

【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 3 部門第 2 区分

【発行日】平成 17 年 12 月 22 日 (2005.12.22)

【公表番号】特表 2004-529189(P2004-529189A)

【公表日】平成 16 年 9 月 24 日 (2004.9.24)

【年通号数】公開・登録公報 2004-037

【出願番号】特願 2002-591426(P2002-591426)

【国際特許分類第 7 版】

C 07 C 17/154

B 01 J 27/10

C 07 C 17/152

C 07 C 17/158

C 07 C 19/01

C 07 C 19/03

C 07 C 19/04

C 07 C 19/041

C 07 C 19/07

C 07 C 19/075

C 07 C 21/04

C 07 C 21/06

C 07 C 29/124

C 07 C 31/04

// C 07 B 61/00

【F I】

C 07 C 17/154

B 01 J 27/10 Z

C 07 C 17/152

C 07 C 17/158

C 07 C 19/01

C 07 C 19/03

C 07 C 19/04

C 07 C 19/041

C 07 C 19/07

C 07 C 19/075

C 07 C 21/04

C 07 C 21/06

C 07 C 29/124

C 07 C 31/04

C 07 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 4 月 11 日 (2005.4.11)

【手続補正 1】

【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】

メタン、ハロゲン化 $C_1$ 炭化水素、またはこれらの混合物から選ばれる反応物炭化水素を、触媒の存在下、反応物炭化水素と較べて多い数のハロゲン置換基を有するハロゲン化 $C_1$ 炭化水素を生じさせるのに十分なプロセス条件下でハロゲン源と接触させる、該触媒は実質的に鉄および銅を含まないハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含み、ただし触媒中にセリウムが存在する時は、一つ以上の他の希土類元素もまた触媒中に存在する、ことを特徴とする酸化的ハロゲン化のプロセス。

【請求項 2】

反応物炭化水素が、ハロゲン源および酸素源と接触されることを特徴とする請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 3】

反応物炭化水素が、メタン、クロロメタン、ブロモメタン、ヨードメタン、ジクロロメタン、ジブロモメタン、ジヨードメタン、クロロブロモメタン、およびこれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のプロセス。

【請求項 4】

ハロゲン源が、元素のハロゲン、ハロゲン化水素、および一つ以上の不安定なハロゲン置換基を有するハロゲン化炭化水素からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 5】

ハロゲン源が塩素源または臭素源であるか、ハロゲン源が塩化水素であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 6】

プロセスが、反応物炭化水素対ハロゲン源のモル比を 1 より大かつ 20 / 1 より小にして行われることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 7】

プロセスが、酸素および空気から選ばれる酸素源を更に含むことを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 8】

酸素源に対して、ハロゲン源を本質的には化学量的量以上に供給し、且つ炭化水素対酸素のモル比を 2 / 1 より大かつ 20 / 1 より小にして行われることを特徴とする請求項 7 記載のプロセス。

【請求項 9】

プロセスが更に窒素、ヘリウム、アルゴン、一酸化炭素、二硫化炭素、およびこれらの混合物からなる群から選ばれた希釈剤を含み、且つ、反応物炭化水素および希釈剤の全モル数に対して、希釈剤を 10 モル% より大かつ 90 モル% より小なる量で使用することを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 10】

ハロゲン化希土類元素が  $3\text{ m}^2 / \text{g}$  より大なる BET 表面積を有するか、または、オキシハロゲン化希土類元素が  $12\text{ m}^2 / \text{g}$  より大なる BET 表面積を有することを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 11】

ハロゲン化希土類元素が式  $MX_3$  で表されるか、またはオキシハロゲン化希土類元素が式  $MOX$  で表され、ここに M はランタン、セリウム、ネオジミウム、プラセオジミウム、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なる群から選ばれた一つ以上の希土類元素であり、X は塩素、臭素、または沃素であることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 12】

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り、X が塩素であることを特徴とする請求項 11 記載のプロセス。

【請求項 13】

触媒が支持体と結合するか、または支持体と押出されていることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 14】

プロセスを、200 より高くかつ 600 より低い温度で、且つ 14 psia (97 kPa) 以上かつ 150 psia (1,034 kPa) より小なる圧力で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 15】

プロセスを、反応物炭化水素、およびハロゲン源を含む全供給原料の  $0.1 \text{ h}^{-1}$  より大かつ  $100 \text{ h}^{-1}$  より小なる重量時間空間速度で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 16】

