

(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
2023年3月9日(09.03.2023)



(10) 国際公開番号

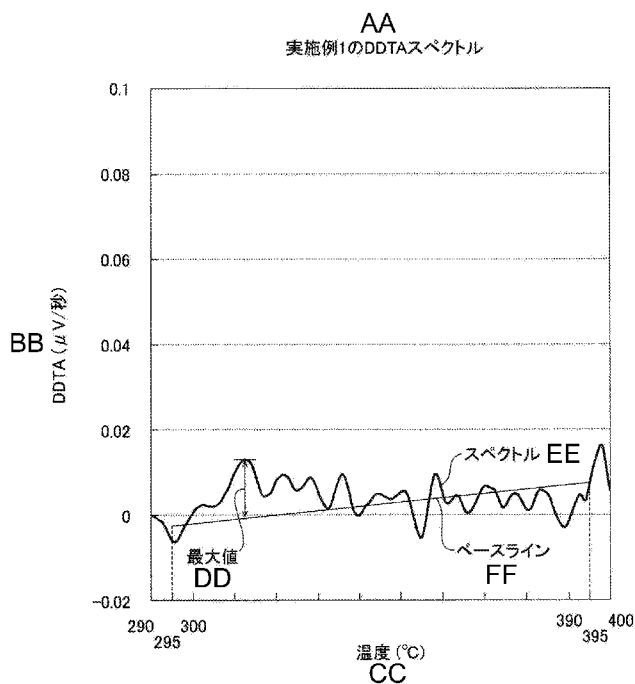
WO 2023/032918 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/83 (2006.01) C01B 7/04 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/032411
- (22) 国際出願日: 2022年8月29日(29.08.2022)
- (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 2021-144292 2021年9月3日(03.09.2021) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 新城 亮(NIISHIRO, Ryo); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中川 裕介(NAKAGAWA, Yusuke); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 曾根 秀記(SONE, Hideki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 小川 未来(OGAWA, Miku); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 岡本 寛之, 外(OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒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 いくみ特許事務所内 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,

(54) Title: HYDROCHLORIC ACID OXIDATION CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING CHLORINE

(54) 発明の名称: 塩酸酸化触媒および塩素の製造方法

【図1】



AA DDTA spectrum in example 1
BB DDTA ($\mu\text{V}/\text{sec}$)
CC Temperature
DD Maximum value
EE Spectrum
FF Baseline

(57) Abstract: This hydrochloric acid oxidation catalyst oxidizes hydrochloric acid. The hydrochloric acid oxidation catalyst includes: a carrier, and copper, an alkali metal, and a rare-earth metal, which are carried on the carrier. The differential value of a spectrum obtained through differential thermal analysis of the hydrochloric acid oxidation catalyst is 0.035 $\mu\text{V}/\text{sec}$ or less relative to a baseline.

WO 2023/032918 A1

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, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

(57) 要約: 塩酸酸化触媒は、塩酸を酸化する。塩酸酸化触媒は、担体と、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む。塩酸酸化触媒を示差熱分析して得られるスペクトルの微分値が、290~400℃の範囲で、ベースラインに対して0.035μV/秒以下である。

明 細 書

発明の名称：塩酸酸化触媒および塩素の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、塩酸酸化触媒および塩素の製造方法、詳しくは、塩酸を酸化するための塩酸酸化触媒、および、それを用いる塩素の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、塩酸を酸素により酸化して塩素を得るために、塩酸酸化触媒が用いられている。

[0003] 例えば、銅、カリウムおよびサマリウムをシリカに分散させた塩酸酸化触媒が提案されている（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：WO2009/041384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の記載の塩酸酸化触媒は、長期の使用によって、触媒活性が大きく低下して、塩素の収率が低下するという不具合がある。

[0006] 本発明は、長期の使用によっても、触媒活性の低下を抑制でき、塩素の収率の低下を抑制できる塩酸酸化触媒および塩素の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明(1)は、塩酸を酸化するための塩酸酸化触媒であり、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、前記塩酸酸化触媒を下記の測定条件で示差熱分析して得られるスペクトルの微分値が、290～400℃の範囲で、ベースラインに対して0.035μV/秒以下である、塩酸酸化触媒を含む。

[0008] 測定条件

基準物質：αアルミナ

雰囲気：窒素（200 mL／分）

試料量：10 mg

昇温速度：15℃／秒

データのサンプリング時間：2秒

[0009] 本発明（2）は、窒素吸着法によるBET法で求められる平均細孔直径（ $4V/A$ ）が、5 nm以上、30 nm以下である、（1）に記載の塩酸酸化触媒を含む。

