

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4275952号
(P4275952)

(45) 発行日 平成21年6月10日 (2009. 6. 10)

(24) 登録日 平成21年3月13日 (2009. 3. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 17/152 (2006. 01)

C O 7 C 17/152

C O 7 C 21/02 (2006. 01)

C O 7 C 21/02

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 27 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-591425 (P2002-591425)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)
 (65) 公表番号 特表2004-528386 (P2004-528386A)
 (43) 公表日 平成16年9月16日 (2004. 9. 16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/013011
 (87) 国際公開番号 W02002/094750
 (87) 国際公開日 平成14年11月28日 (2002. 11. 28)
 審査請求日 平成17年4月22日 (2005. 4. 22)
 (31) 優先権主張番号 60/293, 123
 (32) 優先日 平成13年5月23日 (2001. 5. 23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン
 コーポレイティド
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
 , ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
 O
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C 3 + 炭化水素の酸化的ハロゲン化および任意的な脱水素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化的ハロゲン化および脱水素方法であって、反応物であるアルカンまたはこれらのハロゲン化誘導体を、反応物アルカンに比べてより多くのハロゲン置換数を有するとともに3個以上の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素および3個以上の炭素原子を有するオレフィンを調製するために十分なプロセス条件の下、触媒の存在下で、ハロゲン源および酸素源と接触させることを含み、前記触媒が希土類ハロゲン化物または希土類オキシハライドを含み、該触媒中にセリウムが存在する場合には、セリウムが全希土類元素の10原子パーセントよりも少ない量存在するように、該触媒中に少なくとも1種の他の希土類元素も存在することを条件とし、希土類元素 / 鉄もしくは銅の原子比が10 / 1よりも大きくなるように該触媒が鉄もしくは銅を実質的に含まないことを更に条件とする、方法。

【請求項 2】

反応物アルカンがC₃₋₂₀アルカンより選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

C₃₋₂₀アルカンがプロパンである、請求項1または請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

ハロゲン源が、元素状ハロゲン、ハロゲン化水素、および1以上の不安定ハロゲン置換基を有するハロゲン化炭化水素から成る群より選択される、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

ハロゲン源が元素状塩素、元素状臭素または塩化水素である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

1 / 1 よりも大きく 20 / 1 よりも小さいハロゲン源 / 反応物 アルカン のモル比で行われる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

ハロゲン源が酸素源に対して本質的に化学量論的な量で供給される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

酸素源が、分子状酸素、空気または酸素濃縮空気から成る群より選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 9】

2 / 1 よりも大きく 20 / 1 よりも小さい反応物 アルカン / 酸素源のモル比で行われる、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

窒素、ヘリウム、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンおよびこれらの混合物から成る群より選択される希釈剤を更に含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

希釈剤が、反応物 アルカン、ハロゲン源、酸素源および希釈剤の全モル数を基準として、10 モル% よりも大きく 90 モル% よりも小さい量で用いられる、請求項 10 に記載の方法。

20

【請求項 12】

希土類ハロゲン化物が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ よりも大きな BET 表面積を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

希土類ハロゲン化物が式 M X_3 (式中 M は、ランタン、セリウム、ネオジム、プラセオジウム、ジスプロシウム、サマリウム、イットリウム、ガドリニウム、エルビウム、イッテルビウム、ホルミウム、テルビウム、ユウロピウム、ツリウム、ルテチウムおよびこれらの混合物から成る群より選択される少なくとも 1 種の希土類元素であり; X は塩化物、臭化物またはヨウ化物である) により表わされる、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 14】

X が塩化物であり、M がランタンまたはランタンと他の希土類元素との混合物である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

希土類オキシハライドが $12 \text{ m}^2 / \text{g}$ よりも大きな BET 表面積を有する、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

希土類オキシハライドが式 M O X (式中 M は、ランタン、セリウム、ネオジム、プラセオジウム、ジスプロシウム、サマリウム、イットリウム、ガドリニウム、エルビウム、イッテルビウム、ホルミウム、テルビウム、ユウロピウム、ツリウム、ルテチウムおよびこれらの混合物から成る群より選択される少なくとも 1 種の希土類元素であり; X は塩化物、臭化物またはヨウ化物である) により表わされる、請求項 1 ~ 11 および 15 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 17】

X が塩化物であり、M がランタンまたはランタンと他の希土類元素との混合物である、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

触媒が担体に結合されるか又は担体とともに押し出される、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 19】

100 よりも高く 600 よりも低い温度で行われる、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

97 kPa 以上であって 1,034 kPa よりも小さい圧力で行われる、請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

0.1 h⁻¹ よりも大きく 1,000 h⁻¹ よりも小さい、反応物 アルカン、ハロゲン源、酸素源 および任意的な希釈剤を含む全供給物の重量空間速度で行われる、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 22】

ハロゲン化炭化水素生成物が、オレフィン系生成物への転化のためにリサイクルされ、またはオレフィン生成物が、ハロゲン化炭化水素生成物への転化のためにリサイクルされる、請求項 1 ~ 21 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

塩化アリルおよびプロピレンの調製方法であって、プロパンを、塩化アリルおよび同時生成物であるプロピレンが生成するように 150 よりも高く 500 よりも低い温度において触媒の存在下で、塩素源および酸素源と接触させることを含み、前記触媒が希土類ハロゲン化物または希土類オキシハライド化合物を含み、該触媒中にセリウムが存在する場合には、セリウムが全希土類元素の 10 原子パーセントよりも少ない量存在するように、該触媒中に少なくとも 1 種の他の希土類元素も存在することを条件とし、希土類元素 / 鉄もしくは銅の原子比が 10 / 1 よりも大きくなるように該触媒が 鉄もしくは銅 を実質的に含まないことを更に条件とする、方法。

20

【請求項 24】

触媒が希土類塩化物または希土類オキシクロライドである、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

希土類がランタンである、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

塩化アリルの生産を最大にするように、プロピレンがリサイクルされ、またはプロピレンの生産を最大にするように、塩化アリル生成物がリサイクルされる、請求項 23 ~ 25 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 27】

