

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月12日(12.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/185821 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/83 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 35/60 (2024.01) *C01B 7/04* (2006.01)
B01J 35/61 (2024.01) *B01J 35/51* (2024.01)
B01J 35/64 (2024.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/008604

(22) 国際出願日: 2024年3月6日(06.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-034968 2023年3月7日(07.03.2023) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 新城 亮(NIISHIRO, Ryo); 117406 シンガポールサイエンスパーク 11 ザケンダー
ル 06-08 サイエンスパーク ロード 50 三井化学シンガポール R & D センター内 Singapore (SG). 曾根 秀記(SONE, Hideki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤崎 未来(WARABIZAKI, Miku); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人いくみ特許事務所(IKUMI PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 4 丁目 5 番 36 号 O N E S T 新大阪スクエア 3 階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HYDROGEN CHLORIDE OXIDATION CATALYST AND METHOD FOR MANUFACTURING HYDROGEN CHLORIDE OXIDATION CATALYST

(54) 発明の名称: 塩化水素酸化触媒および塩化水素酸化触媒の製造方法

(57) Abstract: A hydrogen chloride oxidation catalyst according to the present invention is a catalyst for oxidizing hydrogen chloride. The hydrogen chloride oxidation catalyst comprises a carrier, copper, an alkali metal, and a rare earth element. The carrier includes alumina as a main component. The copper, the alkali metal, and the rare earth element are supported on the carrier. In an X-ray diffraction pattern measured by an X-ray diffractometer that uses CuK α rays, the ratio of a peak corresponding to $2\theta = 65.2^\circ$ in the X-ray diffraction pattern to the peak intensity of the (440) plane of the alumina crystals is from 0.0015 to 0.500.

(57) 要約: 塩化水素酸化触媒は、塩化水素を酸化するための触媒である。塩化水素酸化触媒は、担体と、銅、アルカリ金属、および、希土類元素とを含む。担体は、アルミナを主成分とする。銅、アルカリ金属、および、希土類元素は、担体に担持される。CuK α 線を用いたX線回折装置により測定されるX線回折パターンにおいてアルミナ結晶の(440)面のピーク強度に対する、前記X線回折パターンにおいて $2\theta = 65.2^\circ$ のピークの比率が0.0015以上、0.500以下である。



WO 2024/185821 A1

明 細 書

発明の名称：

塩化水素酸化触媒および塩化水素酸化触媒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、塩化水素酸化触媒および塩化水素酸化触媒の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 塩化水素を、触媒の存在下、酸化させて塩素を製造することが知られている。このような触媒は、塩化水素酸化触媒と称呼できる。

[0003] 例えば、銅、カリウムおよびサマリウムを、アルミナに分散させた塩化水素酸化触媒が知られている（例えば、下記特許文献 1 参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2009／041384号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献 1 に記載の塩化水素酸化触媒では、長時間の使用（塩素製造装置の運転）によって、その形状が崩れて、粉粉（こなごな）になること（粉化）がある。そうすると、目詰まりを生じ、塩素の製造の継続が難しくなる。

[0006] また、塩化水素酸化触媒には、優れた活性が求められる。塩化水素酸化触媒の活性が優れると、塩素の製造時における塩素の収率を高くできる。

[0007] 本発明は、長時間の使用後の粉化を抑制でき、触媒活性に優れる塩化水素酸化触媒および塩化水素酸化触媒の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明〔1〕は、塩化水素を酸化するための塩化水素酸化触媒であり、ア

ルミナを主成分とする担体と、前記担体に担持される、銅、アルカリ金属、および、希土類元素とを含み、CuK α 線を用いたX線回折装置により測定されるX線回折パターンにおいてアルミナ結晶の(440)面のピーク強度に対する、前記X線回折パターンにおいて $2\theta = 65.2^\circ$ のピークの比率が0.0015以上、0.500以下である、塩化水素酸化触媒を含む。

[0009] 本発明[2]は、前記比率は、0.005以上、0.350以下である、[1]に記載の塩化水素酸化触媒を含む。

[0010] 本発明[3]は、前記担体は、アルミナである、[1]または[2]に記載の塩化水素酸化触媒を含む。

[0011] 本発明[4]は、前記塩化水素酸化触媒は、粒子からなり、前記塩化水素酸化触媒の比表面積が、 $34\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、[1]から[3]のいずれか一項に記載の塩化水素酸化触媒を含む。

[0012] 本発明[5]は、前記塩化水素酸化触媒は、粒子からなり、前記塩化水素酸化触媒の平均細孔直径が、 10 nm 以上、 19 nm 以下である、[1]から[4]のいずれか一項に記載の塩化水素酸化触媒を含む。

[0013] 本発明[6]は、前記塩化水素酸化触媒は粒子からなり、前記粒子の粒径の平均値が、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、[1]から[5]のいずれか一項に記載の塩化水素酸化触媒を含む。

[0014] 本発明[7]は、前記塩化水素酸化触媒における前記銅の含有量が、1.5質量%以上、10.0質量%以下であり、前記塩化水素酸化触媒におけるアルカリ金属の含有量が、1.5質量%以上、8.0質量%以下であり、前記塩化水素酸化触媒における前記希土類元素の含有量が、5.0質量%以上、15.0質量%以下である、[1]から[6]のいずれか一項に記載の塩化水素酸化触媒を含む。

[0015] 本発明[8]は、固定床触媒である、[1]から[7]のいずれか一項に記載の塩化水素酸化触媒を含む。

[0016] 本発明[9]は、[1]から[8]のいずれか一項に記載の塩化水素酸化触媒の製造方法であり、担体を、 550°C 以上、 980°C 以下にて焼成する

工程（１）と、銅、アルカリ金属および希土類元素を前記担体に担持させる工程（２）と、を備える、塩化水素酸化触媒の製造方法を含む。

[0017] 本発明〔１０〕は、前記工程（１）では、 x 時間、 y ℃で、前記担体を焼成し、下記式（１）から式（３）のいずれをも満たす、〔９〕に記載の塩化水素酸化触媒の製造方法を含む。

[0018] $0.25 \leq x \leq 50$ 式（１）

$y \leq -5.7x + 945$ 式（２）

$y \geq -5.7x + 620$ 式（３）

[0019] 本発明〔１１〕は、下記式（４）および式（５）を満たす、〔９〕または〔１０〕に記載の塩化水素酸化触媒の製造方法を含む。

[0020] $y \leq -5.7x + 920$ 式（４）

$y \geq -5.7x + 840$ 式（５）

発明の効果

[0021] 本発明の塩化水素酸化触媒は、長時間の使用後の粉化を抑制でき、触媒活性に優れる。本発明の製造方法は、長時間の使用後の粉化を抑制でき、触媒活性に優れる塩化水素酸化触媒を製造できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図１] ３５日の塩化水素酸化試験後の実施例３の塩化水素酸化触媒の画像処理図である。

[図２] ３５日の塩化水素酸化試験後の実施例１０の塩化水素酸化触媒の画像処理図である。

[図３] ３５日の塩化水素酸化試験後の比較例３の塩化水素酸化触媒の画像処理図である。

[図４] 実施例の評価で作製した固定床触媒反応器の概略断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の塩化水素酸化触媒、および塩化水素酸化触媒の製造方法を順に説明する。

[0024] 本開示において段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範

囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0025] 本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在する該複数の物質の合計量を意味する。

[0026] 本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0027] 本開示において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0028] 1. 塩化水素酸化触媒

塩化水素酸化触媒は、塩化水素を酸化するための触媒である。塩化水素酸化触媒は、担体と、銅、アルカリ金属、および、希土類元素とを含む。

[0029] 1. 1 担体

担体は、アルミナを主成分として含有する。換言すれば、担体は、アルミナを主成分とする。アルミナは、結晶構造を有する。本実施形態では、アルミナは、 α -アルミナと、 γ -アルミナと、を含む。本実施形態では、担体では、不可避免的に混入する不純物の微量の混入が許容される。担体におけるアルミナの含有割合は、例えば、99.0質量%以上、好ましくは、99.5質量%以上である。担体におけるアルミナの含有割合は、後述するX線回折パターンによって算出できる。