全供給原料が、酸素源を含むことを特徴とする請求項 15 記載のプロセス。

【請求項 17】

全供給原料が、希釈剤を含むことを特徴とする請求項 15 または 16 記載のプロセス。

【請求項 18】

メタンを酸化的にモノハロゲン化させて塩化メチルまたは臭化メチルを生成させるプロセスであって、触媒の存在下、300 をより高くかつ 500 より低い温度で塩化メチルまたは臭化メチルが生成されるようにメタンを塩化水素または臭化水素、および酸素と接触させ、触媒は本質的に鉄および銅を含まない塩化希土類元素またはオキシ塩化希土類元素を含み、ただし触媒中にセリウムが存在する時は、一つ以上の他の希土類元素もまた触媒中に存在する、ことを特徴とする請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 19】

(a) 触媒の存在下、ハロゲン化メチルを生成させるのに十分な酸化的モノハロゲン化プロセス条件下でメタンをハロゲン源と接触させ、触媒は本質的に鉄および銅を含まないハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含み、ただし触媒がセリウムを含む時は、触媒が一つ以上の他の希土類元素をもまた含む、(b) 次いで、更なる工程で、触媒の存在下、メチルアルコールおよび共生成物ハロゲン化水素を生成させるのに十分な条件下で、得られたハロゲン化メチルを水と接触させて、メチルアルコールを調製する工程を含むことを特徴とする請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 20】

工程 (a) において、メタンが酸素源とも接触されることを特徴とする請求項 19 記載のプロセス。

【請求項 21】

工程 (b) の後に、下記の工程 (c) が行われることを特徴とする請求項 19 または 20 記載のプロセス：

(c) 共生成物ハロゲン化水素を酸化的ハロゲン化プロセス工程 (a) にリサイクルさせる。

【請求項 22】

ハロゲン源が塩化水素であり、酸素がプロセス工程 (a) に用いられることを特徴とする請求項 19 ないし 21 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 23】

加水分解触媒が、アルミナ、ZSM 構造コードのゼオライト、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物およびアルコキサイド、アルキル水酸化アンモニウム、アミン、プラチナ、パラジウムおよびニッケルのハロゲン化錯体、およびガンマアルミナまたは活性炭素に担持された IIA 族元素および遷移元素の酸化物および水酸化物からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 19 ないし 22 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 24】

工程 (b) において、水対ハロゲン化メチルのモル比が 1 : 1 より大かつ 20 : 1 より小であり、且つ、加水分解を、85 より高くかつ 600 より低い温度および 7 psia (50 kPa) より大かつ 725 psia (4,999 kPa) より小なる圧力で行う

ことを特徴とする請求項 1 9 ないし 2 3 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 2 5】

ハロゲン化メチルを縮合させて軽オレフィンおよび / またはガソリンを生成させるプロセスであって、( a ) 触媒の存在下、ハロゲン化メチルを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下で、メタンをハロゲン源と接触させ、触媒は本質的に鉄および銅を含まないハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含み、ただし触媒がセリウムを含む時は、触媒が一つ以上の他の希土類元素をもまた含む、( b ) 次いで、更なる工程で、一種以上の軽オレフィン、一種以上の C 5 + ガソリン、またはこれらの組合せおよび共生成物ハロゲン化水素を生成させるのに十分な条件下で、得られたハロゲン化メチル、および必要ならばジハロメタンを縮合触媒と接触させて、ハロゲン化メチルを縮合させて軽オレフィンおよび / 又はガソリンを形成し、および ( c ) 必要ならば、共生成物ハロゲン化水素を酸化的ハロゲン化工程 ( a ) にリサイクルさせる、ことを特徴とするプロセス。

【請求項 2 6】

工程 ( a ) において、メタンが酸素源とも接触されることを特徴とする請求項 2 5 記載のプロセス。

【請求項 2 7】

工程 ( a ) が、ハロゲン化メチルおよびジハロメタンを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下で行われることを特徴とする請求項 2 5 または 2 6 記載のプロセス。

【請求項 2 8】

工程 ( b ) において、得られたハロゲン化メチルおよびジハロメタンが縮合触媒と接触されることを特徴とする請求項 2 5 ないし 2 7 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 2 9】

工程 ( b ) の後に、下記の工程 ( c ) が行われることを特徴とする請求項 2 5 ないし 2 8 のいずれか 1 項記載のプロセス：

( c ) 共生成物ハロゲン化水素を酸化的ハロゲン化プロセス工程 ( a ) にリサイクルさせる。

【請求項 3 0】

ハロゲン源が塩化水素であり、プロセス工程 ( a ) に酸素が用いられることを特徴とする請求項 2 5 ないし 2 9 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 3 1】