希土類元素 / 鉄もしくは銅の原子比が 50 / 1 よりも大きい、請求項 1 または 23 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応物である 3 個以上の炭素原子を有する炭化水素（以下「C3 + 炭化水素」と称する）の酸化的ハロゲン化および任意的な脱水素プロセスに関する。本発明の議論のために、「酸化的ハロゲン化および任意的な脱水素」という用語は、反応物である 3 個以上の炭素原子を有する炭化水素またはこれらのハロゲン化誘導体がハロゲン源および任意的に酸素源と接触して、反応物炭化水素に比べてより多くのハロゲン置換数を有するとともに 3 個以上の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素生成物および任意的に 3 個以上の炭素原子を有するオレフィン系炭化水素生成物を生成するプロセスをいうものとする。

40

【背景技術】

【0002】

オレフィン系 C3 + 炭化水素およびハロゲン化 C3 + 炭化水素、例えばプロペン、クロロプロパン類およびクロロプロペン類、より好ましくはプロペン、ジクロロプロパンおよび塩化アリルは、広範囲の用途に有用性が認められる。プロペン（またはプロピレン）は、例えばポリプロピレン、イソプロピルアルコールおよびクメンのような多数の有用な生

50

成物のための重要なオレフィン供給原料である。ジクロロプロパンは、燻蒸剤および溶剤混合物に有用である。塩化アリルは、アリルアルコールおよびエピクロロヒドリンへの前駆体である。

【 0 0 0 3 】

プロパンの脱水素によりプロペンを調製する方法として幾つか知られている方法があるが、それらの方法は非常にエネルギー及び資本集約的であるため、いずれも商業的規模で実施されていない。プロペンは、以下の2つの主要な石油化学プロセスで同時生成物として主に生産される：主生成物としてエチレン、プロペン、ブテン類、ブタジエンが生じる水蒸気分解；および主生成物としてナフサ（ガソリン）、プロペンおよびブテン類が生じる接触分解。これらの両プロセスは、市場が今まで必要としてきたプロペンの実質的に全

10

【 0 0 0 4 】

「熱塩素化ルート」(hot chlorination route)と称される、プロペン等の3個以上の炭素原子を有するオレフィン系炭化水素の、塩素による、クロロプロペン等の対応する不飽和ハロゲン化炭化水素への非触媒系の酸化的ハロゲン化は、以下の代表的技術である K. WeissmehlおよびH.-J. Arpe, "Industrial Organic Chemistry", 2nd edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, pp. 291-293に記載されている。このプロセスは、

20

【 0 0 0 5 】

非触媒系および触媒系の両ルートによるハロゲンと飽和C₃+炭化水素との反応も当該技術分野で報告されている：例えば、OlahおよびMolnar "Hydrocarbon Chemistry", John Wiley & Sons, 1995, pp. 415-432, およびWittcoffおよびReuben "Industrial Organic Chemistry", John Wiley & Sons, 1996, pp. 338-341。触媒系ルートもWeissmehlおよびArpe, 同上, p. 292により報告されている。「熱塩素化」ルートが効率的で費用対効果が高いため、触媒系ルートは商業的に実施されていない。しかし、触媒系プロセスでは、反応物である炭化水素が、酸化的ハロゲン化触媒の存在下、ハロゲン源、および任意的に酸素源と、反応条件の下で接触される。典型的に、該触媒は、銅化合物、鉄化合物またはセリウム酸化物、ならびに任意的に1種以上のアルカリもしくはアルカリ土類金属塩

30

【 0 0 0 6 】

不利なことに、先行技術の触媒系プロセスは、モノハロゲン化生成物およびジハロゲン化生成物よりも望ましくない、過ハロゲン化生成物を含む高ハロゲン化生成物の許容できない量を生成する。更なる不利点として、先行技術のプロセスは、高酸化生成物（deep oxidation products : C O_x）、具体的には一酸化炭素および二酸化炭素、の許容できない量を生成する。低価値の高ハロゲン化生成物および許容できない酸化生成物の生成は、炭化水素供給物を不可逆的に無駄使いし、生成物の分離および副生成物の処分の問題を生じる。更なる不利点として、この種のプロセスに触媒として用いられる遷移金属ハロゲン

40

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

以上から明らかにされるように、3個以上の炭素原子を有する炭化水素の触媒系酸化的ハロゲン化は、対応するモノ - およびジ - ハロゲン化炭化水素生成物に対して実質的に非選択的である。従って、モノ - およびジ - ハロゲン化炭化水素に対する選択性の増大が必要である。同様に、過ハロゲン化生成物を含む高ハロゲン化生成物および酸化生成物に

50

する選択性の減少が必要である。また、触媒活性および触媒寿命の増大が必要である。これらの改善を伴う、 C_3 + 炭化水素の、ハロゲン化 C_3 + 炭化水素、好ましくはモノ - およびジ - ハロゲン化 C_3 + 炭化水素、例えばジクロロプロパンおよび塩化アリル等への、ならびに任意的に不飽和炭化水素生成物、好ましくはオレフィン類への、酸化的ハロゲン化が魅力的である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、ハロゲン化 C_3 + 炭化水素および任意的にオレフィン系 C_3 + 炭化水素を調製するための新規な酸化的ハロゲン化および任意的脱水素プロセスを提供する。この発明の新規なプロセスは、反応物である3個以上の炭素原子を有する炭化水素 (C_3 + 炭化水素) またはこれらのハロゲン化誘導体を、反応物炭化水素に比べてより多くのハロゲン置換数を有するとともに3個以上の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素生成物 (ハロゲン化 C_3 + 炭化水素) を調製するために十分なプロセス条件の下、触媒の存在下で、ハロゲン源および任意的に酸素源と接触させることを含む。任意的に、3個以上の炭素原子を有するオレフィン系炭化水素を含む第2の生成物が生成する。このプロセスでは、酸素源を用いることが好ましい。このプロセスで用いられる触媒は、銅および鉄を実質的に含まない希土類ハロゲン化物または希土類オキシハライド化合物を含み、該触媒中にセリウムが存在する場合には該触媒中に少なくとも1種の他の希土類元素も存在することを条件とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明の新規な酸化的ハロゲン化および任意的脱水素プロセスは、反応物である3個以上の炭素原子を有する炭化水素またはこれらのハロゲン化誘導体を、塩素源および好ましくは酸素源の存在下で、反応物炭化水素に比べて増加したハロゲン置換数を有するとともに3個以上の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素生成物に有利に転化する。任意的に、オレフィン系 C_3 + 炭化水素を含む第2の炭化水素生成物が同時に生成し得る。好ましい実施形態において、本発明のプロセスは、塩化水素および酸素の存在下でプロパンを塩化アリルおよびプロピレンに酸化的に塩素化するために有利に使用することができる。従来技術のプロセスに比べて、本発明のプロセスは、ハロゲン化炭化水素生成物、好ましくはモノ - およびジ - ハロゲン化炭化水素生成物、および任意的にオレフィン系炭化水素生成物を高い選択性で生成し、過ハロゲン化ハロカーボン副生成物を実質的に含まず、望ましくない酸化物、例えば一酸化炭素および二酸化炭素を存在するとしても低レベルにすることが有利である。過ハロゲン化ハロカーボン副生成物および望ましくない酸化副生成物に対する低い選択性は、反応物炭化水素の効率的な使用、望ましい低ハロゲン化炭化水素生成物および任意的オレフィンの高い生産性、ならびに分離および廃棄物処分の問題の少なさと関連する。更なる利点として、生成する望ましさの低い方の生成物、すなわち場合によってオレフィンまたはハロゲン化炭化水素は該酸化的ハロゲン化プロセスにリサイクルされることにより、望ましい方の生成物の生産を最大にすることができる。

