

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-518968

(P2016-518968A)

(43) 公表日 平成28年6月30日(2016.6.30)

| (51) Int.Cl.                 | F I         | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-------------|-------------|
| <b>BO1J 37/02 (2006.01)</b>  | BO1J 37/02  | 1O1C 4G169  |
| <b>BO1J 27/138 (2006.01)</b> | BO1J 27/138 | ZABZ 4H006  |
| <b>CO7C 19/045 (2006.01)</b> | CO7C 19/045 | 4H039       |
| <b>CO7C 17/156 (2006.01)</b> | CO7C 17/156 |             |
| <b>CO7B 61/00 (2006.01)</b>  | CO7B 61/00  | 300         |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) |             |             |

|               |                              |          |   |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号     | 特願2016-503356 (P2016-503356) | (71) 出願人 | 515238437<br>オキシ ヴィニールズ, エルピー<br>アメリカ合衆国 75244 テキサス州<br>、ダラス, エルピージェイ・フリーウェイ<br>5005, スイート 2200 |
| (86) (22) 出願日 | 平成26年3月17日 (2014. 3. 17)     | (74) 代理人 | 100107766<br>弁理士 伊東 忠重  |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成27年8月31日 (2015. 8. 31)     | (74) 代理人 | 100070150<br>弁理士 伊東 忠彦  |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2014/030233            | (74) 代理人 | 100091214<br>弁理士 大貫 進介  |
| (87) 国際公開番号   | W02014/145463                | (72) 発明者 | クレイマー, キース<br>アメリカ合衆国 67002 カンザス州<br>、アンドーヴァー, イー・クレセント・レ<br>イクス・ドライブ 609                       |
| (87) 国際公開日    | 平成26年9月18日 (2014. 9. 18)     |          | 最終頁に続く  |
| (31) 優先権主張番号  | 61/798, 872                  |          |   |
| (32) 優先日      | 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)     |          |   |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      |          |   |

(54) 【発明の名称】 ジクロロエタンへのエチレンのオキシ塩素化のための触媒及びプロセス

## (57) 【要約】

担持された銅触媒の存在下で、エチレンが1, 2 - ジクロロエタンに変換されるタイプのオキシ塩素化プロセスにおいて、改善が：(i) 第1の工程内で、アルミナ担体を、銅、アルカリ土類金属、及びアルカリ金属を含む第1の水溶液で含浸し、それによって第1の触媒構成成分を形成すること；及び(ii) 後続工程内で、第1の触媒構成成分を銅及びアルカリ土類金属を含む第2の水溶液で含浸し、ここでこの第2の水溶液がアルカリ金属を実質的に欠いており、それによって担持された触媒を形成することによって調製される、担持された触媒の使用を含む。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

担持された銅触媒の存在下で、エチレンが 1, 2 - ジクロロエタンに変換されるタイプのオキシ塩素化プロセスにおいて、改善が：(i) 第 1 の工程内で、アルミナ担体を、銅、場合によりアルカリ土類金属、及びアルカリ金属を含む第 1 の水溶液で含浸し、それによって第 1 の触媒構成成分を形成すること；及び(ii) 後続工程内で、前記第 1 の触媒構成成分を銅及びアルカリ土類金属を含む第 2 の水溶液で含浸し、ここで前記第 2 の水溶液がアルカリ金属を実質的に欠いており、それによって担持された触媒を形成することによって、調製される前記担持された触媒の使用を含む、プロセス。

## 【請求項 2】

前記オキシ塩素化プロセスが流動床反応器内で行われる、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 3】

前記流動床反応器がバッフル付床反応器である、請求項 2 に記載のプロセス。

## 【請求項 4】

前記担持された触媒が約 5.0 ~ 約 12 重量%の銅を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 5】

前記担持された触媒が約 0.25 ~ 約 3.0 重量%のアルカリ土類金属を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 6】

前記担持された触媒が約 0.25 ~ 約 1.6 重量%のアルカリ土類金属を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 7】

前記担持された触媒が約 0.5 ~ 約 2.25 重量%のレアース金属を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 8】