縮合触媒が D C M - 2 および Z S M 構造コードのアルミノ珪酸塩、アルミノ燐酸塩、硼珪酸塩、珪酸塩およびシリコアルミノ燐酸塩からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 2 5 ないし 3 0 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 3 2】

工程 ( b ) において、プロセス温度が 2 5 0 より高くかつ 6 0 0 より低く、プロセス圧が 0 . 1 p s i a ( 6 8 9 P a ) より大でかつ 3 0 0 p s i a ( 2 , 0 6 8 k P a ) より小であることを特徴とする請求項 2 5 ないし 3 1 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 3 3】

( a ) 第一の酸化的ハロゲン化触媒の存在下、ハロゲン化メチルを生成させるのに十分なプロセス条件下で、メタンを第一ハロゲン源と接触させる、触媒は本質的に鉄および銅を含まないハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含み、ただし触媒がセリウムを含む時は、触媒が一つ以上の他の希土類元素をもまた含む、および更なる工程 ( b ) エチレンおよび共生成物ハロゲン化水素を生成させるのに十分な縮合条件下で、得られたハロゲン化メチルと接触させる、( c ) 第二の酸化的ハロゲン化触媒の存在下、ハロゲン化ビニルモノマーを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下で、エチレンを第二のハロゲン源と接触させる工程を含むことを特徴とする請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 3 4】

工程 ( a ) において、メタンが酸素源とも接触されることを特徴とする請求項 3 3 記載のプロセス。

【請求項 3 5】

工程 ( a ) が、ハロゲン化メチルおよびジハロメタンを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下で行われることを特徴とする請求項 3 3 または 3 4 記載のプロセス。

【請求項 3 6】

工程 ( b ) において、得られたハロゲン化メチルおよびジハロメタンが縮合触媒と接触されることを特徴とする請求項 3 3 ないし 3 5 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 3 7】

工程 ( c ) において、エチレンが第二の酸素源と接触されることを特徴とする請求項 3 3 ないし 3 6 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 3 8】

工程 ( c ) が、ハロゲン化ビニルモノマーを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下、および熱分解条件下で行われることを特徴とする請求項 3 3 ないし 3 7 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 3 9】

工程 ( c ) の後に、下記の工程 ( d ) が行われることを特徴とする請求項 3 3 ないし 3 8 のいずれか 1 項記載のプロセス：

( c ) 共生成物ハロゲン化水素をプロセス工程 ( a ) および / 又は ( c ) にリサイクルさせる。

【請求項 4 0】

第一および第二のハロゲン源が両者共塩化水素であり、プロセス工程 ( a ) および ( c ) に酸素が用いられることを特徴とする請求項 3 3 ないし 3 9 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 4 1】

縮合触媒が、DCM - 2 および ZSM 構造コードのアルミノ珪酸塩、アルミノ燐酸塩、硼珪酸塩、珪酸塩、およびシリコアルミノ燐酸塩からなる群から選ばれる請求項 3 3 ないし 4 0 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 4 2】

縮合工程温度が 250 より高くかつ 600 より低く、縮合工程圧が 0.1 psia ( 689 Pa ) より大でかつ 300 psia ( 2,068 kPa ) より小であることを特徴とする請求項 3 3 ないし 4 1 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 4 3】

工程 ( c ) において、第二の酸化的ハロゲン化触媒が本質的に鉄と銅を含まないハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含み、ただし触媒がセリウムを含有する時は触媒は一つ以上の他の希土類元素をも含有することを特徴とする請求項 3 3 ないし 4 2 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 4 4】

工程 ( b ) からのエチレンとメタンを工程 ( a ) の酸化的ハロゲン化リアクターに共に供給してハロゲン化メチルおよびハロゲン化ビニルの混合物を生成させ、これにより工程 ( a ) と工程 ( c ) を一つのリアクターで行うことを特徴とする請求項 3 3 ないし 4 3 のいずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 4 5】

ハロゲン化メチルおよびハロゲン化ビニルの混合物を分離し、ハロゲン化ビニルを製品として収集し、ハロゲン化メチルを工程 ( b ) にリサイクルしてエチレンを製造することを特徴とする請求項 4 4 記載のプロセス。

【請求項 4 6】

酢酸を製造するプロセスであって、( a ) 酸化的ハロゲン化触媒の存在下、ハロゲン化メチルを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下で、メタンをハロゲン源

、および必要ならば酸素源と接触させる、(b)カルボニル化触媒の存在下、ハロゲン化アセチルを生成させるのに十分なカルボニル化条件下で、得られたハロゲン化メチルをカルボニル源と接触させる、次いで(c)得られたハロゲン化アセチルを加水分解して酢酸を生じさせることを特徴とする酢酸を製造するプロセス。