【0010】

上記の利点に加えて、本発明のプロセスで用いられる触媒は、アルミナまたはシリカ等のような従来のキャリアまたは担体を必要としない。その代わりに、本発明で用いられる触媒は、触媒担体として及び更に触媒活性な希土類成分の源としての両面で特有に機能する希土類ハロゲン化物または希土類オキシハライド化合物を含むことが有利である。従来技術の多くの不均一系触媒と異なり、本発明の希土類ハロゲン化物触媒は水中で可溶性であることが有利である。従って、プロセス設備、例えばフィルター、弁、循環管および反応器の小さな又は複雑な部分が、希土類ハロゲン化物触媒の粒子で詰まっても、単に水洗浄することにより詰まった粒子を溶解して該設備を運転状態に回復することができることが有利である。更なる利点として、本発明のプロセスで用いられる触媒は、従来技術の触媒に比べて、揮発性が著しく低い。従って、本発明のプロセスで用いられる希土類ハロゲン化物および希土類オキシハライド触媒は、許容できる反応速度および長寿命を有し、更

に下流部での汚染または腐食の問題が実質的に存在しない。

【 0 0 1 1 】

上述の性質の全てが、反応物 C 3 + 炭化水素またはこれらのハロゲン化誘導体を反応物炭化水素に比べてより多くのハロゲン置換数を有するハロゲン化 C 3 + 炭化水素および任意的に同時生成物オレフィン系 C 3 + 炭化水素に転化するための、本発明のプロセスを比類なく魅力的なものとする。本発明の好ましい実施形態では、モノ - および / またはジ - ハロゲン化炭化水素生成物がオレフィンと共に選択的に生成する。最も好ましい利点として、本発明のプロセスは、プロパンを、選択的にプロペンおよびモノハロゲン化プロペン、好ましくは塩化アリルまたは臭化アリルに、酸化的に脱水素およびハロゲン化することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

本発明の新規な酸化的ハロゲン化および任意的脱水素プロセスにおいては、3 個以上の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素生成物、好ましくは 3 個以上の炭素原子を有するモノ - および / またはジ - ハロゲン化炭化水素生成物、および任意的なオレフィン系同時生成物が、選択的に生成し、過ハロゲン化クロロカーボン生成物の形成が実質的に無く、また望ましくない酸化副生成物、例えば CO_x 酸化物 (CO および CO₂) が有利に低レベルである。本発明の新規なプロセスは、3 個以上の炭素原子を有する炭化水素 (C 3 + 炭化水素) またはこれらのハロゲン化誘導体を、反応物炭化水素と比べてより多くのハロゲン置換数を有するとともに 3 個以上の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素生成物 (ハロゲン化 C 3 + 炭化水素) を調製するために十分なプロセス条件の下、触媒の存在下で、ハロゲン源および任意的に酸素源と接触させることを含む。任意的に、3 個以上の炭素原子を有するオレフィンを含む同時生成物が当該プロセスで形成される。本発明の好ましい実施形態において、酸素源が用いられる。本発明の酸化的ハロゲン化および任意的脱水素プロセスにおいて用いられる特有の触媒は、銅および鉄を実質的に含まない希土類ハロゲン化物または希土類オキシハライド化合物を含み、該触媒中にセリウムが存在する場合には該触媒中に少なくとも 1 種の他の希土類元素も存在することを更に条件とする。

20

【 0 0 1 3 】

「酸化的ハロゲン化および任意的な脱水素」という用語は、以下において単に「酸化的ハロゲン化」と称する場合があるものとする。この短縮した用語は便宜上使用するものであって、当該プロセスを何ら限定するものではない。本発明の該プロセスは、ハロゲン化生成物が形成されるハロゲン化反応のみならず、反応物炭化水素 (例えばアルカン類) に比べて飽和度の少ない炭化水素生成物 (例えばオレフィン類) が形成される脱水素反応の両方を含むものとする。

30

【 0 0 1 4 】

本発明の好ましい実施形態において、当該プロセスは同時生成物として C 3 + オレフィン、好ましくはプロピレンを生成する。この同時生成物であるオレフィンは、ハロゲン化炭化水素、好ましくは塩化アリルへの更なる処理のために当該酸化的ハロゲン化プロセスに有利にリサイクルすることができる。

【 0 0 1 5 】

本発明の他の実施形態において、ハロゲン化炭化水素生成物、例えば塩化アリルは、オレフィン系生成物、例えばプロピレンへの更なる処理のために当該酸化的ハロゲン化プロセスにリサイクルすることができる。