前記アルカリ土類金属がマグネシウムである、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 9】

前記アルカリ金属がカリウムである、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 10】

前記第 2 の水溶液が、前記触媒組成物の重量全体に基づいて、0.22 重量%を超えるアルカリ土類金属の追加のアルカリ土類金属濃度を付与する、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 11】

1, 2 - ジクロロエタンへのエチレンのオキシ塩素化のための触媒を製造するためのプロセスであって、前記プロセスが：

(i) 第 1 の工程内で、アルミナ担体を、銅、アルカリ土類金属、及びアルカリ金属を含む第 1 の水溶液で含浸し、それによって第 1 の触媒構成成分を形成する工程；及び

(ii) 後続工程内で、前記第 1 の触媒構成成分を銅及びアルカリ土類金属を含む第 2 の水溶液で含浸し、ここで前記第 2 の水溶液がアルカリ金属を実質的に欠いており、それによって前記担持された触媒を形成する工程；

を含む、プロセス。

## 【請求項 12】

前記アルカリ土類金属がマグネシウムであり、該第 2 の水溶液が 0.19 を超えるマグネシウムと銅とのモル比を含む、請求項 11 に記載のプロセス。

## 【請求項 13】

触媒、酸素及び塩化水素の存在下、エチレンを 1, 2 - ジクロロエタンへ変換する工程であって、ここで前記触媒が：(i) 第 1 の工程内で、アルミナ担体を、銅、アルカリ土類金属、及びアルカリ金属を含む第 1 の水溶液で含浸し、それによって第 1 の触媒構成成分を形成すること；及び(ii) 後続工程内で、前記第 1 の触媒構成成分を銅及びアルカ

10

20

30

40

50

リ土類金属を含む第2の水溶液で含浸し、ここで前記第2の水溶液がアルカリ金属を実質的に欠いており、それによって前記担持された触媒を形成することによって、製造される工程

を含む、オキシ塩素化プロセス。

【請求項14】

前記アルカリ土類金属がマグネシウムであり、該第2の水溶液が0.19を超えるマグネシウムと銅とのモル比を含む、請求項13に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、参照により本明細書に組み込まれる2013年3月15日出願の米国仮出願整理番号61/798,872の優先権を主張する。

【0002】

本発明の実施形態は、ジクロロエタンへのエチレンのオキシ塩素化のための触媒に関する。前記触媒は、有利なことには、特に高い銅負荷量でも粘着性がより低く、したがって、それらは有利なことには、パッフル付床反応器に有用である。

【背景技術】

【0003】

オキシ塩素化は、エチレンが1,2-ジクロロエタンに変換されるプロセスである。この反応は、エチレン、塩化水素及び酸素（例えば純粋酸素または空気）の混合物中において流動触媒床にわたる気相反応中で生じ得る。アルミナ担体上に担持される銅触媒は、オキシ塩素化触媒の分野において周知である。例えば米国特許第5,292,703号には、1,2-ジクロロエタンを製造するためのエチレンのオキシ塩素化のための触媒が教示されており、ここで触媒は、例えば、アルミナなどの担体上の塩化銅、少なくとも1つのアルカリ金属、少なくとも1つのレアアース金属、及び少なくとも1つのIIA族（すなわちアルカリ土類金属）金属を含む。この触媒は、触媒粘着性（catalyst stickness）を示すことなく、高いエチレン効率%、高いジクロロエタン生成物純度、及び高いHCl変換%をもたらすとされる。当業者が理解するように、触媒粘着性は、触媒粒子の凝集を指し、流動床オキシ塩素化プロセスにおいてエチレン及び塩化水素原料効率に有害な影響を与え得る。