【請求項47】

工程(a)において、メタンが酸素源とも接触されることを特徴とする請求項46記載のプロセス。

【請求項48】

酸化的ハロゲン化触媒がハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素であり、本質的に銅および鉄を含有せず、ただし触媒中にセリウムが存在する時は触媒中に一つ以上の他の希土類元素もまた存在することを特徴とする請求項46または47記載のプロセス。

【請求項49】

工程(a)において、ハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素が塩化希土類元素またはオキシ塩化希土類元素であることを特徴とする請求項19、25または33のいずれか1項記載のプロセス。

【請求項50】

希土類元素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ことを特徴とする請求項19、25または33のいずれか1項記載のプロセス。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

原油の敏速な供給と利用が不確かになるにつれ、代替りの炭化水素源および燃料が求められ探査された。天然ガスは敏速に確保され信頼できる源から一般に入手可能なので、低分子量のアルカンを主として含む天然ガスの高分子量炭化水素への変換は一層考慮されるようになった。主としてメタンを含む大量の埋蔵天然ガスが、全世界の多くの場所で発見されている。なお、低分子アルカン類は一般に埋蔵石炭中に存在し、採鉱操作中に生成させることができる。また、いろいろな石油処理中、および石炭、タールサンド、オイルシェールおよびバイオマス等の合成燃料原料のガス化または液化において生成させることができる。更に、燃料または化学供給原料として天然ガスを使用するためのローカル市場の無い西部カナダ、オーストラリア、中国および以前のソ連邦の遠隔地等の世界の遠隔地で、石油の探査中に、大量の天然ガスが発見されることが多い。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

例えば、次の代表的な技術(art)に記されているように、多くの文献に、このメタンのハロゲン化メタン類への触媒作用を受けた酸化的ハロゲン化が記載されている：US 3,172,915, US 3,657,367, US 4,769,504およびUS 4,795,843。メタン等の炭化水素の酸化的ハロゲン化の触媒は典型的にはハロゲン化第一列遷移金属、特に塩化銅を含み、塩化カリウムおよび塩化ランタン等の促進剤と共にシリカまたはアルミナに担持されている。他の通常の触媒には、鉄化合物または酸化セリウムが有り、必要ならばアルカリまたはアルカリ土類金属の塩化物および/または必要ならば一つ以上の希土類元素化合物と共に不活性キャリア、典型的にはアルミナ、シリカまたはアルミノ珪酸塩に担持されている。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

一つの側面において、本発明は、ハロゲン化 $C_1$ 炭化水素を製造する新規な酸化的ハロゲン化プロセスを提供する。本発明の新規なプロセスは、メタン、ハロゲン化 $C_1$ 炭化水素、またはこれらの混合物（上記化合物（単数または複数）は以後、各所で“反応物炭化水素”と呼ばれる）を、触媒の存在下、反応物炭化水素と較べて多い数のハロゲン置換基を有するハロゲン化 $C_1$ 炭化水素生成物を生じさせるのに十分なプロセス条件下でハロゲン源および必要ならば酸素源と接触させることを含む。本発明のプロセスに用いる触媒は実質的に銅および鉄を含まないハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含む。ただし触媒中にセリウムが存在する時は、一つ以上の他の希土類元素もまた触媒中に存在する。

## 【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

上記利点に加えて、本発明のプロセスに用いられる触媒は、アルミナまたはシリカ等の通常のキャリアまたは支持体を必要としない。代わりに、本発明のプロセスに用いる触媒は、触媒支持体および更なる触媒的に活性な希土類元素成分源の両者として独特に作用するハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含む利点を有する。先行技術の多くの不均質触媒と異なり、本発明のハロゲン化希土類元素触媒は工合良く水に可溶である。したがって、フィルター、バルブ、循環チューブおよびリアクターの小さいまたは込んだ部品等のプロセス装置がハロゲン化希土類元素触媒の粒子で詰まる時は、簡単な水洗により詰まった粒子が工合良く溶解され、装置が働く状態に回復される。更なる利点として、本発明のプロセスに用いられるハロゲン化希土類元素触媒およびオキシハロゲン化希土類元素触媒は、許容できる反応速度と長寿の根拠を示す。これらの触媒の不活性化は、試験時には実質的には観察されなかった。