40

【 0 0 1 6 】

本発明の更に好ましい実施形態において、当該プロセスは、プロパンを、ハロゲン化アリルおよびプロピレンを調製するために十分なプロセス条件の下、触媒の存在下で、ハロゲン源および任意的に酸素源と接触させることを含み、該触媒が銅および鉄を実質的に含まない希土類ハロゲン化物または希土類オキシハライドを含み、該触媒中にセリウムが存在する場合には該触媒中に少なくとも 1 種の他の希土類元素も存在することを更に条件とする。最も好ましい実施形態において、ハロゲン源は塩化水素であり、生成するハロゲン

50

化 C₃ + 炭化水素は塩化アリルであり、そして生成する同時生成物はプロピレンである。

【0017】

触媒に関して、好ましい実施形態において、希土類ハロゲン化物または希土類オキシハライド触媒は「多孔質」であり、これは本発明の目的のために該触媒が、S. Brunauer, P. H. EmmettおよびE. Teller, Journal of the American Chemical Society, 60, 309(1938)により記載される表面積測定の方法(BET (Brunauer-Emmett-Teller)法)によって決定される、少なくとも5 m²/gの表面積を有することを意味する。本発明の他の好ましい実施形態において、希土類ハロゲン化物はランタン塩化物であり、希土類オキシハライドはランタンオキシクロライドである。

【0018】

本発明の酸化的脱水素プロセスで用いられる反応物炭化水素は、3個以上の炭素原子を有する炭化水素または3個以上の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素であり、いずれも本明細書中で記載されるプロセスに従ってより多くのハロゲン置換を得ることができる。反応物ハロゲン化炭化水素のハロゲン置換は、好ましくは塩素、臭素、ヨウ素およびこれらの混合物より選択され、より好ましくは塩素および臭素より選択される。1、2または3のハロゲン置換がハロゲン化炭化水素上に存在し得るが、本発明の目的のために、反応物ハロゲン化炭化水素は、例えばヘキサクロロプロパンのような過ハロゲン化化合物ではない。例えばブromクロロプロパン等により例示されるような、異なるハロゲン置換がハロゲン化炭化水素反応物中に存在し得ることも適当である。反応物炭化水素および反応物ハロゲン化炭化水素の適当な例としては、限定されることなく、アルカン類、アルケン類およびこれらのハロゲン化誘導体、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、クロロプロパン、クロロブタン、ジクロロプロパン、ジクロロブタン、ブromプロパン、ブromブタン、ジブromプロパン、ジブromブタン、ブromクロロプロパン等が挙げられ、これらの高級同族体も含まれる。同様に、アルキルおよびハロ置換の環式脂肪族および芳香族を含む、環式脂肪族炭化水素、例えばシクロヘキサン、および芳香族炭化水素、例えばベンゼン、エチルベンゼンおよびクメンも使用し得る。好ましくは、反応物炭化水素または反応物ハロゲン化炭化水素はC₃₋₂₀炭化水素であり、より好ましくはC₃₋₁₀炭化水素である。最も好ましい反応物炭化水素は、プロパンおよびブromより選択される。反応物炭化水素は純粋な供給物ストリームとして該酸化的ハロゲン化プロセスに供給してよく、又は以下に記載するように不活性希釈剤で希釈してよく、又は、反応物炭化水素の混合物として供給してよく、任意的に、更に不活性希釈剤と混ぜ合わせてよい。

【0019】

本発明のプロセスで用いられる塩素源は、そのハロゲン原子(群)を反応物炭化水素に転移できる何れの無機もしくは有機ハロゲン含有化合物でもよい。ハロゲン源の適当な非限定的な例としては、塩素、臭素、ヨウ素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、および1以上の不安定ハロゲン置換基(すなわち転移できるハロゲン置換基)を有するハロゲン化炭化水素が挙げられる。後者の例としては、ペルハロカーボン、例えば四塩化炭素および四臭化炭素、ならびに例えば3個以上のハロゲン原子を有する高ハロゲン化炭化水素が挙げられる。3以上のハロゲン置換基(その少なくとも1つの置換基が不安定である)を有する高ハロゲン化炭化水素の非限定的な例としては、クロロホルムおよびトリブromメタンが挙げられる。好ましくは、ハロゲン源は、塩素源または臭素源であり、より好ましくは塩化水素または臭化水素であり、最も好ましくは塩化水素である。

【0020】

ハロゲン源は、望ましいハロゲン化炭化水素生成物の生産に効果的な何れの量で当該プロセスに供給してよい。典型的には、ハロゲン源の量は、特定のプロセス化学量論、反応器設計および安全性の配慮に依存して異なることになる。例えば、反応物炭化水素に対して、又は酸素が存在する場合には酸素に対して、化学量論的な量のハロゲン源を使用することが可能である。あるいは、ハロゲン源は、望ましければ、化学量論的な量よりも多いか又は少ない量でも使用し得る。本発明の例示的な1つの実施形態において、プロパンを塩素で酸化的塩素化してクロロプロパンおよび塩化水素を生成することができ、この反応

10

20

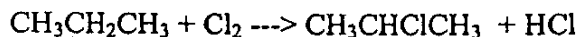
30

40

50

の化学量論的反応は以下の式 (I) で示される。

【化 1】



(I)

【0021】

酸素を用いない上記プロセスは、塩素 / プロパンの化学量論的モル比で又は塩素 / プロパンの化学量論的モル比よりも高いモル比 (モル比 $1 \text{ Cl}_2 : 1 \text{ C}_3\text{H}_8$) で通常行われ、好ましくは、プロパンの完全な転化を確実にするために塩素過剰で行われる。本発明のこの実施形態において、ハロゲン源 / 反応物炭化水素のモル比は、一般には 1 / 1 よりも大きく、好ましくは 2 / 1 よりも大きく、さらに好ましくは 4 / 1 よりも大きい。一般には、本発明のこの実施形態において、ハロゲン源 / 反応物炭化水素のモル比は、20 / 1 よりも小さく、好ましくは 15 / 1 よりも小さく、さらに好ましくは 10 / 1 よりも小さい。

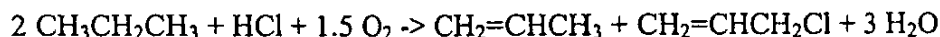
10

【0022】

本発明の例示的な他の実施形態において、プロパンを、酸素の存在下、塩化水素で酸化的塩素化および脱水素して塩化アリル、プロピレンおよび水を生成することができ、この反応の化学量論的反応は以下の式 (II) で示される。

