれかに記載の組成物。

〔 8 〕触媒活性物質の適用前に担体物質を焼成する際の酸化気体が、10～50体積%、好ましくは15～25体積%の酸素含量を有することを特徴とする、上記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の組成物。

〔 9 〕触媒が、溶媒の除去工程が少なくとも80、好ましくは少なくとも100での乾燥工程を含む方法によって得られることを特徴とする、上記〔 1 〕～〔 8 〕のいずれかに記載の組成物。

〔 10 〕特に酸素含有雰囲気中、より好ましくは空気中、少なくとも200、好ましくは少なくとも240、より好ましくは250～650の温度で、ハロゲン含有ルテニウム化合物を担持した担体物質を焼成することによって得られることを特徴とする、上記〔 1 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の組成物。

〔 11 〕触媒組成物全体に対するハロゲン含有ルテニウム化合物由来ルテニウムの割合が、特に焼成後、0.5～5重量%、好ましくは1.0～4重量%、より好ましくは1.5～3重量%であることを特徴とする、上記〔 1 〕～〔 10 〕のいずれかに記載の組成物。

〔 12 〕二酸化スズの90%超、好ましくは全てがスズ石構造であることを特徴とする、上記〔 1 〕～〔 11 〕のいずれかに記載の組成物。

〔 13 〕固体触媒上で塩化水素を酸素によって触媒気相酸化することによる塩素の製造方法であって、触媒が、担体物質として少なくとも二酸化スズ、および触媒活性物質として少なくとも1種のルテニウム含有化合物を含んでなり、使用する触媒が、上記〔 1 〕～〔 12 〕のいずれかに記載の組成物であることを特徴とする方法。

〔 14 〕塩化水素の気相酸化が、180～500、好ましくは200～450、より好ましくは250～420の温度で塩化水素および酸素を含んでなる気体を流通させることを含み、生じた塩素を、反応水並びに未転化の酸素および塩化水素から分離することを特徴とする、上記〔 13 〕に記載の方法。

〔 15 〕1～25 bar、好ましくは1.2～20 bar、より好ましくは1.5～17 bar、特に好ましくは2.0～15 barの圧力で気相酸化を実施することを特徴とする、上記〔 13 〕または〔 14 〕に記載の方法。

〔 16 〕断熱的または等温的、特に断熱的に気相酸化を実施することを特徴とする、上記〔 13 〕～〔 15 〕のいずれかに記載の方法。

〔 17 〕塩化水素の酸素による触媒気相酸化における触媒のための、二酸化スズ含有焼成触媒担体の使用。

【手続補正3】

【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】**

担体物質として少なくとも二酸化スズ、および触媒活性物質として少なくとも 1 種のルテニウム含有化合物を含んでなる触媒組成物であって、担体物質が、触媒活性物質の適用前に少なくとも 450 の温度で酸化気体の存在下、特に空気の存在下に焼成したものであることを特徴とする触媒組成物。

【請求項 2】

ルテニウム化合物がハロゲンおよび / または酸素含有ルテニウム化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

ルテニウム化合物中のハロゲンが、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選択され、特に塩素であることを特徴とする、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

触媒活性ルテニウム化合物が、塩化ルテニウム、オキシ塩化ルテニウム、および塩化ルテニウムと酸化ルテニウムとの混合物からなる群から選択され、特にオキシ塩化ルテニウム化合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

触媒活性ルテニウム化合物が一般式： $RuCl_xO_y$ [式中、 x は 0.8 ~ 1.5 の数であり、 y は 0.7 ~ 1.6 の数である] で示される混合化合物であることを特徴とする、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

触媒活性物質の適用前に担体物質を焼成する過程の温度が少なくとも 500 、好ましくは少なくとも 700 、より好ましくは 700 ~ 1100 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

触媒活性物質の適用前に担体物質を焼成する時間が 0.5 ~ 10 時間、好ましくは 1 ~ 6 時間であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

触媒活性物質の適用前に担体物質を焼成する際の酸化気体が、10 ~ 50 体積%、好ましくは 15 ~ 25 体積%の酸素含量を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

触媒が、少なくとも 1 種のハロゲン含有ルテニウム化合物の溶液または懸濁液を二酸化スズ含有焼成担体に適用する工程、および溶媒を除去する工程を含む方法によって得られ、溶媒の除去工程が少なくとも 80 、好ましくは少なくとも 100 での乾燥工程を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】

特に酸素含有雰囲気中、より好ましくは空気中、少なくとも 200 、好ましくは少なくとも 240 、より好ましくは 250 ~ 650 の温度で、ハロゲン含有ルテニウム化合物を担持した担体物質を焼成することによって得られることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 11】

触媒組成物全体に対するハロゲン含有ルテニウム化合物由来ルテニウムの割合が、特に焼成後、0.5 ~ 5 重量%、好ましくは 1.0 ~ 4 重量%、より好ましくは 1.5 ~ 3 重量%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 12】

二酸化スズの 90 % 超、好ましくは全てがスズ石構造であることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 13】

固体触媒上で塩化水素を酸素によって触媒気相酸化することによる塩素の製造方法であ

って、触媒が、担体物質として少なくとも二酸化スズ、および触媒活性物質として少なくとも１種のルテニウム含有化合物を含んでなり、使用する触媒が、請求項１～１２のいずれかに記載の組成物であることを特徴とする方法。

【請求項１４】

塩化水素の気相酸化が、１８０～５００、好ましくは２００～４５０、より好ましくは２５０～４２０の温度で塩化水素および酸素を含んでなる気体を流通させることを含み、生じた塩素を、反応水並びに未転化の酸素および塩化水素から分離することを特徴とする、請求項１３に記載の方法。

【請求項１５】

１～２５ｂａｒ、好ましくは１．２～２０ｂａｒ、より好ましくは１．５～１７ｂａｒ、特に好ましくは２．０～１５ｂａｒの圧力で気相酸化を実施することを特徴とする、請求項１３または１４に記載の方法。

【請求項１６】

断熱的または等温的、特に断熱的に気相酸化を実施することを特徴とする、請求項１３～１５のいずれかに記載の方法。