[0030] 担体は、好ましくは、アルミナのみを含有する。換言すれば、担体は、好ましくは、アルミナからなる。つまり、担体は、好ましくは、アルミナである。

[0031] 1. 2 銅、アルカリ金属、および、希土類元素

銅、アルカリ金属、および、希土類元素は、塩化水素酸化触媒における活

性成分である。銅、アルカリ金属、および、希土類元素は、担体に担持される。

[0032] アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられ、好ましくは、カリウムが挙げられる。

[0033] 希土類元素としては、スカンジウムおよびイットリウムと、ランタノイド（15種類）との17種類が挙げられ、好ましくは、ランタノイド、より好ましくは、プラセオジウム、ネオジウム、ランタン、ユーロピウム、サマリウムが挙げられ、さらに好ましくは、サマリウムが挙げられる。

[0034] 塩化水素酸化触媒における銅の含有量は、例えば、1.0質量%以上、好ましくは、1.5質量%以上、より好ましくは、2.0質量%以上である。塩化水素酸化触媒における銅の含有量は、例えば、12.0質量%以下、好ましくは、10.0質量%以下、より好ましくは、9.0質量%以下、より好ましくは、6.0質量%以下である。

[0035] 塩化水素酸化触媒における銅の含有量は、好ましくは、1.0質量%から10.0質量%であり、より好ましくは、1.5質量%から10.0質量%であり、さらに好ましくは、2.0質量%から9.0質量%であり、特に好ましくは、2.0質量%から6.0質量%である。

[0036] 塩化水素酸化触媒に対するアルカリ金属の含有量は、例えば、1.0質量%以上、好ましくは、1.2質量%以上、より好ましくは、1.5質量%以上であり、また、例えば、12.0質量%以下、好ましくは、10.0質量%以下、より好ましくは、8.0質量%以下、さらに好ましくは、3.5質量%以下である。

[0037] 塩化水素酸化触媒に対するアルカリ金属の含有量は、好ましくは、1.0質量%から12.0質量%であり、より好ましくは、1.2質量%から10.0質量%であり、さらに好ましくは、1.5質量%から8.0質量%であり、特に好ましくは、1.5質量%から3.5質量%である。

[0038] 塩化水素酸化触媒における希土類元素の含有量は、例えば、1.0質量%

以上、好ましくは、3.0質量%以上、より好ましくは、5.0質量%以上、さらに好ましくは、10質量%以上であり、また、例えば、20.0質量%以下、好ましくは、18.0質量%以下、より好ましくは、15.0質量%以下である。

[0039] 塩化水素酸化触媒における希土類元素の含有量は、好ましくは、1.0質量%から20.0質量%であり、より好ましくは、3.0質量%から18.0質量%であり、さらに好ましくは、5.0質量%から18.0質量%であり、特に好ましくは、5.0質量%から15.0質量%であり、極めて好ましくは、10.0質量%から15.0質量%である。

[0040] 銅100質量部に対するアルカリ金属の含有量は、例えば、20質量部以上、好ましくは、30質量部以上、より好ましくは、40質量部以上であり、また、例えば、200質量部以下、好ましくは、150質量部以下、より好ましくは、100質量部以下、さらに好ましくは、90質量部以下である。銅100質量部に対するアルカリ金属の含有量は、好ましくは、20質量部から200質量部であり、より好ましくは、30質量部から150質量部であり、さらに好ましくは、40質量部から100質量部であり、特に好ましくは、40質量部から90質量部である。

[0041] 銅100質量部に対する希土類元素の含有量は、例えば、20質量部以上、好ましくは、30質量部以上、より好ましくは、100質量部以上であり、また、例えば、350質量部以下、好ましくは、300質量部以下である。銅100質量部に対する希土類元素の含有量は、好ましくは、20質量部から350質量部であり、より好ましくは、30質量部から350質量部であり、さらに好ましくは、100質量部から300質量部である。

[0042] 銅、アルカリ金属、および、希土類元素の含有量が上記した範囲であれば、銅、アルカリ金属、および、希土類元素が複合化し易く、塩化水素酸化触媒の触媒活性が高い傾向がある。

[0043] 塩化水素酸化触媒に対する銅、アルカリ金属、および、希土類元素の総量は、例えば、5質量%以上、好ましくは、10質量%以上、より好ましくは

、15質量%以上であり、また、例えば、25質量%以下である。

[0044] 1. 3 X線回折パターンにおいてアルミナ結晶のピーク強度の比率

X線回折装置により測定される塩化水素酸化触媒のX線回折パターンにおいてアルミナ結晶の(440)面のピーク強度に対する、塩化水素酸化触媒のX線回折パターンにおいて $2\theta = 65.2^\circ$ のピークの比率が0.0015以上、0.500以下である。X線回折パターンは、CuK α 線を用いたX線回折装置で測定される。

[0045] アルミナ結晶の(440)面のピークは、 γ -アルミナ結晶に由来するピークである。アルミナ結晶の(440)面のピークは、例えば、X線回折パターンにおいて $2\theta = 67.5^\circ$ またはその近傍におけるピークとして同定される。

[0046] 本開示では、 $2\theta = 65.2^\circ$ のピークは、 $2\theta = 65.2^\circ$ の近傍のピークを含む。換言すれば、X線回折装置により測定される塩化水素酸化触媒のX線回折パターンにおいてアルミナ結晶の(440)面のピーク強度に対する、塩化水素酸化触媒のX線回折パターンにおいて $2\theta = 65.2^\circ$ またはその近傍のピークの比率が0.0015以上、0.500以下である。

[0047] X線回折パターンにおいて $2\theta = 65.2^\circ$ またはその近傍のピークは、 α -アルミナの(214)面に由来すると想定される。このことは、ICDD PDF No. 71-1684に記載される。

[0048] (440)面のピーク強度および $2\theta = 65.2^\circ$ のピークは、X線回折装置によるX線回折分析によって得られたグラフを最小二乗法によりフィッティングし、ベースライン補正し、最大ピーク値からベースラインまでの高さとして求められる。上記したX回折装置によりX線回折の測定は、後の実施例で詳述する。

[0049] 上記した比率が、0.0015未満であれば、塩化水素酸化触媒の触媒活性が不十分となる。上記は、以下のことが要因と推測される。担体における α -アルミナの含有量が過少となり、そうすると、 α -アルミナおよび γ -アルミナの界面の面積が低下する。界面には、格子欠陥（例えば酸素欠陥）

が多く存在し、銅、アルカリ金属、および、希土類元素が前記界面に効果的に担持される。界面の面積が低下すると、界面に銅、アルカリ金属、および、希土類元素が効率的に安定（固定化）できない。そのため、銅、アルカリ金属、および、希土類元素の効率のよい担持がされない。その結果、塩化水素酸化触媒の触媒活性が低下する。

[0050] 比率が、0.500超過であれば、塩化水素酸化触媒の触媒活性が不十分となる。上記は、以下のことが要因と推測される。 α -アルミナの結晶の肥大によって α -アルミナの含有量が過多となっていることが想定される。結果として、 α -アルミナおよび γ -アルミナの界面の面積が低下する。そのため、塩化水素酸化触媒の触媒活性が低下する。

[0051] 比率は、好ましくは、0.003以上、より好ましくは、0.005以上、さらに好ましくは、0.010以上、とりわけ好ましくは、0.040以上である。比率は、好ましくは、0.400以下、より好ましくは、0.350以下、さらに好ましくは、0.300、とりわけ好ましくは、0.250以下、最も好ましくは、0.200以下である。

[0052] 比率は、好ましくは、0.003から0.400、より好ましくは、0.005から0.350、さらに好ましくは、0.010から0.300、とりわけ好ましくは、0.040から0.250、最も好ましくは、0.04から0.200である。また、比率は、好ましくは、0.005から0.200、より好ましくは、0.008から0.180、さらに好ましくは、0.010から0.160でもある。

[0053] 比率が上記した下限以上、上限以下であれば、塩化水素酸化触媒の触媒活性をより向上できる。

[0054] また、塩化水素酸化触媒の触媒活性をより向上させる観点から、実施例に記載の方法に基づいて測定されるX線回折分析によって得られたグラフを最小二乗法によりフィッティングし、ベースライン補正した際に、 $2\theta = 40.8^\circ$ におけるピーク強度が1500 [Intensity[counts]] 以下であることが好ましく、1000 [Intensity[counts]] 以下であることがより好ましく