20

【化 2】



(II)

【0023】

酸素を用いる上記プロセスのこの実施形態は、安全性の配慮のために「燃料豊富」 (fuel-rich) で通常行われる。「燃料豊富」という用語は、酸素が制限的反応物であり、酸素に対してモル過剰の反応物炭化水素が用いられることを意味する。典型的には、例えば、炭化水素 / 酸素のモル比は、混合物の燃料豊富可燃性制限 (fuel-rich flammability limit) の外で操作するために選択されるが、このことは絶対に必要とされるものではない。さらに、ハロゲン源と酸素の両方の完全な反応を確実にするために、典型的には、ハロゲン化水素 / 酸素の化学量論的モル比 (例えば、 $1 \text{ HCl} : 1.5 \text{ O}_2$) が用いられる。

30

【0024】

酸素源は本発明のプロセスのために必要とされない；しかしながら、特にハロゲン源が水素原子を含有する場合には、酸素源の使用が好ましい。酸素源は、何れの酸素含有ガスとすることもでき、例えば、商業的に純粋な分子状酸素、空気、酸素濃縮空気、または該酸化的ハロゲン化プロセスと干渉しない希釈剤ガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンまたはこれらの混合物、との酸素の混合物とすることができる。上記のように、酸素が用いられる場合に、該酸化的ハロゲン化プロセスへの供給物は一般に燃料豊富である。典型的には、反応物炭化水素 / 酸素のモル比は、2 / 1 よりも大きく、好ましくは 4 / 1 よりも大きく、さらに好ましくは 5 / 1 よりも大きい。典型的には、反応物炭化水素 / 酸素のモル比は、20 / 1 よりも小さく、好ましくは 15 / 1 よりも小さく、さらに好ましくは 10 / 1 よりも小さい。

40

【0025】

以上の説明に基づいて、当業者は、本明細書に例示されるものと異なる反応物の組合せのために適当な反応物 C_3 + 炭化水素、ハロゲン源および酸素源のモル量をどのように決

50

定するかが分かるであろう。

【 0 0 2 6 】

任意的に、望ましければ、反応物炭化水素、ハロゲン源および任意的な酸素源を含む供給物を、希釈剤またはキャリアガスで希釈することができ、この希釈剤またはキャリアガスは該酸化的ハロゲン化プロセスと実質的に干渉しない何れの本質的に非反応性のガスでもよい。希釈剤は、反応器から生成物および熱を除去するのを助けるとともに、望ましくない副反応の数を減らすのを助ける。適当な希釈剤の非限定的な例としては、窒素、アルゴン、ヘリウム、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンおよびこれらの混合物が挙げられる。用いられる希釈剤の量は、反応器への供給物の全モル数、すなわち、反応物炭化水素、ハロゲン源、酸素源および希釈剤の全モル数を基準として、典型的には 10 モル% よりも大きく、好ましくは 20 モル% よりも大きい。用いられる希釈剤の量は、反応器への供給物の全モル数を基準として、典型的には 90 モル% よりも小さく、好ましくは 70 モル% よりも小さい。

10

【 0 0 2 7 】

本発明の酸化的ハロゲン化プロセスで用いられる触媒は、1つの態様において、希土類ハロゲン化物(rare earth halide)化合物である。希土類は、スカンジウム(原子番号 21)、イットリウム(原子番号 39)およびランタノイド(原子番号 57 ~ 71)から成る 17 元素の群である [James B. Hedrick, U.S. Geological Survey - Minerals Information - 1997, "Rare-Earth Metals"]。好ましくは、本明細書において当該用語は、ランタン、セリウム、ネオジム、プラセオジム、ジスプロシウム、サマリウム、イットリウム、ガドリニウム、エルビウム、イッテルビウム、ホルミウム、テルビウム、ユウロピウム、ツリウム、ルテチウムおよびこれらの混合物より選択される元素を意味するものと解される。上記酸化的ハロゲン化プロセスで使用するために好ましい希土類元素は、単一価数(single valency)金属として通常考えられるものである。複数価数金属を用いる希土類ハロゲン化物の触媒性能は単一価数物質を用いる希土類ハロゲン化物よりも望ましくないとと思われる。本発明のための希土類元素は、好ましくは、ランタン、プラセオジム、ネオジムおよびこれらの混合物より選択される。最も好ましくは、該触媒で用いられる希土類元素は、ランタンまたはランタンと他の希土類元素との混合物である。

20

【 0 0 2 8 】

好ましくは、希土類ハロゲン化物は、式 MX_3 。(式中 M は、ランタン、セリウム、ネオジム、プラセオジム、ジスプロシウム、サマリウム、イットリウム、ガドリニウム、エルビウム、イッテルビウム、ホルミウム、テルビウム、ユウロピウム、ツリウム、ルテチウムおよびこれらの混合物から成る群より選択される少なくとも 1 種の希土類元素であり；各 X は独立して塩化物、臭化物およびヨウ化物から成る群より選択される)により表わされる。より好ましくは、X は塩化物であり、より好ましい希土類ハロゲン化物は、式 $MC1_3$ 。(式中 M は上記で定義されている)により表わされる。最も好ましくは、X が塩化物であり、M がランタンまたはランタンと他の希土類元素との混合物である。

30

【 0 0 2 9 】

好ましい実施形態において、希土類ハロゲン化物は多孔質であり、これは典型的には該希土類ハロゲン化物が $5\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きな BET 表面積を有することを意味する。好ましくは、その BET 表面積が約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きく、より好ましくは約 $15\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きく、更に好ましくは約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きく、そして最も好ましくは約 $30\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい。これら上記測定のために、本明細書で先に言及されるように、窒素吸着等温線を 77 K で測定し、その吸着等温線から BET 法を用いて表面積を計算する。

40

【 0 0 3 0 】

他の態様において、本発明で用いられる触媒は希土類オキシハライド(rare earth oxyhalide)を含み、希土類は上記で特定される 17 元素である。好ましくは、希土類オキシハライドは、式 MOX (式中 M は、ランタン、セリウム、ネオジム、プラセオジム、ジスプロシウム、サマリウム、イットリウム、ガドリニウム、エルビウム、イッテルビウム、