## 【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

第二の側面において、本発明はメチルアルコール、ジメチルエーテルまたはこれらの組合せを製造する新規なプロセスを提供する。本側面のプロセスは、（a）ハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含む触媒の存在下、ハロゲン化メチルを生成させるのに十分なモノハロゲン化プロセス条件下でメタンをハロゲン源、および必要ならば酸素源と接触させ、ハロゲン化希土類元素触媒またはオキシハロゲン化希土類元素触媒は実質的に銅および鉄を含まない、ただしセリウムが触媒中に存在する時は、一つ以上の他の希土類元素もまた触媒中に存在する、次いで、（b）メチルアルコール、ジメチルエーテル、またはこれらの組合せおよび共生成物ハロゲン化水素を生成させるのに十分な加水分解条件下で、得られたハロゲン化メチルを水と接触させる、および必要ならば（c）共生成物ハロゲン化水素を酸化的ハロゲン化プロセス工程（a）にリサイクルさせる、ことを含む。

## 【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

第三の側面において、本発明は軽オレフィンおよび/またはガソリンを製造する新規なプロセスを提供する。本側面においては、プロセスは、(a)ハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含む触媒の存在下、ハロゲン化メチルおよび必要ならばジハロメタンを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下で、メタンをハロゲン源、および必要ならば酸素源と接触させ、ハロゲン化希土類元素触媒またはオキシハロゲン化希土類元素触媒は実質的に銅および鉄を含まず、ただし触媒中にセリウムが存在する時は、触媒中に一つ以上の他の希土類元素もまた存在する、(b)次いで、一種以上の軽オレフィン、高級炭化水素、またはこれらの組合せ、および共生成物ハロゲン化水素を生成させるのに十分な縮合条件下で、得られたハロゲン化メチル、および必要なら得られたジハロメタンを縮合触媒と接触させる、および必要ならば、(c)共生成物ハロゲン化水素を酸化的ハロゲン化工程(a)にリサイクルさせる、ことを含む。本発明の第三の側面の目的のために、“軽オレフィン”はエチレン、プロピレン、ブテン類、またはこれらの混合物を指すものとし、また“高級炭化水素”はC5+炭化水素を指すものとする。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

第四の側面において、本発明はハロゲン化ビニルモノマーを製造する新規なプロセスを提供する。本側面においては、プロセスは、(a)第一の酸化的ハロゲン化触媒の存在下、ハロゲン化メチル、および必要ならばジハロメタンを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下で、メタンを第一ハロゲン源、および必要ならば第一酸素源と接触させる、触媒は実質的に銅および鉄を含まないハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含み、ただし触媒中にセリウムが存在する時は、触媒中に一つ以上の他の希土類元素もまた存在する、(b)エチレンおよび共生成物ハロゲン化水素を生成させるのに十分な縮合条件下で、得られたハロゲン化メチル、および必要ならば得られたジハロメタンを縮合触媒と接触させる、(c)第二の酸化的ハロゲン化触媒の存在下、ハロゲン化ビニルモノマーを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下、エチレンを第二のハロゲン源、および必要ならば第二の酸素源と接触させる、および必要ならば(d)工程(b)からの共生成物ハロゲン化水素を工程(a)および/または(c)にリサイクルさせる、ことを含む。工程(c)におけるエチレンのハロゲン化ビニルモノマーへの変換は通常の前記技術の触媒、例えば1,2-ジハロエタンを生成させる担持された銅触媒により行える。この1,2-ジハロエタンは、次いで、典型的には分離した熱分解反応塔中で、ハロゲン化ビニルモノマーに熱分解される。また、工程(c)におけるエチレンのハロゲン化ビニルモノマーへの変換は、前記触媒の使用により行われるが、この触媒は本質的に鉄および銅を含まないハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含み、ただし触媒中にセリウムが存在する時は、触媒中に一つ以上の他の希土類元素もまた存在する。希土類元素触媒が使用される場合は、分離した熱分解反応リアクターの必要なしにハロゲン化ビニルが直接生成される。ハロゲン化ビニルは、工程(b)で生じたエチレンと工程(a)へのメタン供給原料とを混合して、ハロゲン化メチルおよびハロゲン化ビニルを含む工程(a)からのリアクター流を生じさせることによってまた作ることができる。この設計においては、第一と第二のハロゲン源、第一と第二の酸素源、および第一と第二の酸化的ハロゲン化触媒は、各例において同一である(同一のリアクター中で工程(a)と工程(c)が結合されるので)。したがって、ハロゲン化メチルのエチ



レンへの変換の前のハロゲン化メチルとハロゲン化ビニルの分離は、メタンからのハロゲン化ビニルの製造の2-リアクターシステムを提供する。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