、500 [Intensity[counts]] 以下であることがさらに好ましく、100 [Intensity[counts]] 以下であることが特に好ましい。

[0055] 比率を上記した範囲にするには、特に限定されず、例えば、後述の塩化水素酸化触媒の製造方法における工程（１）および工程（２）を順に実施する方法が採用される。

[0056] １．４ 塩化水素酸化触媒の形状

塩化水素酸化触媒の形状は、特に限定されず、いずれの形状でも用いることができるが、例えば、粉体状、粒子状、顆粒状、または、ペレット状が挙げられる。塩化水素酸化触媒の粉化を抑制し、触媒活性を向上させる観点から、塩化水素酸化触媒の形状は、好ましくは、粒子状である。換言すれば、好ましくは、塩化水素酸化触媒は、粒子からなる。塩化水素酸化触媒は、好ましくは、多数の粒子を含む。粒子の形状は、特に限定されず、例えば、球形状、円柱形状、および、円筒形状（またはヌードル形状）が挙げられ、好ましくは、球形状が挙げられる。上記した形状は、例えば、目視観察によって確認できる。球形状は、真球形状および回転楕円形状を含む。

[0057] １．５ 塩化水素酸化触媒の比表面積

塩化水素酸化触媒の比表面積は、例えば、 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは、 $34 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、とりわけ好ましくは、 $36 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは、 $38 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。塩化水素酸化触媒の比表面積は、例えば、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは、 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは、 $37.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0058] 塩化水素酸化触媒の比表面積は、例えば、 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ から $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ から $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ から $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは、 $33 \text{ m}^2/\text{g}$ から $50 \text{ m}^2/\text{g}$ である。塩化水素酸化触媒の比表面積は、好ましくは、 $34 \text{ m}^2/\text{g}$ から $37.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、また、好ましくは、 $38 \text{ m}^2/\text{g}$ から $48 \text{ m}^2/\text{g}$ でもある。

[0059] 塩化水素酸化触媒の比表面積が上記した下限以上であれば、塩化水素酸化

触媒と塩化水素との接触面積を大きくでき、塩素の収率を高くできる。塩化水素酸化触媒の比表面積が上記した上限以下であれば、塩化水素酸化触媒の粉化を抑制でき、さらに、塩化水素酸化触媒を固定床触媒として好適に用いられる。

[0060] 塩化水素酸化触媒の比表面積は、例えば、BET法比表面積測定装置（BELSORP-max 日本ベル社製）を用いて測定できる。

[0061] 1. 6 平均細孔直径

塩化水素酸化触媒の平均細孔直径は、例えば、1 nm以上、好ましくは、5 nm以上、より好ましくは、10 nm以上、さらに好ましくは、15 nm以上である。塩化水素酸化触媒の平均細孔直径は、例えば、100 nm以下、好ましくは、50 nm以下、さらに好ましくは、30 nm以下、とりわけ好ましくは、19 nm以下、最も好ましくは、15 nm以下である。塩化水素酸化触媒の平均細孔直径は、例えば、1 nmから100 nm、好ましくは、5 nmから50 nm、より好ましくは、10 nmから30 nm、さらに好ましくは、10 nmから19 nmである。塩化水素酸化触媒の平均細孔直径は、好ましくは、11 nmから15 nmである。塩化水素酸化触媒の平均細孔直径は、好ましくは、16 nmから18 nmである。

[0062] 平均細孔直径が上記した下限以上であれば、塩化水素および塩素の拡散および移動が遅くなることを抑制できる。平均細孔直径が上記した上限以下であれば、塩化水素および塩素の拡散を速くしながら、塩化水素酸化触媒表面への到達頻度が下がることを抑制できる。また、塩化水素酸化触媒の粉化の抑制および触媒活性のバランスに優れる。

[0063] 塩化水素酸化触媒の平均細孔直径は、窒素吸着法によるBET法で求められる $4V/A$ として求められる。

[0064] 1. 7 粒子の粒径の平均値

塩化水素酸化触媒の粒径の平均値は、例えば、1 mm以上、好ましくは、1.5 mm以上、より好ましくは、2 mm以上、さらに好ましくは、2.5 mm以上、とりわけ好ましくは、2.8 mm以上である。塩化水素酸化触媒

の粒径の平均値は、例えば、10 mm以下、好ましくは、6 mm以下、より好ましくは、4 mm以下、さらに好ましくは、3.5 mm以下である。塩化水素酸化触媒の粒径の平均値は、例えば、1 mmから10 mm、好ましくは、1.5 mmから6 mm、より好ましくは、2 mmから4 mm、さらに好ましくは、2.5 mmから3.5 mm、とりわけ好ましくは、2.8 mmから3.5 mmである。

[0065] 塩化水素酸化触媒の粒径の平均値が上記した下限以上であれば、塩化水素酸化触媒の粉化を抑制でき、さらに、塩化水素酸化触媒を固定床触媒として好適に用いられることができる。

[0066] また、塩化水素酸化触媒の粒径の平均値が上限以下であれば、塩化水素酸化触媒と塩化水素との接触面積を大きくでき、塩素の収率を高くできる。

[0067] 塩化水素酸化触媒の粒径の平均値は、100個の塩化水素酸化触媒における粒径の平均値である。具体的には、塩化水素酸化触媒の形状が球状であれば、100個の塩化水素酸化触媒のそれぞれの直径を測定し、それらの平均値を取得する。具体的には、100個の塩化水素酸化触媒の直径をノギスで測定して、それらの平均値を求める。塩化水素酸化触媒の粒径の平均値の測定方法は、後述の実施例で記載される。

[0068] 2. 塩化水素酸化触媒の製造方法

塩化水素酸化触媒の製造方法の一実施形態を説明する。塩化水素酸化触媒の製造方法は、工程（1）と、工程（2）と、を備える。工程（1）と、工程（2）とは、順に実施される。

[0069] 2.1 工程（1）

工程（1）では、担体を焼成する。なお、以下で記載される担体の物性（材料、形状、比表面積、平均細孔直径および粒径の平均値を含む）は、塩化水素酸化触媒の原料としての担体の物性であって、塩化水素酸化触媒の物性ではない。具体的には、以下で記載される担体の物性は、焼成前の担体の物性である。

[0070] 担体は、例えば、アルミナを主成分としており、好ましくは、アルミナで

ある。本実施形態では、例えば、担体は、 γ -アルミナを主成分とし、好ましくは、 γ -アルミナである。担体の形状としては、例えば、粉体状、粒子状、顆粒状、または、ペレット状が挙げられ、好ましくは、粒子状が挙げられる。粒子の形状としては、例えば、球形状、円柱形状、および、円筒形状（またはヌードル形状）が挙げられ、好ましくは、球形状が挙げられる。上記した形状は、例えば、目視観察によって確認できる。球形状は、真球形状および回転楕円形状を含む。

[0071] 2. 1. 1 担体

担体の比表面積は、例えば、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、担体の比表面積は、例えば、 $210\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは、 $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。また、担体の比表面積は、例えば、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ から $210\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ から $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ から $190\text{ m}^2/\text{g}$ である。担体の比表面積が上記した下限以上であれば、塩化水素との接触面積を大きくでき、塩素の収率を高くできる。担体の比表面積が上記した上限以下であれば、塩化水素酸化触媒の粉化を抑制でき、さらに、固定床触媒として好適に用いることができる。担体の比表面積の測定方法は、塩化水素酸化触媒の比表面積の測定方法と同様である。あるいは、担体の比表面積は、カタログ値を採用できる。

[0072] 担体の平均細孔直径は、例えば、 1 nm 以上、好ましくは、 2 nm 以上、より好ましくは、 4 nm 以上である。担体の平均細孔直径は、例えば、 20 nm 以下、好ましくは、より好ましくは、 18 nm 以下、さらに好ましくは、 16 nm 以下以上である。担体の平均細孔直径は、例えば、 1 nm から 20 nm 、好ましくは、 2 nm から 18 nm 、より好ましくは、 4 nm から 16 nm である。担体の平均細孔直径が上記した下限以上であれば、塩化水素および塩素の拡散および移動が遅くなることを抑制できる。担体の平均細孔直径が上記した上限以下であれば、塩化水素および塩素の拡散を速くしなが