50

ホルミウム、テルビウム、ユウロピウム、ツリウム、ルテチウムおよびこれらの混合物から成る群より選択される少なくとも１種の希土類元素であり；各Xは独立して塩化物、臭化物およびヨウ化物から成る群より選択される）により表わされる。より好ましくは、希土類ハライドは式 $MOCl$ （式中Mは上記で定義されている）により表わされる希土類オキシクロライドである。最も好ましくは、Xが塩化物であり、Mがランタンまたはランタンと他の希土類元素との混合物である。

【0031】

好ましい実施形態において、希土類オキシハライドも多孔質であり、これは一般に約 $12\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きなBET表面積を意味する。好ましくは、希土類オキシハライドは約 $15\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい、より好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい、そして最も好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きいBET表面積を有する。一般には、希土類オキシハライドのBET表面積は $200\text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さい。なお、 $MOCl$ 相は MCl_3 相とは別異の特徴的粉末X線回折（XRD）パターンを有することが留意される。

【0032】

一般に、酸化還元（レドックス）することができる金属が該触媒中に存在することは、望ましくない。レドックス金属は、典型的には、１種よりも多くの安定な酸化状態を有する遷移金属、例えば鉄、銅およびマンガン等を含む。本発明の希土類ハロゲン化物またはオキシハライド触媒は、銅および鉄を実質的に含まないことが特異的に必要とされる。「実質的に含まない」という用語は、希土類元素／レドックス金属（好ましくは鉄または銅）の原子比が約 $1/1$ よりも大きい、好ましくは約 $10/1$ よりも大きい、より好ましくは約 $15/1$ よりも大きい、そして最も好ましくは約 $50/1$ よりも大きいことを意味する。さらに、ランタノイド希土類元素であるセリウムは 3^+ および 4^+ 酸化状態の両方をとる能力を有する酸化還元触媒であることが知られている。このために、希土類金属がセリウムである場合には、本発明の触媒がセリウムの他に少なくとも１種の希土類元素を更に含む。好ましくは、希土類金属の１種がセリウムである場合には、セリウムは該触媒中に存在する他の希土類金属の合計量よりも少ないモル比で与えられる。しかしながら、より好ましくは、該触媒中にセリウムが実質的に存在しない。「セリウムが実質的に存在しない」とは、存在するセリウムが、全希土類成分の約 10 原子％よりも少ない、好ましくは約 5 原子％よりも少ない、そして更に好ましくは約 1 原子％よりも少ない量であることを意味する。

【0033】

本発明の代替的实施形態において、上述した希土類ハロゲン化物または希土類オキシハライド触媒は、従来の触媒担体、例えばアルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、多孔質アルミノケイ酸塩（ゼオライト）、シリカ・マグネシア、ボーキサイト、マグネシア、炭化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウムまたはこれらの混合物、に結合させ、又はこれとともに押し出し、又はこれに付着させてよい。この実施形態において、この従来の担体は、該触媒および該触媒担体の全重量を基準として、約 1 重量％よりも多いが、約 90 重量％よりも少ない、好ましくは約 70 重量％よりも少ない、より好ましくは約 50 重量％よりも少ない量で使用する。

【0034】

該触媒内に他の元素を含むことが有利となる場合がある。例えば、好ましい元素添加物として、アルカリおよびアルカリ土類、ホウ素、リン、硫黄、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウムおよびこれらの組合せが挙げられる。これらの元素は、該組成物の触媒性能を変えるように又は該物質の機械的性質（例えば耐磨耗性）を改善するように存在することができる。好ましい実施形態において、元素添加物はカルシウムである。他の好ましい実施形態において、元素添加物はアルミニウムまたはケイ素でない。触媒中の元素添加物の全濃度は、該触媒の全重量を基準として、典型的には約 0.01 重量％よりも大きく、典型的には約 20 重量％よりも小さい。

【0035】

希土類ハロゲン化物および希土類オキシハライド化合物は、商業的に入手するか又は当

該技術分野で公表された方法により調製することができる。多孔質希土類オキシハライド (MOX) を形成するために現在好ましいと思われる方法は、以下の工程：(a) 水、アルコールまたはそれらの混合物を含む溶媒中の希土類元素もしくは元素群のハロゲン化物塩の溶液を調製する工程；(b) 塩基を加えて、沈殿の形成を生じさせる工程；および(c) その沈殿を集め、焼成して、MOXを形成する工程を含む。好ましくは、ハロゲン化物塩は希土類塩化物塩、例えば何れかの市販される希土類塩化物である。典型的には、塩基は、水酸化アンモニウム、アルキルアミン類、アリアルアミン類、アリアルアルキルアミン類、水酸化アルキルアンモニウム類、水酸化アリアルアンモニウム類、水酸化アリアルアルキルアンモニウム類およびそれらの混合物より選択される窒素含有塩基である。窒素含有塩基は、窒素含有塩基と窒素を含有しない他の塩基との混合物として供給してもよい。好ましくは、窒素含有塩基は、水酸化アンモニウムまたは水酸化テトラ(アルキル)アンモニウム、より好ましくは水酸化テトラ(C₁₋₂₀アルキル)アンモニウムである。多孔質希土類オキシハライドは、特に窒素含有塩基を緩衝する水酸化アルカリまたは水酸化アルカリ土類の適当な使用により生成し得るが、実質的に希土類水酸化物または希土類酸化物が生成するのを回避するために注意を払うべきである。工程(a)の溶媒は、好ましくは水である。一般に、沈殿は約0よりも高い温度で行われる。一般に、沈殿は約200よりも低い、好ましくは約100よりも低い温度で行われる。沈殿は一般にほぼ大気圧で行われるが、必要に応じて、用いられる沈殿温度において液相を維持するために高圧も使用し得る。焼成は、通常、約200よりも高い、好ましくは約300よりも高い温度であって、約800よりも低い、好ましくは約600よりも低い温度で行われる。混合カルボン酸および希土類ハロゲン化物塩の生成も、適当な分解により、希土類オキシハライドを生じることができる。