[0010] 本発明（3）は、前記担体が、アルミナを含有する、（1）または（2）に記載の塩酸酸化触媒を含む。

[0011] 本発明（4）は、（1）または（2）に記載の塩酸酸化触媒の存在下、塩酸と酸素とを接触させる、塩素の製造方法を含む。

[0012] 本発明（5）は、前記塩酸酸化触媒を固定床触媒として使用する、（4）に記載の塩素の製造方法を含む。

発明の効果

[0013] 本発明の塩酸酸化触媒および塩素の製造方法は、長期の使用によっても、触媒活性の低下を抑制でき、塩素の収率の低下を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、実施例1の触媒を示差熱分析して得られるスペクトルの微分値と、温度との関係のグラフを示す。

[図2]図2は、実施例2の触媒を示差熱分析して得られるスペクトルの微分値と、温度との関係のグラフを示す。

[図3]図3は、比較例1の触媒を示差熱分析して得られるスペクトルの微分値と、温度との関係のグラフを示す。

[図4]図4は、使用例および比較使用例における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

[0015] [塩酸酸化触媒]

本発明の塩酸酸化触媒は、塩酸を酸化するための触媒である。以下、塩酸

酸化触媒を、単に触媒という。

[0016] [触媒の物性]

触媒の形状は、粒状である。つまり、触媒は、多数の粒からなる。なお、粒状は、粒子状、顆粒状を含む。粒の形状および大きさは、限定されない。

[0017] 触媒は、細孔を有する。そして、窒素吸着法によるBET法で求められる平均細孔直径 ($4V/A$) は、例えば、1 nm以上、好ましくは、5 nm以上であり、また、例えば、100 nm以下、好ましくは、30 nm以下である。平均細孔直径 ($4V/A$) が上記した下限以上であれば、反応物および生成物の拡散、移動が遅くなることを抑制できる。平均細孔直径 ($4V/A$) が上記した上限以下であれば、拡散を速くしながら、触媒表面への到達頻度が下がることを抑制できる。窒素吸着法によるBET法の詳細は、後の実施例で記載する。

[0018] [担体、銅、アルカリ金属、希土類元素]

この触媒は、担体と、銅、アルカリ金属および希土類元素（活性成分）とを含む。

[0019] [担体]

担体は、触媒の形状を維持する。担体は、上記した触媒と同一の平均細孔直径を有する。担体の材料としては、例えば、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、および、ジルコニアが挙げられる。担体は、好ましくは、触媒寿命を長くする観点から、アルミナを含む。そのような担体として、具体的には、アルミナ、および、シリカアルミナが挙げられる。なお、シリカアルミナにおけるアルミナの割合は、例えば、1質量%以上、好ましくは、5質量%以上であり、また、75質量%以下、好ましくは、45質量%以下、より好ましくは、25質量%以下である。

[0020] 担体がアルミナを含めば、触媒を長期にわたって使用しても、アルミナと活性成分との間の相互作用によって、活性成分の散逸（揮散）を抑制できる。そのため、触媒寿命を長くできる。なお、上記した活性成分の散逸（揮散）は、23℃、101325 Pa（常温常圧）下で固体である活性成分の、

高温の使用温度（290～400℃の範囲を含む）における融解に起因すると推測される。融解は、後述するDDTAにより観察される。

[0021] 担体の材料として、より好ましくは、アルミナが挙げられる。

[0022] 一方、担体の材料として、上記した触媒寿命の長期化の観点から、シリカは不適となる場合がある。担体の材料がシリカであれば、シリカと活性成分との間の相互作用が顕著に弱くなり易く、活性成分の散逸（揮散）を抑制できない場合がある。従って、上記した活性成分の融解が、290～400℃においても、DDTAにより明確に観察されることがある（比較例1、図3参照）。

[0023] [活性成分]

銅、アルカリ金属および希土類元素は、触媒の活性成分であって、担体に分散（担持）されている。銅、アルカリ金属および希土類元素は、担体表面上に、固体状態で存在する。なお、銅、アルカリ金属および希土類元素のそれぞれおよびそれらの組合せについては、例えば、WO2009/041384号に詳述される。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 触媒における銅、アルカリ金属および希土類元素のそれぞれの割合は、例えば、1質量%以上、25質量%以下である。触媒における銅、アルカリ金属および希土類元素の総量の割合は、例えば、5質量%以上、50質量%以下である。銅100質量部に対するアルカリ金属の質量割合は、例えば、20質量部以上、好ましくは、30質量部以上であり、また、例えば、200質量部以下、好ましくは、180質量部以下である。銅100質量部に対す

る希土類元素の質量割合は、例えば、20質量部以上、好ましくは、30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質量割合が上記した上限以下であれば、触媒の耐久性を向上できる。