ら、塩化水素酸化触媒表面への到達頻度が下がることを抑制できる。また、塩化水素酸化触媒の粉化の抑制および触媒活性のバランスに優れる。

[0073] 担体の平均細孔直径の測定方法は、塩化水素酸化触媒の平均細孔直径の測定方法と同様である。あるいは、担体の平均細孔直径は、カタログ値を採用できる。

[0074] 担体の粒径の平均値は、例えば、1 mm以上、好ましくは、1.2 mm以上、より好ましくは、1.4 mm以上、さらに好ましくは、1.8 mm以上である。担体の粒径の平均値は、例えば、10 mm以下、好ましくは、6 mm以下、より好ましくは、4 mm以下、さらに好ましくは、3.5 mm以下である。担体の粒径の平均値は、例えば、1 mmから10 mm、好ましくは、1.2 mmから6 mm、より好ましくは、1.4 mmから4 mm、さらに好ましくは、1.6 mmから3.5 mm、とりわけ好ましくは、1.8 mmから3.5 mmである。担体の粒径の平均値が上記した下限以上であれば、塩化水素酸化触媒の粉化を抑制でき、さらに、固定床触媒として好適に用いることができる。担体の粒径の平均値が上記した上限以下であれば、塩化水素と塩化水素酸化触媒との接触面積を大きくでき、塩素の収率を高くできる。

[0075] 担体の嵩密度は、例えば、0.2 g/ml以上、好ましくは、0.4 g/ml以上、より好ましくは、0.6 g/ml以上である。担体の嵩密度は、例えば、5.0 g/ml以下、好ましくは、3.0 g/ml以下、より好ましくは、1.0 g/ml以下である。担体のg/mlは、例えば、0.2 g/mlから5.0 g/ml、好ましくは、0.4 g/mlから3.0 g/ml、より好ましくは、0.6 g/mlから1.0 g/mlである。

[0076] 担体の嵩密度が上記した下限以上であれば、塩化水素酸化触媒の粉化を抑制でき、さらに、固定床触媒として好適に用いることができる。担体の嵩密度が上記した上限以下であれば、塩化水素と塩化水素酸化触媒との接触面積を大きくでき、塩素の収率を高くできる。担体の嵩密度の測定方法は、後述の実施例で記載される。あるいは、担体の嵩密度は、カタログ値を採用で

きる。

[0077] 担体の粒径の平均値の測定方法は、塩化水素酸化触媒の粒径の平均値の測定方法と同様である。あるいは、担体の粒径の平均値は、カタログ値を採用できる。

[0078] 2. 1. 2 焼成

工程（１）では、担体を、 550°C 以上、 980°C 以下にて焼成する。焼成温度は、好ましくは、 580°C 以上、より好ましくは、 620°C 以上、さらに好ましくは、 660°C 以上、とりわけ好ましくは、 680°C 以上、最も好ましくは、 820°C 以上である。焼成温度は、好ましくは、 945°C 以下、より好ましくは、 920°C 以下、さらに好ましくは、 880°C 以下、とりわけ好ましくは、 830°C 以下である。焼成温度は、好ましくは、 580°C から 930°C 、より好ましくは、 620°C から 880°C 、さらに好ましくは、 660°C から 830°C である。焼成温度は、好ましくは、 680°C から 820°C であり、また、好ましくは、 830°C から 920°C である。なお、焼成温度を段階的に上昇させることもできる。焼成温度が上記した下限以上、上限以下であれば、塩化水素酸化触媒の触媒活性を向上でき、塩素の収率が向上する。

[0079] 焼成時間は、例えば、 0.25 時間以上、好ましくは、 0.5 時間以上、より好ましくは、 0.75 時間以上である。焼成時間は、例えば、 50 時間以下、好ましくは、 30 時間以下、より好ましくは、 15 時間以下、さらに好ましくは、 12 時間以下である。焼成時間は、例えば、 0.25 時間から 50 時間以下、好ましくは、 0.25 時間から 30 時間、より好ましくは、 0.25 時間から 15 時間以下、さらに好ましくは、 0.5 時間から 12 時間、とりわけ好ましくは、 0.75 時間から 12 時間である。焼成温度が上記した下限以上、上限以下であれば、塩化水素酸化触媒の触媒活性を向上でき、塩素の収率が向上する。

[0080] 2. 1. 3 焼成時間および焼成温度の関係

工程（１）では、 x 時間、 $y^{\circ}\text{C}$ で、担体を焼成し、下記式（１）から式（

3) のいずれをも満たす。

$$0.25 \leq x \leq 50 \quad \text{式 (1)}$$

$$y \leq -5.7x + 945 \quad \text{式 (2)}$$

$$y \geq -5.7x + 620 \quad \text{式 (3)}$$

[0081] 式 (1) から式 (3) のいずれも満たせば、塩化水素酸化触媒の触媒活性を向上でき、塩素の収率が向上する。

[0082] 好ましくは、下記式 (4) および式 (5) を満たす。

$$y \leq -5.7x + 920 \quad \text{式 (4)}$$

$$y \geq -5.7x + 840 \quad \text{式 (5)}$$

[0083] 式 (4) および式 (5) のいずれも満たせば、塩化水素酸化触媒の触媒活性をより一層向上でき、塩素の収率がより一層向上する。

[0084] 担体の焼成は、例えば、大気雰囲気下、または、不活性ガス雰囲気下で実施される。担体の焼成は、大気圧下、または、減圧下で実施される。担体の焼成は、製造コストの観点から、好ましくは、大気雰囲気下、大気圧下で実施される。

[0085] 担体の上記した焼成によって、 γ -アルミナからなる担体は、 α -アルミナと、 γ -アルミナとを含む担体となる。 α -アルミナは、担体の X 線回折パターンにおいて、 $2\theta = 65.2^\circ$ またはその近傍のピークによって、同定される。

[0086] 換言すれば、担体の焼成によって、X 線回折パターンにおいて担体の (440) 面のピーク強度に対する、担体の $2\theta = 65.2^\circ$ のピークの比率が上記した所望の範囲となる。

[0087] 2.2 工程 (2)

工程 (2) は、工程 (1) に続いて実施される。工程 (2) では、銅、アルカリ金属および希土類元素を担体に担持させる。具体的には、銅、アルカリ金属および希土類元素を、上記条件で焼成した後の担体に担持させる。担持方法としては、例えば、上記した活性成分の化合物を含む活性成分含有水溶液と担体とを配合して混合し、その後、乾燥させる。化合物は、銅、アル

カリ金属、および、希土類元素の塩化物および／または酸化物を含む。加熱前に、必要により、混合物の雰囲気圧を減圧することもできる。乾燥温度は、例えば、25℃以上、好ましくは、50℃以上、例えば、250℃以下、好ましくは、150℃以下で、上記の混合物を加熱する。乾燥時間は、限定されない。

[0088] その後、混合物を冷却してもよい。冷却温度は、例えば、50℃以下でもよく、40℃以下でもよく、0℃以上でもよく、10℃以上でもよい。冷却温度は、室温を含む。室温は、20℃から25℃である。冷却時間は、限定されない。混合物を、減圧下、冷却してもよい。

[0089] これにより、塩化水素酸化触媒が製造される。

[0090] 3. 塩化水素酸化触媒の用途

塩化水素酸化触媒は、例えば、バッチ式、および、流通式のいずれにも用いられる。塩化水素酸化触媒は、好ましくは、流通式に用いられる。流通式としては、例えば、固定床、流動床および移動床が挙げられる。流通式としては、好ましくは、固定床が挙げられる。換言すれば、塩化水素酸化触媒は、好ましくは、固定床触媒である。

[0091] 固定床触媒としての塩化水素酸化触媒は、例えば、固定床の反応器に充填される。なお、塩化水素酸化触媒は、反応器内において塩化水素酸化触媒層を形成する。

[0092] 塩化水素酸化触媒を用いて塩化水素を酸化するには、例えば、上記した反応器内において塩化水素と酸素とを接触させる。塩化水素の酸化によって、塩素が製造される。塩素の製造とともに、水が副生される。

実施例

[0093] 以下に実施例、比較例を示し、本発明をさらに詳述するが、本発明は、それらに限定されない。

[0094] 焼成前の担体の物性を以下に記載する。

<担体>

γ-アルミナ(1)、球形状の粒子、比表面積122 m²/g、平均細孔直

径（ $4V/A$ ） 10.4 nm 、粒径の平均値 3.2 mm 、嵩密度 0.71 g/ml （以上、比表面積、平均細孔直径、粒径の平均値および嵩密度のそれぞれは、後の測定方法によって算出される。以下、同様。）