【0004】

米国公開第2009/0054708号には、パッフル付床反応器に使用するために設計されたオキシ塩素化触媒が開示されている。この触媒は、5.5~14重量%の銅、アルカリ土類金属、アルカリ金属、及びレアアース金属を含むが、アルカリ金属の量は、1重量%以下であるという制限がある。この参照文献には、触媒中の相当量のアルカリ金属が粘着性への感受性を増大させることを見出したことが開示されている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の実施形態は、担持された銅触媒の存在下で、エチレンが1,2-ジクロロエタンに変換されるタイプのオキシ塩素化プロセスを提供し、改善は：(i)第1の工程内で、アルミナ担体を、銅、場合によりアルカリ土類金属、及びアルカリ金属を含む第1の水溶液で含浸し、それによって第1の触媒構成成分を形成すること；及び(ii)後続工程内で、前記第1の触媒構成成分を、銅及びアルカリ土類金属を含む第2の水溶液で含浸し、ここで前記第2の水溶液がアルカリ金属を実質的に欠いており、それによって担持された触媒を形成することによって調製される、担持された触媒の使用を含む。

【0006】

本発明の他の実施形態は、1,2-ジクロロエタンへのエチレンのオキシ塩素化のための触媒を製造するためのプロセスを提供し、このプロセスは、第1の工程内において、アルミナ担体を、銅、アルカリ土類金属、及びアルカリ金属を含む第1の水溶液で含浸し、

10

20

30

40

50

それによって第1の触媒構成成分を形成する工程、及び後続工程内において、この第1の触媒構成成分を、銅及びアルカリ土類金属を含む第2の水溶液で含浸し、ここでこの第2の水溶液はアルカリ金属を実質的に欠いており、それによって担持された触媒を形成する工程を含む。

【0007】

本発明の他の実施形態は、触媒、酸素及び塩化水素の存在下、エチレンを1,2-ジクロロエタンへ変換する工程を含むオキシ塩素化プロセスを提供し、ここでこの触媒は、第1の工程内において、アルミナ担体を、銅、アルカリ土類金属、及びアルカリ金属を含む第1の水溶液で含浸し、それによって第1の触媒構成成分を形成すること；及び後続工程内において、この第1の触媒構成成分を、銅及びアルカリ土類金属を含む第2の水溶液で含浸し、ここでこの第2の水溶液はアルカリ金属を実質的に欠いており、それによって担持された触媒を形成することによって製造される。

10

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の実施形態は、少なくとも部分的には、ジクロロエタンへのエチレンのオキシ塩素化のための担持された触媒の発見に基づき、この触媒は、銅、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び場合によりレアアース金属を含む。予測できないことに、担持された触媒を製作するために使用される技術、特に種々の金属で担体を含浸するために使用される技術が、特に比較的高い銅負荷量において、触媒の粘着性に影響を与えることを見出した。故に、これらの製作技術が、特にアルカリ金属及びアルカリ土類金属に関して操作されて、粘着性による有害な影響を受けることのない技術的に有用な担持された触媒を製造できる。さらに、先行技術においては1重量%を超えるアルカリ金属は、粘着性及び無視できる影響及び触媒効率への有害な影響を有することが示唆されている一方で、1重量%を超えるレベルでのアルカリ金属の存在が、粘着性に有害な影響を与えることなく、有利であり得ることを見出し、したがって、特定の実施形態は、1重量%を超えるアルカリ金属を有する担持された触媒を含む。1つ以上の実施形態において、担持された触媒は、有利なことには、パッフル付床反応器に有用である。また、1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、有利なことには、オキシ塩素化プロセスに使用でき、より高いHCl変換率、より少ない塩素化副生成物、及び/またはより少ない酸化副生成物をもたらす。なおさらに、前記触媒組成物は、有利なことには、有害なレベルの酸化炭素を生じることなく、比較的高温で操作できるオキシ塩素化プロセスに使用され得る。

20

30

【0009】

触媒組成物

1つ以上の実施形態において、担持された触媒と称されることもあり得る触媒組成物は、活性触媒金属、触媒促進剤、及び触媒担体を含む。以下でより詳細に記載されるように、触媒組成物は、インシipientウェットネス含浸として一般に知られる方法によって、1つ以上の活性触媒金属及び触媒促進剤を保持する水溶液で担体を含浸することによって調製され得る。