[0027] [触媒の示差熱分析のスペクトルの微分値]

触媒を示差熱分析して得られるスペクトルの微分値は、290～400℃の範囲で、ベースラインに対して0.035 $\mu\text{V}/\text{秒}$ 以下である。

[0028] 微分値が0.035 $\mu\text{V}/\text{秒}$ を越えると、触媒の長期の使用において、上記した活性成分の散逸（揮散）が抑制されず、塩素の収率の低下を抑制できない。とりわけ、触媒を固定床に用いるときに、触媒の長期の使用によって、ホットスポットの移動を抑制できず、その結果、塩素の収率の低下を抑制できない。

[0029] ホットスポットは、図4に示すように、触媒3が固定床として備えられる固定床触媒反応器1に形成される触媒領域4において、塩酸酸化反応における触媒活性に基づいて生じる高温点である。触媒領域4は、塩素および酸素の流通方向に沿う。

[0030] ホットスポットの移動は、上記した高温点が、流通方向の下流側へ移動することである。高温点は、触媒領域4において最も触媒活性が高い部分である。なお、触媒の使用の初期の高温点は、通常、流通方向における触媒領域4の略中央部に位置する。上記した移動によって、触媒の使用の初期に高温点であった部分は、触媒の長期の使用による活性成分の散逸（揮散）等に起因して、触媒活性が低下し、温度低下を招く。なお、触媒の長期間の使用によって、高温点は、初期の高温点から流通方向の下流側に次第にシフトし、最終的には、高温点が、流通方向における触媒領域4の下流側の端部に至り、その後、それ以上移動せず、その結果、触媒領域4全体の触媒活性は、顕著に低下する。そのため、ホットスポットの移動を抑制することは、触媒領域4全体の触媒活性の顕著な低下を抑制できることを意味する。

[0031] また、上記した微分値が $0.035 \mu\text{V}/\text{秒}$ を越える場合には、示差熱分析におけるスペクトルが、大きな溶融ピークを有する。溶融ピークは、活性成分の散逸（揮散）を引き起こすと推測され、つまり、触媒の触媒活性の顕著な低下を意味する。

[0032] 対して、微分値は、好ましくは、 $0.030 \mu\text{V}/\text{秒}$ 以下、より好ましくは、 $0.025 \mu\text{V}/\text{秒}$ 以下、さらに好ましくは、 $0.020 \mu\text{V}/\text{秒}$ 以下、とりわけ好ましくは、 $0.015 \mu\text{V}/\text{秒}$ 以下である。微分値が上記した上限以下であれば、上記した活性成分の散逸（揮散）が十分に抑制され、塩素の収率の低下を確実に抑制できる。また、触媒を固定床に用いたときのホットスポットの移動をより一層抑制でき、触媒活性の顕著な低下を抑制できる。

[0033] 示差熱分析は、下記の測定条件で実施される。

測定条件

基準物質： α アルミナ

雰囲気：窒素（ $200 \text{ mL}/\text{分}$ ）

試料量： 10 mg

昇温速度： $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$

データのサンプリング時間： 2 秒

[0034] なお、触媒の示差熱分析のスペクトルの微分値は、触媒のD D T Aのスペクトルとして取得される。

[0035] ベースラインは、 $295 \text{ }^\circ\text{C}$ に対応する、 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ から $300 \text{ }^\circ\text{C}$ のスペクトルの微分値の平均値（単位： $\mu\text{V}/\text{秒}$ ）と、 $395 \text{ }^\circ\text{C}$ に対応する、 $390 \text{ }^\circ\text{C}$ から $400 \text{ }^\circ\text{C}$ のスペクトルの微分値の（単位： $\mu\text{V}/\text{秒}$ ）とを結ぶ直線である（図1から図3参照）。

[0036] 微分値は、上記したベースラインから、 $290 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ におけるスペクトルの微分曲線までの長さである。

[0037] なお、本発明では、ベースラインから $290 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ におけるスペクトルの微分曲線の微分値の最大値が、 $0.035 \mu\text{V}/\text{秒}$ 以下と言い換えるこ

ともできる。

[0038] より好ましくは、290～400℃におけるスペクトルは、図1および図2に示す実施例1および実施例2のようなノイズを含むが、図3に示す比較例1のような明確なピークを含まない。

[0039] 上記した微分値の最大値は、以下の手順[1]～手順[3]に従って求められる。

手順[1] 上記した触媒の示差熱分析によって、DDTAスペクトルを取得する。

手順[2] DDTAスペクトルに基づいて、チャートに上記したベースラインを引く。

手順[3] ベースラインから最も長い距離であるDDTAスペクトルを特定し、その距離を、極大値($\mu\text{V}/\text{秒}$)として取得する。

[0040] [触媒の製造方法、塩酸の酸化]