γ -アルミナ（2）、球形状の粒子、比表面積 $173\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径（ $4V/A$ ） 6.9 nm 、粒径の平均値 1.9 mm 、嵩密度 0.85 g/ml

シリカ、球形状の粒子、商品名：キャリアクトQ15、富士シリシア社製、比表面積 $556\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径（ $4V/A$ ） 12.3 nm 、粒径の平均値 3.1 mm 、嵩密度 0.42 g/ml

[0095] <塩化水素酸化触媒の製造>

実施例1

まず、 γ -アルミナ（1）からなる担体を、電気炉（ヤマト科学株式会社：FO510）にて、大気雰囲気下、10時間、 600°C で焼成した。これにより、工程（1）を実施した。

[0096] 別途、表1に記載の処方に従って、水、酸化サマリウム（III）（富士フィルム和光純薬株式会社製、99.9%）、塩化銅（II）二水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製、試薬特級）、塩化カリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製、試薬特級）および塩酸（富士フィルム和光純薬株式会社製、和光一級、35.0～37.0%）を混合して、活性成分含有水溶液を調製した。水は、水道水を蒸留水製造装置（アドバンテック東洋株式会社：RFD240NA）で導電率が $5\text{ }\mu\text{S/cm}$ 以下になるまで蒸留してから使用した。

[0097] 活性成分含有水溶液と、焼成した担体とを混合した後、表2に示す条件で、減圧、昇温、乾燥、冷却を実施して、銅、カリウムおよびサマリウムを、焼成後の担体に担持させた。これにより、工程（2）を実施した。

[0098] これによって、塩化水素酸化触媒を製造した。塩化水素酸化触媒における銅、カリウムおよびサマリウムの組成比（質量%）を表3から表4に示す。

[0099] 実施例2から実施例13、比較例1、および、比較例2

実施例 1 と同様にして、工程（１）と、工程（２）とを順に実施して、塩化水素酸化触媒を製造した。但し、活性成分含有水溶液における銅、カリウムおよびサマリウムの含有量、担体の種類、および／または、工程（１）における担体の焼成温度および時間を表 1， 3 および 4 に記載の通りに変更した。

[0100] 比較例 3

実施例 1 と同様にして、塩化水素酸化触媒を製造した。但し、工程（１）を実施せず、また、担体として γ -アルミナ（１）に代えてシリカに変更した。

[0101] 比較例 4

実施例 1 と同様にして、塩化水素酸化触媒を製造した。但し、担体として γ -アルミナ（１）に代えてシリカに変更した。

[0102] 比較例 5

実施例 1 と同様にして、塩化水素酸化触媒の製造を試みた。但し、工程（１）の焼成において、担体を 5 時間、1100℃で焼成し、 γ -アルミナ（１）を α -アルミナに転化した。そのため、銅、カリウムおよびサマリウムを担体に十分に担持できなかった。つまり、比較例 5 では、塩化水素酸化触媒を製造できなかった。

[0103] <評価>

実施例 1 から実施例 13、および比較例 1 から比較例 5 のそれぞれの塩化水素酸化触媒について、以下の事項を評価した。それらの結果を表 3 から表 4 に示す。

[0104] <アルミナ結晶の（４４０）面のピーク強度に対する $2\theta = 65.2^\circ$ のピークの比率> 塩化水素酸化触媒をメノウ乳鉢で粉碎して、粉末を調製した。続いて、粉末をガラス試料板（深さ 0.2 mm、品目：D1T25N、株式会社リガク製）の凹部に均等に入れた。別のガラス板を用いて、粉末の表面が平らになるように圧縮して成形した。これにより、ガラス試料板を作製した。

[0105] ガラス試料板を広角X線回折装置（装置：MiniFlex 600-C 株式会社リガク製、測定ソフトウェア：SmartLab Studio 11）に取り付けた。具体的には、広角X回折装置における試料室内の標準試料台にガラス試料板を取り付けた。広角X回折装置および条件を下記する。

[0106] 続いて、まず、下記測定条件に基づいて広角X線回折プロファイル測定をした。広角X線回折プロファイル測定より回折プロファイルを得た。ここで、X線回折分析によって得られたグラフを最小二乗法によりフィッティングしベースライン補正した。 $2\theta = 40.8^\circ$ 付近に現れるピークの最大値は 3 [Intensity[counts]] であった。

[0107] ベースライン補正したグラフから、 $2\theta = 65.2^\circ$ 付近にピークが現れる場合には当該ピークの最大値を読んだ。一方、 $2\theta = 65.2^\circ$ 付近に明確なピークが確認できない場合には、 $2\theta = 65.2^\circ$ の強度を読んだ。

[0108] ベースライン補正したグラフから、 $2\theta = 67.5^\circ$ 付近に現れるピークの最大値を、 γ -アルミナのピーク強度、つまり、アルミナ結晶の（440）面のピーク強度とした。

[0109] そして、アルミナ結晶の（440）面のピーク強度に対する、X線回折パターンにおいて $2\theta = 65.2^\circ$ のピークの比率を算出した。結果を、表3から表4に示す。

[0110] <光学条件>

スリットシステム：可変+固定スリットシステム

入射ソーラー：ソーラースリット 2.5°

HIS：10mm

SS：13.0mm (Open)

受光ソーラー：ソーラースリット 2.5°

単色化：K β フィルター（ $\times 1.5$ ）

DS： 1.25°

RS：13.0mm (Open)

[0111] <測定条件>

スキャン軸： $2\theta/\theta$

スキャンモード：1D（スキャン）

エネルギーモード：標準

開始： 20°

終了： 80°

ステップ： 0.01°

スピード： $5^\circ/\text{min}$

管電圧： 40 kV

管電流 15 mA

[0112] ＜焼成前の担体および塩化水素酸化触媒の粒径の平均値＞

100個の塩化水素酸化触媒の粒子を任意に選定し、粒子のそれぞれの粒径（直径）をデジタルノギス（株式会社ミットヨ：CD-15CX）で測定した後、それらの平均値を求め、塩化水素酸化触媒の粒径の平均値とした。焼成前の担体の粒径の平均値についても、塩化水素酸化触媒と同様にして、求めた。

[0113] ＜焼成前の担体および塩化水素酸化触媒の比表面積＞

焼成前の担体および塩化水素酸化触媒のそれぞれの比表面積を、BET法比表面積測定装置（BELSORPmax、日本ベル社製）を用いて測定した。

[0114] 塩化水素酸化触媒の比表面積の測定に際し、後述の前処理を行う前に、大気雰囲気下、電気炉（ヤマト科学株式会社：FO510）にて 200°C 、3時間、加熱した。加熱した塩化水素酸化触媒を、測定装置の測定容器へ充填した。測定装置および測定条件は、以下の通りである。

[0115] 測定装置：BELSORPmax（マイクロトラックベル社製）

測定条件：前処理： 30°C 、 1 kPa 、4時間。測定温度： -196°C

[0116] 焼成前の担体の比表面積も、塩化水素酸化触媒の比表面積と同様に、測定した。但し、前処理の温度を、 30°C から 180°C に変更した。

[0117] ＜焼成前の担体および塩化水素酸化触媒の平均細孔直径＞

窒素吸着法によるBET法で塩化水素酸化触媒の平均細孔直径（4 V/A）を求めた。なお、あらかじめ、大気雰囲気下、電気炉（ヤマト科学株式会社：FO510）にて200℃、3時間加熱してから、測定装置の測定容器へ充填した。測定装置および測定条件は、以下の通りである。