第五の側面において、本発明は酢酸を製造する新規で統合されたプロセスを提供する。本側面において、プロセスは、(a)酸化ハロゲン化触媒の存在下、ハロゲン化メチルを生成させるのに十分な酸化ハロゲン化プロセス条件下で、メタンをハロゲン源、および必要ならば酸素源と接触させる、(b)カルボニル化触媒の存在下、ハロゲン化アセチルを生成させるのに十分なカルボニル化条件下で、得られたハロゲン化メチルをカルボニル化剤と接触させる、次いで(c)加水分解条件下で、ハロゲン化アセチルを加水分解して酢酸を生じさせる、ことを含む。本発明の好ましい実施態様においては、酸化ハロゲン化触媒は実質的に銅および鉄を含まないハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含み、ただし触媒中にセリウムが存在する時は、触媒中に一つ以上の他の希土類元素もまた存在する。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

本発明の新規な酸化ハロゲン化プロセスにおいては、ハロゲン化 $C_1$ 炭化水素生成物、好ましくはモノハロゲン化 $C_1$ 炭化水素生成物が選択的に生産され、過ハロゲン化 $C_1$ 炭化水素生成物は本質的に生成せず、 $CO_x$ 酸素処理物( $CO$ および $CO_2$ )等の副生物は工合良く低レベルである。本発明の新規なプロセスは、メタン、ハロゲン化 $C_1$ 炭化水素、またはこれらの混合物から選ばれる反応物炭化水素を、触媒の存在下、反応物炭化水素と較べて多い数のハロゲン置換基を有するハロゲン化 $C_1$ 炭化水素を生じさせるのに十分なプロセス条件下でハロゲン源および必要ならば酸素源と接触させることを含む。酸素源の使用が好ましい。本発明の酸化ハロゲン化に用いられる独特な触媒は実質的に銅および鉄を含まないハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含み、ただし触媒中にセリウムが存在する時は、一つ以上の他の希土類元素もまた触媒中に存在する。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

好ましい実施態様においては、本発明のプロセスはハロゲン化メチル、および必要ならばジハロメタンを生成するメタンの酸化ハロゲン化を提供する。この好ましい実施態様においては、本プロセスは、メタンを、上記ハロゲン化希土類元素触媒またはオキシハロゲン化希土類元素触媒の存在下、ハロゲン化メチルおよび必要ならばジハロメタンを生じさせるのに十分なプロセス条件下でハロゲン源および必要ならば酸素源と接触させる、該ハロゲン化希土類元素触媒またはオキシハロゲン化希土類元素触媒は実質的に銅および鉄を含まない、ただし触媒中にセリウムが存在する時は、一つ以上の他の希土類元素もまた触媒中に存在する、ことを含む。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

より好ましい実施態様において、本発明のプロセスは、高い選択性で塩化メチルを生成するメタンの酸化的モノ塩素化の方法を提供する。このより好ましい実施態様において、プロセスは、メタンを、塩化ランタンまたはオキシ塩化ランタンを含む触媒の存在下、塩化メチルを生じさせるのに十分なプロセス条件下で塩素源、最も好ましくは塩化水素、および酸素源と接触させる、塩化ランタン触媒またはオキシ塩化ランタン触媒は実質的に銅および鉄を含まない、ことを含む。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

したがって、第二の側面において、本発明はメチルアルコール、ジメチルエーテルまたはこれらの組合せを製造する新規なプロセスを提供する。この側面におけるプロセスは、(a) ハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含む触媒の存在下、ハロゲン化メチルを生成させるのに十分なモノハロゲン化プロセス条件下でメタンをハロゲン源、および必要ならば酸素源と接触させ、ハロゲン化希土類元素触媒またはオキシハロゲン化希土類元素触媒は実質的に銅および鉄を含まない、ただし触媒中にセリウムが存在する時は、触媒中に一つ以上の他の希土類元素もまた存在する、次いで(b) メチルアルコール、ジメチルエーテル、またはこれらの組合せ、および共生成物ハロゲン化水素を生成させるのに十分な加水分解条件下で、得られたハロゲン化メチルを水と接触させる、および必要ならば(c) 共生成物ハロゲン化水素を酸化的ハロゲン化プロセス工程(a) にリサイクルさせる、ことを含む。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