次に、触媒の製造方法を説明する。

[0041] まず、担体と、活性成分(銅、アルカリ金属および希土類元素)とを準備する。

[0042] 活性成分は、例えば、それらの塩化物、酸化物などの化合物を含む活性成分含有水溶液として準備される。活性成分含有水溶液は、酸性水(具体的には、塩酸水溶液)を含有しており、活性成分含有水溶液では、酸性水に、上記した化合物が溶解されている。

[0043] その後、担体と活性成分含有水溶液とを配合し、その後、加熱および乾燥させる。加熱前に、必要により、それらの雰囲気減圧することもできる。

[0044] その後、担体に活性成分が分散された粒状の触媒を得る。

[0045] [触媒の用途]

触媒は、例えば、バッチ式、流通式(固定床、流動床、移動床)のいずれにも用いられ、好ましくは、流通式、より好ましくは、固定床に用いられる。

[0046] 触媒は、例えば、固定床の反応器に充填される。

[0047] 触媒を用いて塩酸を酸化するには、例えば、上記した反応器内において塩酸と酸素とを接触させる。触媒が固定床に用いられる場合、塩酸の供給速度および酸素の供給速度は、限定されない。塩酸の酸化によって、塩素が製造される。そのため、塩素の製造方法では、塩酸酸化触媒の存在下、塩酸と酸素とを接触させる。

[0048] これによって、塩酸が酸素によって酸化されて、塩素を生成する（塩素の製造）とともに、水が副生される。

[0049] [効果]

この触媒を上記条件で示差熱分析して得られるスペクトルの微分値が、290～400℃の範囲で、ベースラインに対して0.035 $\mu\text{V}/\text{秒}$ 以下である。このことは、担体に担持される活性成分（銅、アルカリ金属および希土類元素）の290～400℃の範囲における融解を抑制することを意味する。従って、この触媒は、長期の使用によっても、塩素の収率の低下を抑制できる。

[0050] また、触媒の平均細孔直径が5 nm以上、30 nm以下であれば、反応物および生成物が拡散、移動しやすい反応場が形成され、高い塩素収率を得ることができる。

[0051] この触媒において、担体がアルミナを含めば、アルミナと活性成分との間の相互作用によって、活性成分の散逸（揮散）を抑制できるので、触媒寿命を長くできる。

[0052] とりわけ、触媒を固定床に用いるときに、触媒の長期の使用によっても、ホットスポットの移動を抑制でき、その結果、塩素の収率の低下を抑制できる。

[0053] [変形例]

必要により、触媒を高温で加熱（前処理、焼成）することができる。加熱は、大気雰囲気下、または、酸素と窒素の混合ガス雰囲気下で実施される。加熱温度は、例えば、200℃以上、好ましくは、300℃以上であり、また、例えば、600℃以下、好ましくは、500℃以下である。また、加熱

時間は、例えば、1時間以上、好ましくは、2時間以上であり、また、例えば、10時間以下、好ましくは、5時間以下である。

実施例

[0054] 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。以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。

[0055] 実施例 1

表 1 に記載の処方に従って、水、活性成分および塩酸水溶液を混合して、活性成分含有水溶液を調製した。

[0056] その後、表 1 に記載の処方に従って、活性成分含有水溶液と、アルミナからなり、球形状の担体とを混合した。その後、表 2 に示す条件で、減圧、昇温、乾燥、冷却を実施して、触媒を得た。触媒における活性成分（銅、カリウムおよびサマリウム）の割合（質量%）を表 3 に示す。

[0057] 実施例 2 および比較例 1

表 3 に記載される活性成分の割合となるように、活性成分含有水溶液における活性成分の割合、および、担体の種類を変更した以外は、実施例 1 と同様に処理した触媒を得た。

[0058] <評価>

実施例 1、2 および比較例 1 のそれぞれの触媒について、以下の事項を評価した。それらの結果を表 3 に示す。

[0059] （触媒の平均細孔直径）

窒素吸着法による B E T 法で触媒の平均細孔直径（ $4 V / A$ ）を求めた。触媒は、あらかじめ、大気雰囲気下、電気炉にて 200℃、3 時間の焼成を

施してから、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。

[0060] 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℃、1kPa、4時間。測定温度：-196℃