【0036】

多孔質希土類ハロゲン化物(MX₃)触媒を形成するために現在好ましいと思われる方法は、以下の工程：(a) 水、アルコールまたはそれらの混合物を含む溶媒中の希土類元素もしくは元素群のハロゲン化物塩の溶液を調製する工程；(b) 塩基を加えて、沈殿の形成を生じさせる工程；(c) その沈殿を集め、焼成する工程；および(d) その焼成した沈殿を塩素源と接触させる工程を含む。好ましくは、希土類ハロゲン化物は、希土類塩化物塩、例えば何れかの市販される希土類塩化物である。溶媒および塩基は、MOXの形成に関連して上述したものの何れでもよい。好ましくは、溶媒は水であり、塩基は窒素含有塩基である。沈殿は、一般には、ほぼ大気圧において又は液相を維持するように高圧において、約0よりも高い温度であって、約200よりも低い、好ましくは約100よりも低い温度で行われる。焼成は、通常、約200よりも高い、好ましくは約300よりも高い温度であって、約800よりも低い、好ましくは約600よりも低い温度で行われる。好ましくは、ハロゲン源はハロゲン化水素、例えば塩化水素、臭化水素またはヨウ化水素である。より好ましくは、ハロゲン源は塩化水素である。ハロゲン源との接触は、通常、約100よりも高く、約500よりも低い温度で行われる。通常、ハロゲン源と接触させる圧力は、ほぼ周囲大気圧から約150 psia (1,034 kPa)よりも低い圧力の範囲である。

【0037】

上述したように、希土類オキシハライド(MOX)化合物は、該オキシハライドをハロゲン源で処理することにより希土類ハロゲン化物(MX₃)に転化することができる。本発明の酸化的ハロゲン化プロセスはハロゲン源を必要とするので、酸化的ハロゲン化反応器内で希土類オキシハライドを例えば塩素源のようなハロゲン源と接触させてMX₃触媒をイン・シトゥ(in situ)で形成することができる。

【0038】

本発明の酸化的ハロゲン化および任意的脱水素プロセスは、バッチ、固定床、流動床、輸送床(transport bed)、連続式および間欠式流通反応器ならびに触媒蒸留(catalytic distillation)反応器を含む、気相または液相プロセスに適した何れの従来設計の反応器でも行うことができる。プロセス条件(例えば、供給物成分のモル比、温度、圧力、重量

10

20

30

40

50

空間速度)は、所望のハロゲン化C₃ + 炭化水素生成物、好ましくはモノ - およびジ - ハロゲン化C₃ + 炭化水素生成物、および任意的に所望のオレフィン系生成物が得られる限り、大幅に変更することができる。典型的には、プロセス温度は、約100 よりも高く、好ましくは約150 よりも高く、より好ましくは約200 よりも高い。典型的には、プロセス温度は、約600 よりも低く、好ましくは約500 よりも低く、より好ましくは約450度よりも低い。通常、プロセスは大気圧で行うことができるが、所望に応じて大気圧よりも高い圧力または低い圧力での操作も可能である。好ましくは、圧力は約14 psia (97 kPa) 以上であるが、約150 psia (1,034 kPa) よりも小さい。典型的には、供給物(反応物炭化水素、ハロゲン源、任意的な酸素源および任意的な希釈剤)全体の重量空間速度(weight hourly space velocity: WHSV)は約0.1 g 全供給物 / g 触媒 / 時間(h⁻¹)よりも大きく、好ましくは約1 h⁻¹ よりも大きい。典型的には、供給物の全体の重量空間速度は約1,000 h⁻¹ よりも小さく、好ましくは約100 h⁻¹ よりも小さい。

10

【0039】

酸化的ハロゲン化および任意的脱水素プロセスを上述のように行う場合には、反応物炭化水素に比べてより多くのハロゲン置換数を有するとともに3個以上の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素生成物が形成される。本発明により有利に生成するハロゲン化炭化水素生成物としては、限定されることなく、ハロゲン化アルカン類およびハロゲン化アルケン類、例えばクロロプロパン、塩化アリル、ジクロロプロパン、ブロモプロパン、ジブロモプロパン、臭化アリル、トリクロロプロパン、トリブロモプロパン、およびブロモクロロプロパンが挙げられる。好ましくは、該ハロゲン化C₃ + 炭化水素生成物はC₃₋₂₀ 炭素原子を有し、より好ましくはC₃₋₁₀ 炭素原子を有する。他の好ましい実施形態において、該ハロゲン化C₃ + 炭化水素生成物は、モノ - またはジ - ハロゲン化C₃ + 炭化水素生成物である。最も好ましくは、該ハロゲン化炭化水素生成物は、ジクロロプロパンまたは塩化アリルである。本発明の他の好ましい態様において、形成されるハロゲン化アルケン生成物は末端炭素位置で選択的にハロゲン化される。

20

【0040】

ハロゲン化C₃ + 炭化水素生成物に加えて、本発明のプロセスは、3個以上の炭素原子を有する1種以上のオレフィン類を任意的に生成し得る。その非限定的な例としては、プロペン、ブテン類およびこれらの高級同族体が挙げられる。モノオレフィン類と同様に、ジエン類も生成し得る。好ましくは、該オレフィン系C₃ + 生成物はC₃₋₂₀ 炭素原子を有し、より好ましくはC₃₋₁₀ 炭素原子を有する。最も好ましくは、該オレフィン系C₃ + 生成物はプロピレンである。

30

【0041】

典型的には、本発明のプロセスにおいて、反応物炭化水素中の炭素原子の数は、ハロゲン化炭化水素生成物およびオレフィン系生成物中で本質的に保存される。しかしながら、反応物炭化水素の炭素鎖が長くなるにつれて、反応物炭化水素に比べて鎖長の短いオレフィン類およびハロゲン化炭化水素生成物に導く何らかの分解(cracking)が起こり得る可能性が増大する。

【0042】

本発明の他の態様において、排出物ストリーム中の何れのオレフィン、例えばプロペンも、ハロゲン化炭化水素生成物から分離し、該酸化的ハロゲン化プロセスにリサイクルして、ハロゲン化C₃ + 炭化水素、例えば塩化アリルを生成するように更なる処理を行うことができる。同様に、排出物ストリーム中の何れのハロゲン化生成物、例えば塩化アリルも、オレフィン生成物から分離し、該酸化的ハロゲン化プロセスにリサイクルして、オレフィン系生成物、例えばプロペンを生成するように更なる処理を行うことができる。リサイクルされるべき生成物は、最大にされるべき所望の最終生成物に依存する。