[0118] 測定装置：BERSORP-max（マイクロトラックベル社製）

測定条件：前処理：30℃、1 kPa、4時間。測定温度：-196℃

[0119] 焼成前の担体の平均細孔直径も、塩化水素酸化触媒の平均細孔直径と同様に、測定した。

[0120] <塩化水素酸化触媒の嵩密度>

200 mLメスシリンダー中に、容積が40 mLとなるように塩化水素酸化触媒を充填し、次いで、充填した塩化水素酸化触媒の質量：M（g）を測定した。そして、以下の式により担体の嵩密度を算出した。

$$\text{嵩密度 (g/mL)} = M \text{ (g)} / 40 \text{ (mL)}$$

[0121] 焼成前の担体の平均細孔直径についても、塩化水素酸化触媒と同様にして、求めた。

[0122] <塩素の収率>

実施例1から実施例13および比較例1から比較例4のそれぞれの塩化水素酸化触媒を、加熱しながら、塩化水素および酸素に接触させて、塩素を製造した。

[0123] 詳しくは、図4に示すように、直径1.6 cmの直管（反応器の一例）2に、塩化水素酸化触媒3 6 mL（見掛け容量）を充填して、触媒領域4を作成した。触媒領域4の長さ（直管2が延びる方向の長さ）は、3 cmであった。これにより、直管2と、塩化水素酸化触媒3と、熱電対6と、鞘管7とを備える固定床触媒反応器1を製造した。熱電対6は、塩化水素酸化触媒3の温度を測定可能である。熱電対6は、直管2に対して上下方向に移動可能である。鞘管7は、熱電対6を保護する。鞘管7は、有底の円筒形状を有する。鞘管7の外径は、0.4 mmである。また、固定床触媒反応器1において、触媒領域4は、直管2の長手方向の中央に配置された。

[0124] また、触媒領域 4 を内部に收容する加熱炉 5 を固定床触媒反応器 1 に設けた。加熱炉 5 は、温度調節可能な電気炉である。加熱炉 5 は、使用開始時の初期設定温度から、使用中に塩化水素酸化触媒 3 の温度が低下したとき、塩化水素酸化触媒 3 の温度が、使用開始時の初期設定温度と同じとなるように、加熱炉 5 内部を昇温するプログラムを備える。

[0125] 固定床触媒反応器 1 に、塩化水素および酸素を、塩化水素および酸素の速度がそれぞれ 45 ml/min 、 22.5 ml/min で、固定床触媒反応器 1 の上端部から下端部に向かって流通させた。塩化水素酸化触媒 3 の温度が表 4 に記載の反応温度になるように、加熱炉 5 の温度を設定した。なお、比較例 3 および比較例 4 については、塩化水素および酸素の速度をそれぞれ 90 ml/min 、 90 ml/min とした。

[0126] そして、50 時間経過後の塩素の収率を求めた。具体的には、使用時間が 50 時間経過したところで、生成ガスを、ヨウ化カリウム（関東化学、オキシダント測定用）を水に溶解させて調製し 0.3 mol/l のヨウ化カリウム溶液 300 ml に 10 分間吸収させた。その後、このヨウ化カリウム溶液に対して、 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液（関東化学）を用い、生成した塩素の量を測定し、塩素の収率を求めた。

[0127] <触媒寿命>

実施例 3，実施例 10 から実施例 12、比較例 1，比較例 3，比較例 4 については、上記条件にて反応を開始してから 35 日経過後に塩化水素酸化触媒を取り出し、これを目視で観察して、塩化水素酸化触媒の粉化の程度（粉化の有無を含む）を確認した。

[0128] 触媒寿命を、粉化の程度により評価した。基準は、以下の通りである。

○：粉化が認められなかった。

△：粉化がわずかに認められた。

×：粉化が認められた。

[0129] 35 日経過後の実施例 3 の塩化水素酸化触媒の画像処理図を図 1 に示す。

35 日経過後の実施例 10 の塩化水素酸化触媒の画像処理図を図 2 に示す

。

3 5 日経過後の比較例 3 の塩化水素酸化触媒の画像処理図を図 3 に示す。

[0130] [表1]

表1

		焼成(工程 (1)) の有無	塩化水素酸化触媒の処方 [質量%]			
			実施例1~11、 比較例1、2、5	実施例12、13	比較例3	比較例4
活性成分 含有水溶液	水		36.0	36.0	49.7	49.7
	塩酸		9.5	11.8	5.5	5.5
	塩化銅(II)二水和物		7.8	5.1	7.4	7.4
	塩化カリウム		3.3	2.2	3.1	3.1
	酸化サマリウム(III)		6.6	6.6	3.1	3.1
担体	γ -アルミナ (1)	あり	36.8	-	-	-
	γ -アルミナ (2)	あり	-	38.3	-	-
	シリカ	あり	-	-	-	31.2
	シリカ	なし	-	-	31.2	-

[0131] [表2]

表2

減圧	室温、0.023MPa
昇温	90°C、0.041MPa、1時間
乾燥	90°C、0.023MPa、2時間
冷却	室温、0.023MPa、0.5時間

[0132]

[表3]

表3	構成前の担体	材料		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
		物性		γ-アルミナ (1)	γ-アルミナ (1)	γ-アルミナ (1)	γ-アルミナ (1)	γ-アルミナ (1)	γ-アルミナ (1)	γ-アルミナ (1)	γ-アルミナ (1)	γ-アルミナ (1)
工程(1)の条件	焼成	比表面積	m ² /g	122	122	122	122	122	122	122	122	122
		平均細孔直径	nm	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4
		粒度の平均値	nm	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
		蒸気密度	g/m ³	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71
		温度	℃	800	700	700	800	800	800	800	800	900
	式(1)	時間	h	10	1	10	5	10	1	5	10	1
		0.25≤x≤50を満足するか否か		満足	満足	満足	満足	満足	満足	満足	満足	満足
		-5.7x+945		888	939	888	917	888	939	917	888	939
		y≤-5.7x+945を満足するか否か		満足	満足	満足	満足	満足	満足	満足	満足	満足
		-5.7x+520		563	614	563	592	563	614	592	563	614
工程(2)の条件	式(2)	y≥-5.7x+620を満足するか否か		満足	満足	満足	満足	満足	満足	満足	満足	満足
		-5.7x+920		863	914	863	892	863	914	892	863	914
		y≤-5.7x+920を満足するか否か		満足	満足	満足	満足	満足	満足	満足	満足	満足
		-5.7x+840		783	834	783	812	783	834	812	783	834
		y≥-5.7x+840を満足するか否か		否	否	否	否	満足	満足	満足	満足	満足
	式(3)	銅	質量%	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		カリウム	質量%	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
		サマリウム	質量%	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
		比率*		0.0232	0.0649	0.0267	0.1994	0.0222	0.0629	0.0471	0.1516	0.0116
		比表面積	m ² /g	44.7	42.4	39.5	40.3	40.1	36.2	40.0	34.5	37.5
評価	酸化	平均細孔直径	nm	13.6	11.4	11.5	16.4	15.3	17.7	18.6	16.6	19.0
		粒度の平均値	nm	3.31	3.1	3.4	3.29	3.3	3.1	3.3	3.41	3.2
	硫酸	50時間使用後塩素吸率	%	70.8	70.1	70.4	71.3	74.3	76.8	74.2	75.9	77.2
		総破寿命(55日使用後の粉化)		~	~	○	~	~	~	~	~	~

*1 比率 = $\left(\frac{2\theta = 65.2^\circ \text{ のピーク}}{\text{アルミナ結晶の(440)面のピーク強度}} \right)$

[0133]

[表4]