[0061] （示差熱分析のスペクトルの微分値の最大値の算出）

触媒を示差熱分析して得られるスペクトルの微分値を求めた。つまり、触媒のDDTAスペクトルを取得した。測定装置および測定条件は、以下の通りである。

[0062] 測定装置：TG-DTA TG8120（リガク社製）

測定条件：

基準物質： α アルミナ

雰囲気：窒素（200mL/分）

試料量：10mg

昇温速度：15℃/秒

データのサンプリング時間：2秒

[0063] 実施例1の触媒のDDTAスペクトルを図1に示す。実施例2の触媒のDDTAスペクトルを図2に示す。比較例1の触媒のDDTAスペクトルを図3に示す。

[0064] <使用例および比較試験例>

実施例1、2および比較例1のそれぞれの触媒を、加熱しながら、塩酸および酸素に接触させて、塩素を製造した。

[0065] 詳しくは、図4に示すように、直径1.6cmの直管（反応器の一例）2に、触媒3 6mL（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、3cmであった。これにより、直管2と、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、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、0.4mm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。

[0066] 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、使用中に触媒 3 の温度が低下したとき、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。

[0067] 固定床触媒反応器 1 に、塩酸および酸素を、それぞれ、45 mL/分の速度、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。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。

[0068] そして、50 時間経過後、および、1500 時間経過後のそれぞれの塩素の収率を求めた。なお、塩素の収率は、WO 2009/041384 号の記載に基づいて求めた。

[0069] <使用例および比較使用例の評価>

使用例 1 から使用例 5 と、比較使用例 1 とに関し、下記の事項を評価した。その結果を表 4 に記載する。

[0070] <ホットスポットの移動>

ホットスポットの下側（流通方向の下流側）の移動の有無およびその移動距離は、熱電対 6 を上下方向に移動させて触媒 3 の温度分布を測定することによって、求めた。

[0071] <加熱炉の設定温度差>

50 時間の使用時における加熱炉設定温度と、1500 時間の使用時における加熱炉設定温度との差を求めた。

[0072] この差が大きいと、1500 時間使用後の触媒活性の低下が大きいことを意味する。

[0073]

[表1]

表1

触媒の処方		[質量部]
活性成分 含有水溶液	蒸留水	36.2
	35% HCl	9.7
	Sm_2O_3	3.1
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.2
	KCl	3.1
担体	アルミナ	37.0
	シリカ	—

[0074] [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

[0075] [表3]

表3

	担体	Cu (質量%)	K (質量%)	Sm (質量%)	ベースラインに対する 示差熱分析のスペクトル の微分値の最大値 ($\mu\text{V}/\text{秒}$)	平均細孔 直径(nm)
実施例1	アルミナ	6	3.6	6	0.014	12
実施例2	アルミナ	5.5	3.3	11	0.025	12
比較例1	シリカ	7	4.2	7	0.074	23

[0076] [表4]

触媒の固定床としての使用例	触媒	硫酸供給速度 (mL/min)	硫酸供給速度 (mL/min)	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	塩素収率 (%)	塩素収率比	ホットスポット		加熱炉 設定温度 (°C)	加熱炉 設定温度の 差(°C)
								移動の有無	移動距離 (cm)		
使用例1	実施例1	45	45	360	50	51.6	0.99	なし	なし	358.5	0.0
	1500				51.0	358.5					
使用例2	実施例1	45	22.5	390	50	51.4	1.01	なし	なし	390.5	0.0
	1500				52.1	390.5					
使用例3	実施例1	45	22.5	415	50	65.6	0.98	なし	なし	414.9	0.2
	1500				64.0	415.1					
使用例4	実施例2	45	22.5	350	50	55.3	0.99	なし	なし	339.5	-1.0
	1500				54.5	338.5					
使用例5	実施例2	45	22.5	390	50	69.7	1.00	なし	なし	390.0	-1.0
	1500				69.4	389.0					
比較使用例1	比較例1	90	90	360	50	66.2	0.94	あり	1.0	343.0	4.5
	比較例1				62.5	347.5					