第三の側面において、本発明は軽オレフィンおよび/またはガソリンを製造する新規なプロセスを提供するが、本プロセスは、(a) ハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含む触媒の存在下、ハロゲン化メチルおよび必要ならばジハロメタンを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下で、メタンをハロゲン源、および必要ならば酸素源と接触させ、ハロゲン化希土類元素触媒またはオキシハロゲン化希土類元素触媒は実質的に銅および鉄を含まず、ただし触媒中にセリウムが存在する時は、触媒中に一つ以上の他の希土類元素もまた存在する、(b) 次いで、一種以上の軽オレフィン、高級炭化水素、またはこれらの組合せ、および共生成物ハロゲン化水素を生成させるのに十分な縮合条件下で、得られたハロゲン化メチル、および必要ならば得られたジハロメタンを縮合触媒と接触させる、および必要ならば、(c) 共生成物ハロゲン化水素を酸化的ハロゲン化工程(a) にリサイクルさせる、ことを含む。本発明の第三の側面の目的のために、“軽オレフィン”はエチレン、プロピレン、ブテン類、またはこれらの混合物を指すものとし、また“高級炭化水素”はC5+炭化水素を指すものとする。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0041】

第四の側面において、本発明はハロゲン化ビニルモノマーを製造する新規なプロセスを提供するが、本プロセスは、(a)第一の酸化的ハロゲン化触媒の存在下、ハロゲン化メチル、および必要ならばジハロメタンを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下で、メタンを第一ハロゲン源、および必要ならば第一酸素源と接触させる、触媒は実質的に銅および鉄を含まないハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含み、ただし触媒中にセリウムが存在する時は、触媒中に一つ以上の他の希土類元素もまた存在する、(b)エチレンおよび共生成物ハロゲン化水素を生成させるのに十分な縮合条件下で、得られたハロゲン化メチル、および必要ならば得られたジハロメタンを縮合触媒と接触させる、(c)第二の酸化的ハロゲン化触媒の存在下、ハロゲン化ビニルモノマーを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下、および必要ならば熱分解条件下、エチレンを第二のハロゲン源、および必要ならば第二の酸素源と接触させる、および必要ならば(d)工程(b)からの共生成物ハロゲン化水素を工程(a)および(c)にリサイクルさせる、ことを含む。

## 【手続補正16】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0042

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0042】

第五の側面において、本発明は酢酸を製造する新規で統合されたプロセスを提供する。本側面において、プロセスは、(a)酸化的ハロゲン化触媒の存在下、ハロゲン化メチルを生成させるのに十分な酸化的ハロゲン化プロセス条件下で、メタンをハロゲン源、および必要ならば酸素源と接触させる、(b)カルボニル化触媒の存在下、ハロゲン化アセチルを生成させるのに十分なカルボニル化条件下で、得られたハロゲン化メチルをカルボニル化剤と接触させる、次いで(c)加水分解条件下で、ハロゲン化アセチルを加水分解して酢酸を生じさせる、ことを含む。本発明の好ましい実施態様においては、酸化的ハロゲン化触媒は実質的に銅および鉄を含まないハロゲン化希土類元素またはオキシハロゲン化希土類元素を含み、ただし触媒中にセリウムが存在する時は、触媒中に一つ以上の他の希土類元素もまた存在する。

## 【手続補正17】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0055

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0055】

本発明の酸化的ハロゲン化プロセスに用いられる触媒は、一つの側面においてハロゲン化希土類元素化合物を含む。希土類元素は、スカンジウム(原子番号21)、イットリウム(原子番号39)およびランタニド(原子番号57-71)を含む17元素[James B. hedrick, U.S. Geological Survey-Minerals Information - 1997, "Rare-Earth metals"]である。好ましくは、ここではこの用語は、ランタン、セリウム、ネオジミウム、プラセオジミウム、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、ルテチウムから選ばれる元素およびこれらの混合物を意味するために使用している。上記酸化的ハロゲン化プロセスに用いる好ましい希土類元素は、典型的には一価金属と考えられるものである。多価金属を用いたハロゲン化希土類元素の触媒作用は一価金属を用いたハロゲン化希土類元素よりも望ましくない。本発明に対しての希土類元素は、好ましくはランタン、ネオジミウム、プラセオジミウム、ジスプロシウム、イットリウムおよびこれらの混合物が

らなる群から選ばれる。最も好ましくは、触媒に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の混合物である。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