表 4	焼成前の担体	材料		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
		物性	比表面積	γ-アルミナ (1)	γ-アルミナ (1)	γ-アルミナ (2)	γ-アルミナ (2)	γ-アルミナ (1)	γ-アルミナ (1)	シリカ	シリカ	γ-アルミナ (1)
工程(1)の条件	担体	比表面積	m ² /g	122	122	173	173	122	122	556	556	122
		平均細孔直径	nm	10.4	10.4	6.9	6.9	10.4	10.4	12.3	12.3	10.4
		細径の平均値	nm	3.2	3.2	1.9	1.9	3.2	3.2	3.1	3.1	3.2
		濃密度	g/ml	0.71	0.71	0.85	0.85	0.71	0.71	0.42	0.42	0.71
		温度	°C	900	950	700	900	500	1000	-	950	1100
工程(1)の条件	担体	焼成時間	h	5	1	10	5	10	5	-	10	5
		0.25 ≤ x ≤ 50 を満足するか否か		満足	満足	満足	満足	満足	満足		満足	満足
		-5.7 ≤ y ≤ 945 を満足するか否か		917	939	888	917	888	917		888	917
		y ≤ -5.7 × 945 を満足するか否か		満足	否	満足	満足	満足	否		満足	否
		-5.7 × 920 を満足するか否か		532	614	583	532	583	532		583	532
工程(1)の条件	担体	式(3)		満足	満足	満足	満足	否	満足	-	満足	満足
		y ≤ -5.7 × 920 を満足するか否か		932	914	883	892	883	892		883	892
		-5.7 × 920 を満足するか否か		否	否	満足	満足	満足	否		満足	否
		y ≤ -5.7 × 940 を満足するか否か		912	834	783	812	783	912		783	812
		-5.7 × 940 を満足するか否か		満足	満足	否	否	否	満足		満足	満足
工程(1)の条件	担体	活性成分の組成比		5.5	5.5	4	4	5.5	5.5	7	7	活性成分を十分に担持できない ^{※2}
		銅	質量%	3.3	3.3	2.4	2.4	3.3	3.3	4.2	4.2	
		カリウム	質量%	11	11	12	12	11	11	7	7	
		サマリウム	質量%	0.0427	0.0434	0.185	0.0498	0.00127	0.526	-	-	
		比率 ^{※1}		36.8	33.5	47.3	38.2	61.6	15.8	85.2	71.8	-
工程(1)の条件	担体	比表面積	m ² /g	19.9	17.6	12.1	14.7	12.8	14.8	23.6	23.6	-
		平均細孔直径	nm	3.0	3.42	1.82	1.89	3.1	3.47	2.9	3.09	-
		細径の平均値	nm	71.6	69.1	79.4	79.1	88.0	55.0	66.2	56.4	-
		50時間使用後の燃素収率	%	Δ	Δ	○	-	○	-	×	×	-
		燃素寿命 (35日使用後の粉化)		Δ	Δ	○	-	○	-	×	×	-

※1 比率 = $\frac{2.0 \times 66.2'}{(アルミナ結晶の(440)面のピーク強度)}$

※2 担体がα-アルミナに結晶したため。

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者に

よって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0134] 本発明の塩化水素酸化触媒および塩化水素酸化触媒の製造方法は、塩素の製造に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 塩化水素を酸化するための塩化水素酸化触媒であり、
アルミナを主成分とする担体と、
前記担体に担持される、銅、アルカリ金属、および、希土類元素とを含み、
Cu K α 線を用いたX線回折装置により測定されるX線回折パターンにおいてアルミナ結晶の(440)面のピーク強度に対する、前記X線回折パターンにおいて $2\theta = 65.2^\circ$ のピークの比率が0.0015以上、0.500以下である、塩化水素酸化触媒。
- [請求項2] 前記比率は、0.005以上、0.350以下である、請求項1に記載の塩化水素酸化触媒。
- [請求項3] 前記担体は、アルミナである、請求項1に記載の塩化水素酸化触媒。
- [請求項4] 前記塩化水素酸化触媒は、粒子からなり、
前記塩化水素酸化触媒の比表面積が、 $34\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1に記載の塩化水素酸化触媒。
- [請求項5] 前記塩化水素酸化触媒は、粒子からなり、
前記塩化水素酸化触媒の平均細孔直径が、 10 nm 以上、 19 nm 以下である、請求項1に記載の塩化水素酸化触媒。
- [請求項6] 前記塩化水素酸化触媒は粒子からなり、
前記粒子の粒径の平均値が、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の塩化水素酸化触媒。
- [請求項7] 前記塩化水素酸化触媒における前記銅の含有量が、1.5質量%以上、10.0質量%以下であり、
前記塩化水素酸化触媒におけるアルカリ金属の含有量が、1.5質量%以上、8.0質量%以下であり、
前記塩化水素酸化触媒における前記希土類元素の含有量が、5.0質量%以上、15.0質量%以下である、請求項1に記載の塩化水素

酸化触媒。

[請求項8] 固定床触媒である、請求項1に記載の塩化水素酸化触媒。

[請求項9] 請求項1から請求項8のいずれか一項に記載の塩化水素酸化触媒の製造方法であり、

担体を、 550°C 以上、 980°C 以下にて焼成する工程（1）と、
銅、アルカリ金属および希土類元素を前記担体に担持させる工程（2）と、を備える、塩化水素酸化触媒の製造方法。

[請求項10] 前記工程（1）では、 x 時間、 $y^{\circ}\text{C}$ で、前記担体を焼成し、
下記式（1）から式（3）のいずれをも満たす、請求項9に記載の塩化水素酸化触媒の製造方法。

$$0.25 \leq x \leq 50 \quad \text{式（1）}$$

$$y \leq -5.7x + 945 \quad \text{式（2）}$$

$$y \geq -5.7x + 620 \quad \text{式（3）}$$

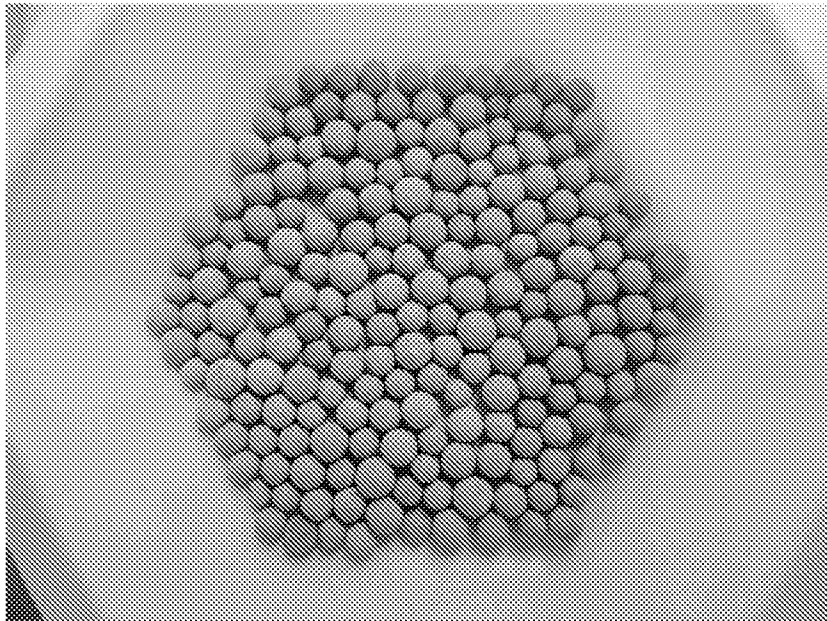
[請求項11] 下記式（4）および式（5）を満たす、請求項10に記載の塩化水素酸化触媒の製造方法。

$$y \leq -5.7x + 920 \quad \text{式（4）}$$

$$y \geq -5.7x + 840 \quad \text{式（5）}$$

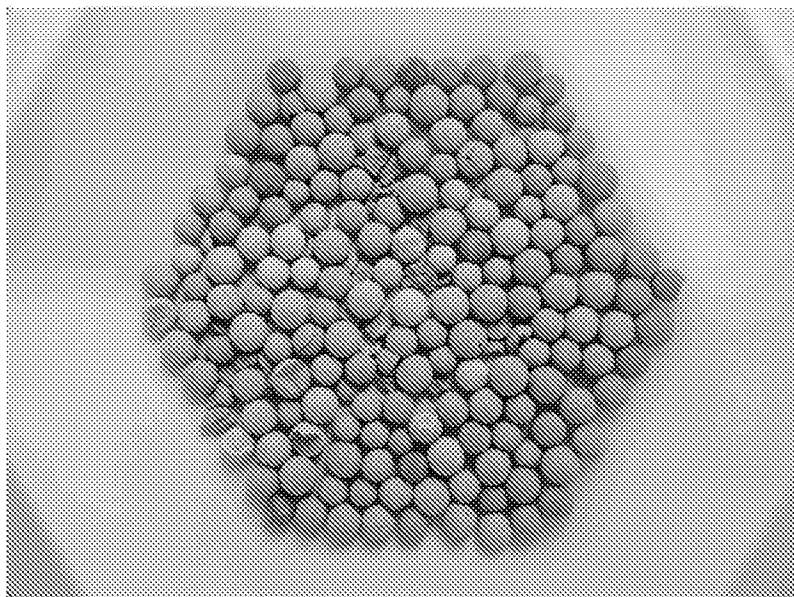
[図1]