[0077] 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は

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

[0078] 塩酸酸化触媒は、塩素の製造方法に用いられる。

符号の説明

[0079] 1 固定床触媒反応器

3 触媒

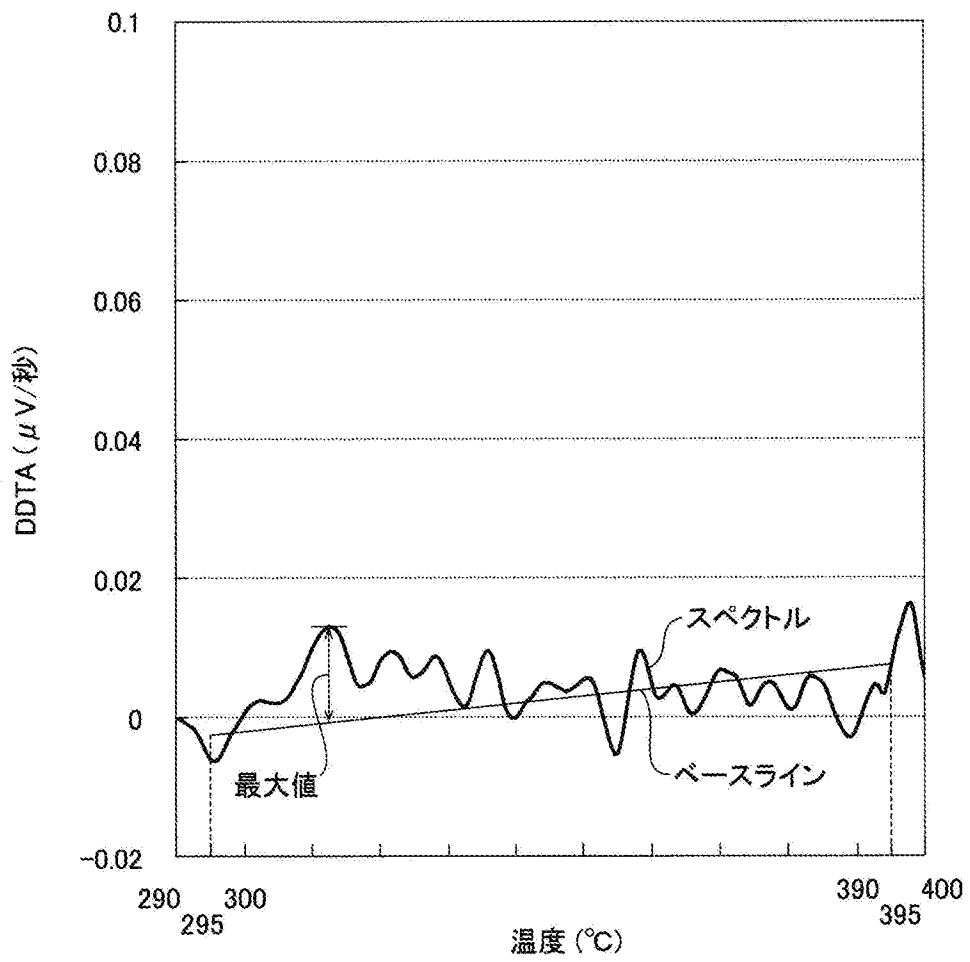
請求の範囲

- [請求項1] 塩酸を酸化するための塩酸酸化触媒であり、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、前記塩酸酸化触媒を下記の測定条件で示差熱分析して得られるスペクトルの微分値が、290～400℃の範囲で、ベースラインに対して0.035 $\mu\text{V}/\text{秒}$ 以下である、塩酸酸化触媒。
- 測定条件
- 基準物質： α アルミナ
 - 雰囲気：窒素（200 mL / 分）
 - 試料量：10 mg
 - 昇温速度：15℃ / 秒
 - データのサンプリング時間：2秒
- [請求項2] 窒素吸着法によるBET法で求められる平均細孔直径（4 V / A）が、5 nm以上、30 nm以下である、請求項1に記載の塩酸酸化触媒。
- [請求項3] 前記担体が、アルミナを含有する、請求項1に記載の塩酸酸化触媒。
- [請求項4] 請求項1に記載の塩酸酸化触媒の存在下、塩酸と酸素とを接触させる、塩素の製造方法。
- [請求項5] 前記塩酸酸化触媒を固定床触媒として使用する、請求項4に記載の塩素の製造方法。

[図1]