ハロゲン化希土類化合物およびオキシハロゲン化希土類化合物は市販品で入手できるかまたは前記技術 (the art) に公表された方法で調製できる。現在、多孔性オキシハロゲン化希土類元素 ( $MOX$ ) を生成させるのに好ましいと思われる方法は次の工程からなる：(a) 希土類元素 (単数または複数) のハロゲン化物の塩の水、アルコールまたはこれらの混合物を含む溶媒中の溶液を調製すること、(b) 塩基を添加して沈殿物を生成させること、および (c)  $MOX$  を生成させるために、沈殿物を集めて、か焼すること。好ましくは、ハロゲン化物塩は希土類元素塩化物塩、例えば、任意の市販品で入手できる塩化希土類元素である。典型的には、塩基は、水酸化アンモニウム、アルキルアミン、アリアルアミン、アリアルアルキルアミン、水酸化アルキルアンモニウム、水酸化アリアルアンモニウム、水酸化アリアルアルキルアンモニウムおよびこれらの混合物から選ばれる窒素含有塩基である。窒素含有塩基はまた窒素含有塩基と窒素を含有しない塩基との混合物として供給しても良い。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) アンモニウムであり、より好ましくは、水酸化テトラ ( $C_{1-20}$  アルキル) アンモニウムである。多孔性希土類元素オキシ塩化物はまた、水酸化アルカリ金属または水酸化アルカリ土類金属の適切な使用 (特に窒素含有塩基に緩衝作用をさせながら) により生成させることが出来る、水酸化希土類元素または酸化希土類元素が実質的に生成するのを避けるよう注意すべきではあるが。工程 (a) における溶媒は、好ましくは水である。一般に、0 より高い温度で沈殿させる。一般に、200 より低い温度、好ましくは100 より低い温度で沈殿させる。用いた沈殿温度で液相を維持するために、一般に、大気圧で沈殿させる (必要に応じてより高い圧力を使用することも出来るが)。か焼は、典型的には200 より高い温度、好ましくは300 より高い温度で、また800 より低い温度、好ましくは600 より低い温度で行われる。カルボン酸と希土類元素の塩化物の塩の混合物の生産は、適切な分解により希土類元素オキシ塩化物を生じさせることも出来る。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

現在、多孔性のハロゲン化希土類元素 ( $MX_3$ ) 触媒を生成させるのに好ましいと思われる方法は次の工程を含む：(a) 希土類元素 (単数または複数) のハロゲン化物の塩の水、アルコールまたはこれらの混合物を含む溶媒中の溶液を調製する、(b) 塩基を添加して沈殿物を生成させる、(c) 沈殿物を集め、水洗し、か焼する、および (d) か焼した沈殿物をハロゲン源と接触させる。好ましくは、ハロゲン化希土類元素は希土類元素塩化物塩、例えば、任意の市販品で入手できる塩化希土類元素である。 $MOX$  の生成との関連では、溶媒と塩基は先に述べたもののいずれかで良い。先に述べたように、溶媒は水であり、塩基は窒素含有塩基である。一般に液相を維持するために、大気圧またはより高い圧力で、0 より高い温度、200 より低い温度、好ましくは100 より低い温度で沈殿させる。か焼は、典型的には200 より高い温度、好ましくは300 より高い温度で、また800 より低い温度、好ましくは600 より低い温度で行われる。好ましくは、ハロゲン源は、塩化水素、臭化水素または沃化水素等のハロゲン化水素である。

より好ましくは、ハロゲン源は塩化水素である。典型的には、ハロゲン源との接触は100より高くかつ500より低い温度で行われる。ハロゲン源との接触のための典型的な圧力は、大気圧から150 psia (1,034 kPa) 未満の範囲にある。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

一般に縮合プロセスは、ハロゲン化メチルを、エチレン、プロピレン、ブテン類等の一つ以上の軽オレフィン、または一つ以上のC5+炭化水素、またはこれらの任意の混合物を生成するのに十分な縮合プロセス条件下で触媒と接触させることを含む。典型的にはプロセス温度は250より高く、好ましくは350より高い。典型的にはプロセス温度は600より低く、好ましくは450より低い。プロセス圧もまた大気圧未満から大気圧超の範囲で変化させることが出来る。しかし一般にプロセス圧は0.1 psia (689 Pa) より大、300 psia (2,068 Pa) より小なる圧が用いられる。ハロゲン化メチル供給原料の重量時間空間速度 (WHSV) は、典型的には0.1 g 供給原料 / g 触媒 / 時間 ( $\text{h}^{-1}$ ) より大なる値から1,000  $\text{h}^{-1}$  より小なる値の範囲で広汎に変化できる。好ましくはハロゲン化メチル供給原料の重量時間空間速度は1  $\text{h}^{-1}$  より大で10  $\text{h}^{-1}$  より小なる範囲にある。上記縮合プロセスの生成物区分は、個別の供給原料、触媒およびプロセス条件に依存して変化する。軽オレフィン、主としてエチレン、プロピレンおよびブテン類を含む生成物の流れは、一般にDCM-2触媒により得られる。主としてC5+ガソリン等のより重い炭化水素を含む生成物の流れは、一般にゼオライトZSM触媒により得られる。再び、プロセスの共生成物として得られるハロゲン化水素は、酸化的ハロゲン化リアクターに工合良くリサイクルされ、ハロゲン源として消費される。