図1



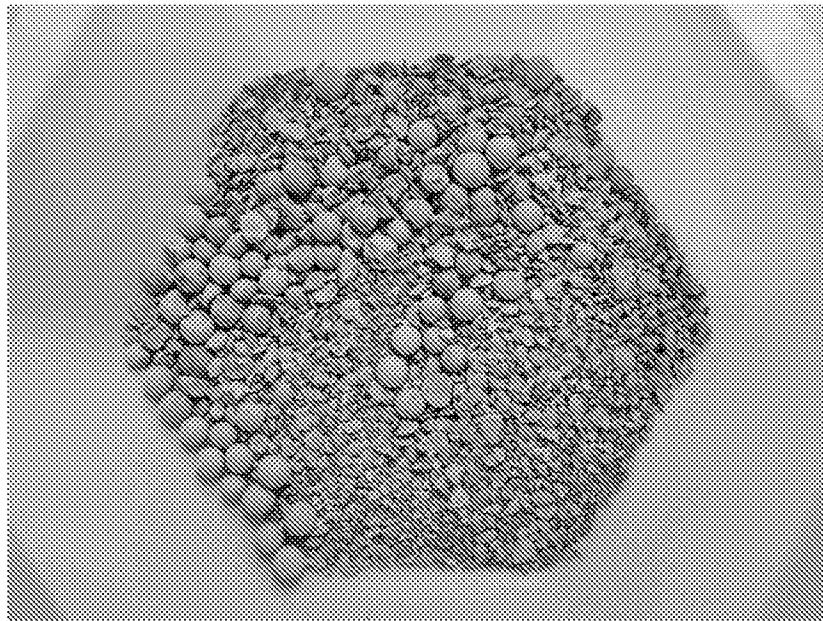
[図2]

図2



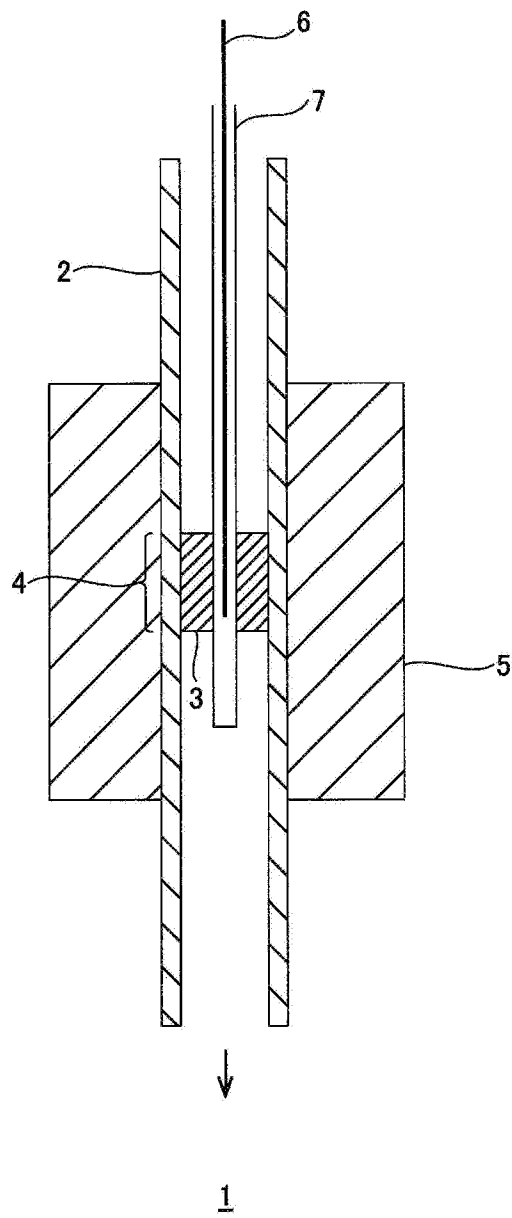
[図3]

図3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/008604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/83(2006.01)i; **B01J 35/60**(2024.01)i; **B01J 35/61**(2024.01)i; **B01J 35/64**(2024.01)i; **B01J 37/08**(2006.01)i;
C01B 7/04(2006.01)i; **B01J 35/51**(2024.01)n
FI: B01J23/83 M; B01J35/60 G; B01J35/61; B01J35/64; B01J37/08; C01B7/04 A; B01J35/51

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/00-38/74; C01B7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112044445 A (SHANGHAI CHLOR-ALKALI CHEMICAL CO., LTD.) 08 December 2020 (2020-12-08) claims, paragraphs [0006]-[0037], examples 1-3	1-11
A	TIAN, Xin et al., Sustainable utilization of chlorine via converting HCl to Cl ₂ over a robust copper catalyst, Molecular Catalysis, 24 May 2020, vol. 492, 110977, DOI: 10.1016/j.mcat.2020.110977 abstract, page 2, left column, second and third paragraphs, page 4, left column, first paragraph, fig. 4(a)	1-11
A	JP 2009-505817 A (BASF SE) 12 February 2009 (2009-02-12) entire text	1-11
A	FENG, Kanka et al., An efficient Cu-K-La/γ-Al ₂ O ₃ catalyst for catalytic oxidation of hydrogen chloride to chlorine, Applied Catalysis B: Environmental, 02 October 2014, vol. 164, pages 483-487, DOI:10.1016/j.apcatb.2014.09.063 entire text, all drawings	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April 2024

Date of mailing of the international search report

23 April 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/008604

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103145099 A (YANTAI WANHUA POLYURETHANES CO., LTD.) 12 June 2013 (2013-06-12) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2022-030305 A (MIZUSAWA IND. CHEM., LTD.) 18 February 2022 (2022-02-18) entire text, all drawings	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/008604

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	112044445	A	08 December 2020	(Family: none)	
JP	2009-505817	A	12 February 2009	US 2008/0247941	A1
				entire text	
				WO 2007/023162	A1
				EP 1919611	A1
				DE 102005040286	A
				CN 101272852	A
				KR 10-2008-0034213	A
CN	103145099	A	12 June 2013	(Family: none)	
JP	2022-030305	A	18 February 2022	US 2023/0173460	A1
				entire text, all drawings	
				WO 2022/030515	A1
				TW 202218748	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B01J 23/83(2006.01)i; B01J 35/60(2024.01)i; B01J 35/61(2024.01)i; B01J 35/64(2024.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; C01B 7/04(2006.01)i; B01J 35/51(2024.01)n
FI: B01J23/83 M; B01J35/60 G; B01J35/61; B01J35/64; B01J37/08; C01B7/04 A; B01J35/51

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

B01J21/00-38/74; C01B7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAlplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	CN 112044445 A (SHANGHAI CHLOR-ALKALI CHEMICAL CO., LTD.) 08.12.2020 (2020 - 12 - 08) 請求の範囲, 段落0006-0037, 実施例1-3	1-11
A	TIAN, Xin et al., "Sustainable utilization of chlorine via converting HCl to Cl2 over a robust copper catalyst, Molecular Catalysis, 2020.05.24, Vol. 492, 110977, DOI: 10.1016/j.mcat.2020.110977 ABSTRACT, 第2頁左欄第2段落-第3段落, 第4頁左欄第1段落, 図4(a)	1-11
A	JP 2009-505817 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 12.02.2009 (2009 - 02 - 12) 全文	1-11
A	FENG, Kanka et al., "An efficient Cu-K-La/ γ -Al2O3 catalyst for catalytic oxidation of hydrogen chloride to chlorine", Applied Catalysis B: Environmental, 2014.10.02, Vol. 164, p.483-487, DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.063 全文, 全図	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"I" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 12. 04. 2024

国際調査報告の発送日 23. 04. 2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

佐藤 慶明 4Q 1189

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	CN 103145099 A (YANTAI WANHUA POLYURETHANES CO., LTD.) 12.06.2013 (2013 - 06 - 12) 全文, 全図	1-11
A	JP 2022-030305 A (水澤化学工業株式会社) 18.02.2022 (2022 - 02 - 18) 全文, 全図	1-11

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/008604

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	112044445	A	08.12.2020	(ファミリーなし)	
JP	2009-505817	A	12.02.2009	US 2008/0247941	A1
				全文	
				WO 2007/023162	A1
				EP 1919611	A1
				DE 102005040286	A
				CN 101272852	A
				KR 10-2008-0034213	A
CN	103145099	A	12.06.2013	(ファミリーなし)	
JP	2022-030305	A	18.02.2022	US 2023/0173460	A1
				全文, 全図	
				WO 2022/030515	A1
				TW 202218748	A