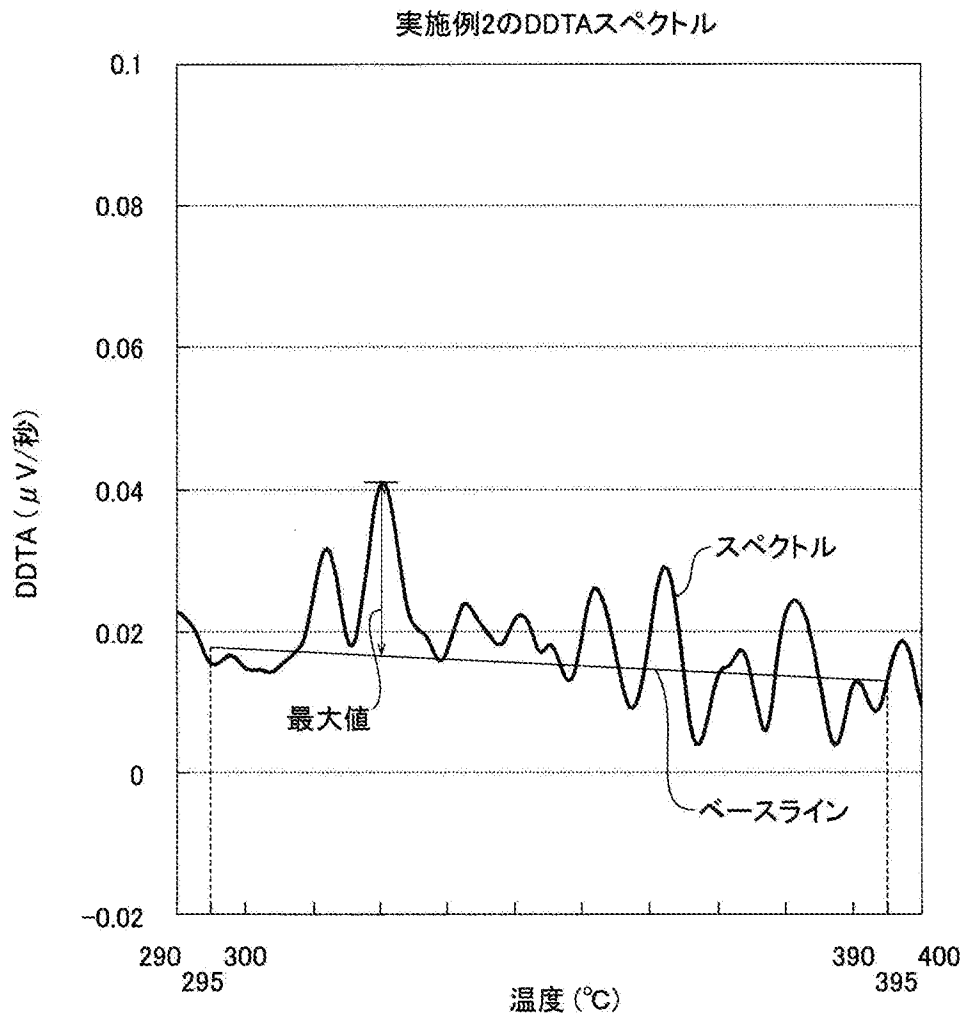
図1

実施例1のDDTAスペクトル



[図2]

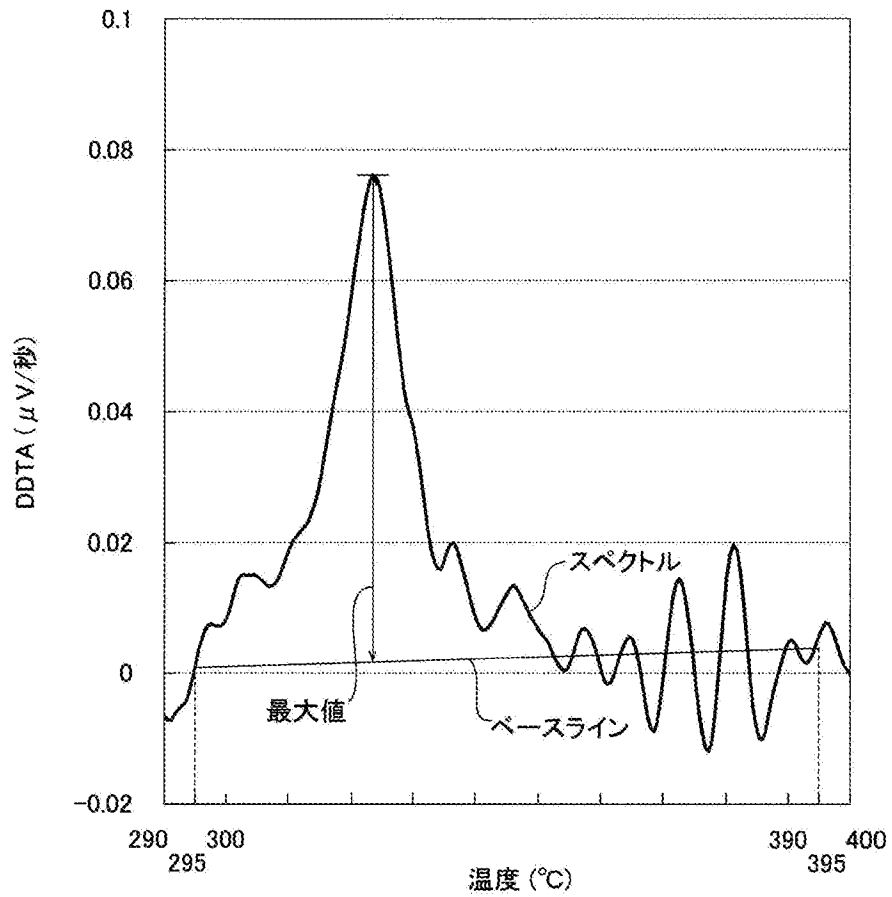
図2



[図3]