40

【0043】

本説明の目的のために、「転化率」とは、本発明の酸化的ハロゲン化プロセスで生成物に転化される反応物のモル比率として定義されるものとする。「反応物C₃ + 炭化水素の

50

転化率」または「ハロゲン源の転化率」または「酸素転化率」と言及される場合がある。転化率は、特定の反応物、特定の触媒、および検討される特定のプロセス条件に依存して異なることになる。本発明のプロセスの場合に、反応物炭化水素の転化率は、典型的には約 5 モル % よりも大きく、好ましくは約 15 モル % よりも大きく、より好ましくは約 30 モル % よりも大きい。本発明のプロセスの場合に、ハロゲン源の転化率は、典型的には約 10 モル % よりも大きく、好ましくは約 25 モル % よりも大きく、より好ましくは約 35 モル % よりも大きい。酸素転化率は、典型的には約 10 モル % よりも大きく、好ましくは約 20 モル % よりも大きく、より好ましくは約 40 モル % よりも大きい。

【0044】

本発明の目的のために、「選択性」とは、特定の生成物、例えばハロゲン化炭化水素生成物、オレフィン系生成物、あるいは酸化副生成物、例えば CO または CO_2 に転化される反応物炭化水素のモル比率として定義されるものとする。本発明の酸化的ハロゲン化プロセスにおいて、ハロゲン化炭化水素生成物、好ましくはジクロロプロパンまたは塩化アリルに対する選択性は、典型的には約 15 モル % よりも大きく、好ましくは約 25 モル % よりも大きく、より好ましくは約 30 モル % よりも大きい。同様に、オレフィンに対する選択性は、典型的には約 15 モル % よりも大きく、好ましくは約 25 モル % よりも大きく、より好ましくは約 35 モル % よりも大きい。有利なことに、本発明の酸化的ハロゲン化プロセスは、商業的価値が低いヘキサクロロプロパン等のような過ハロゲン化生成物を本質的に全く生成しない。更なる利点として、本発明の好ましい実施形態では、酸化副生成物、例えば CO_x 酸化物 (CO または CO_2) が低レベルで生成する。典型的には、一酸化炭素および二酸化炭素に対する全選択性は、約 25 モル % よりも小さく、好ましくは約 20 モル % よりも小さく、より好ましくは約 15 モル % よりも小さい。

【0045】

以下の実施例は本発明のプロセスの例示として与えられるが、いかなる方法でも本発明を限定するものとしてこの実施例を解釈すべきでない。本明細書の開示に照らし、当業者は、特許請求の範囲に属する本発明の代替的な実施形態を認識するであろう。

【実施例】

【0046】

例 1

多孔質ランタンオキシクロライドを含む触媒組成物を以下のように調製した。ランタン塩化物 ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 15 g) を丸首フラスコ内の脱イオン水 (100 ml) 中に溶解した。攪拌しながら該ランタン塩化物水溶液に水酸化アンモニウム (6 M, 20 ml) を加えた。混合物を遠心分離し、余分な液をデカント除去して、ゲルを生じた。別個の容器内で、乳酸カルシウム (0.247 g, 0.0008 モル) を脱イオン水中に溶解して飽和溶液を形成した。この乳酸カルシウム溶液を攪拌しながら上記ランタン含有ゲルに加えた。そのゲルを 120 °C において一晚乾燥させた。乾燥した固形物を回収し、これを空気下に開放容器内で 550 °C において 4 時間焼成して、多孔質ランタンオキシクロライド触媒 (6.84 g) を生じた。その固形物の X 線回折は、ランタンオキシクロライドの準結晶形の存在を示した。その触媒の BET 法により測定される表面積は、 $47 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0047】

上述したように調製した触媒を 20×20 US メッシュ ($0.85 \times 0.43 \text{ mm}$) まで粉碎し、以下のようにしてプロパンの酸化的塩素化および脱水素で評価した。28.6 / 1 の長さ / 直径比 { 6 インチ (15.24 cm) \times 0.210 インチ (0.533 cm) } を有する筒状ニッケル合金反応器を触媒 (2.02 g) で充填した。この反応器に、表 1 で示す比で、プロパン、塩化水素および酸素の混合物を供給した。操作温度は 400 °C であり、操作圧力は大気圧であった。出口ガスを気相クロマトグラフィにより分析した。結果を表 1 に示す。

【0048】

【表 1】

表 1. プロパンのランタン触媒上での塩化アリルおよびプロペンへのオキシ塩素化¹

モル比	WHSV h ⁻¹	転化率 プロパン	転化率 HCl	転化率 O ₂	選択性 プロペン	選択性 ² アリルCl	選択性 ² 1-C1P	選択性 CO	選択性 CO ₂
プロパン : HCl : O ₂ : He 1 : 1 : 1 : 7	0.1	51	38	48	40	35	10	5	8

1. プロセス条件 : 400°C, 大気圧 ; 転化率および選択性 モル%として与えられる。
2. アリルCl = 塩化アリル ; 1-C1P = 1-クロロプロペン

【0049】

表 1 から、該ランタンオキシクロライド触媒が、プロパンの主に塩化アリルおよびプロペンへの酸化的脱水素および脱水素を触媒できることが分かる。該触媒は、少ない量の一酸化炭素および二酸化炭素のような酸化生成物を生成する。

【0050】

表 1 に示す実験結果は、上で開示されるプロセスおよび分析条件の下で本発明を例示す

10

20

30

40

50

る。当業者は、用いられる特定のプロセスおよび分析条件に依存して他の結果が得られる場合があることを認識するであろう。

フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 シュバイツァー, アルバート イー.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 2, ミッドランド, ネイサン コート 6 2 0 5

(72)発明者 ジョーンズ, マーク イー.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 2, ミッドランド, ケンズ レーン 3 8 5 6

(72)発明者 ヒックマン, ダニエル エー.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 2, ミッドランド, ウェストバリー ドライブ 2 0 1 0

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特公昭38-018661(JP, B1)

特公昭48-042854(JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 17/152

C07C 21/02

C07B 61/00