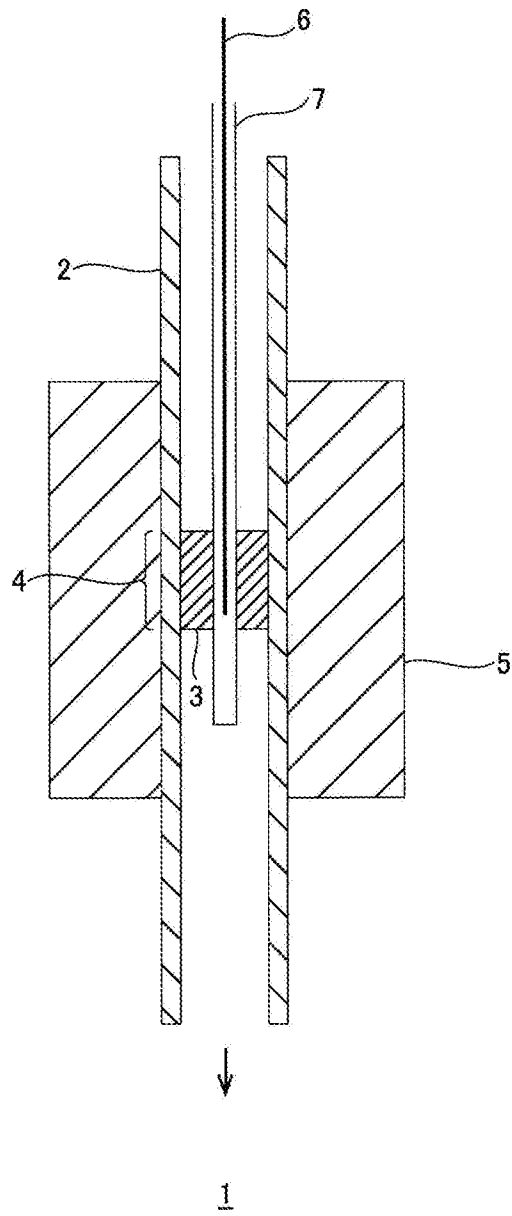
図3

比較例1のDDTAスペクトル



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/032411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01J 23/83</i> (2006.01)i; <i>B01J 35/10</i> (2006.01)i; <i>C01B 7/04</i> (2006.01)i FI: B01J23/83 M; C01B7/04 A; B01J35/10 301G		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580/ JSTChina (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-505817 A (BASF SE) 12 February 2009 (2009-02-12) paragraphs [0007]-[0026]	1-5
A	JP 52-5473 B1 (KUREHA CHEMICAL IND. CO., LTD.) 14 February 1977 (1977-02-14) claims, column 2, lines 24-26, examples 3-5	1-5
A	JP 54-25290 A (ALLIED CHEMICAL CORP.) 26 February 1979 (1979-02-26) p. 3, upper left column, line 20 to upper right column, line 18, p. 4, upper left column, lines 3-14	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "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 07 October 2022		Date of mailing of the international search report 25 October 2022
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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/032411

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-505817 A	12 February 2009	US 2008/0247941 A1 paragraphs [0006]-[0030] WO 2007/023162 A1 EP 1919611 A CN 101272852 A KR 10-2008-0034213 A	
JP 52-5473 B1	14 February 1977	(Family: none)	
JP 54-25290 A	26 February 1979	(Family: none)	

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 35/10(2006.01)i; C01B 7/04(2006.01)i FI: B01J23/83 M; C01B7/04 A; B01J35/10 301G		
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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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） JSTPlus/JST7580/ JSTChina (JDreamIII)		
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	JP 2009-505817 A (ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 12.02.2009 (2009 - 02 - 12) [0007]-[0026]	1-5
A	JP 52-5473 B1 (呉羽化学工業株式会社) 14.02.1977 (1977 - 02 - 14) 特許請求の範囲, 2欄24-26行, 実施例3-5	1-5
A	JP 54-25290 A (アライド・ケミカル・コーポレーション) 26.02.1979 (1979 - 02 - 26) 3頁左上欄20行-右上欄18行, 4頁左上欄3-14行	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技術水準を示すもの “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 “L” 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	07.10.2022	国際調査報告の発送日 25.10.2022
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） 安齋 美佐子 4G 9439 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

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/JP2022/032411

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2009-505817	A	12.02.2009	US	2008/0247941	A1	
					[0006]-[0030]		
				WO	2007/023162	A1	
				EP	1919611	A	
				CN	101272852	A	
				KR	10-2008-0034213	A	
JP	52-5473	B1	14.02.1977	(ファミリーなし)			
JP	54-25290	A	26.02.1979	(ファミリーなし)			