【0010】

1つ以上の実施形態において、活性触媒金属は、銅塩の形態で銅を含む。1つ以上の実施形態において、有用な銅塩としては、ハロゲン化銅(II)、例えば塩化銅(II)が挙げられるが、これらに限定されない。しかし、本発明の1つ以上の実施形態の実施は、いかなる特定の銅塩の選択によっても限定されず、従って参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,292,703号及び米国公開第2009/0054708号を参照できる。

40

【0011】

以下でより詳細に説明されるように、触媒組成物は、重量パーセンテージに基づいて記載される。組成物はまた、触媒キログラムあたりのモルに基づいて記載されることもでき、これは当業者が容易に計算できる。それでもなお、説明を分かり易くするために、本明細書に記載される重量パーセンテージは、本明細書の表IからIIIにおける触媒キログ

50

ラムあたりのモルで与えられる。当業者は、以下の表に与えられた触媒キログラムあたりのモルを、本明細書の目的のために、重量のあらゆる開示に適用可能であることを十分に理解する。

【0012】

1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、触媒組成物の重量全体に基づいて5.0重量%を超える、他の実施形態においては6.0重量%を超える、他の実施形態においては7.0重量%を超える、他の実施形態においては8.0重量%を超える銅金属を含み、この触媒組成物は上記に記載されるように、触媒担体、金属、及びリガンドまたはあらゆる所与の金属添加剤と関連する対アニオンを含む。これらまたは他の実施形態において、触媒組成物は、触媒組成物の重量全体に基づいて、12重量%未満、他の実施形態において11重量%未満、他の実施形態において10重量%未満、他の実施形態において9重量%未満の銅金属を含む。1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、触媒組成物の重量全体に基づいて、約5.0~約12重量%、他の実施形態において約6.0~約11重量%、他の実施形態において約7.0~約10.5重量%、他の実施形態において約8.0~約10.0重量%の銅金属を含む。

10

【0013】

1つ以上の実施形態において、触媒促進剤または相補的金属は、アルカリ金属塩の形態のアルカリ金属を含む。1つ以上の実施形態において、有用なアルカリ金属塩としては、リチウム、ナトリウム、及びカリウムのハロゲン化物が挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態において、塩化カリウムが使用される。しかし、本発明の1つ以上の実施形態の実施は、いかなる特定のアルカリ金属塩の選択によっても制限されず、従って参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,292,703号及び米国公開第2009/0054708号を参照できる。

20

【0014】

1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、触媒組成物の重量全体に基づいて、0.25重量%を超える、他の実施形態において0.5重量%を超える、他の実施形態において1.0重量%を超える、他の実施形態において1.05重量%を超えるアルカリ金属を含み、この触媒組成物は上記に記載されるように、触媒担体、金属及びリガンドまたはあらゆる所与の金属添加剤と関連する対アニオンを含む。これらまたは他の実施形態において、触媒組成物は、触媒組成物の重量全体に基づいて、1.6重量%未満、他の実施形態において1.5重量%未満、他の実施形態において1.4重量%未満、他の実施形態において1.3重量%未満のアルカリ金属を含む。1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、触媒組成物の重量全体に基づいて、約0.25~約1.6重量%、他の実施形態において約0.5~約1.5重量%、他の実施形態において約1.0~約1.4重量%、他の実施形態において約1.05~約1.3重量%のアルカリ金属を含む。前述の重量%は、アルカリ金属としてのカリウムの使用に基づく；ここで別のアルカリ金属が、カリウムについて置換され、前記の重量%は、異なるアルカリ金属の元素重量の差に関して調整され、あらゆる所与の重量%で存在するカリウムのモルに対するモル当量を維持する。

30

【0015】

1つ以上の実施形態において、触媒促進剤または相補的金属は、アルカリ土類金属塩の形態のアルカリ土類金属を含む。1つ以上の実施形態において、有用なアルカリ土類金属塩としては、ベリリウム、マグネシウム及びカルシウムのハロゲン化物が挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態において、二塩化マグネシウムが使用される。しかし、本発明の1つ以上の実施形態の実施は、いかなるの特定アルカリ土類金属塩の選択によっても制限されず、従って参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,292,703号及び米国公開第2009/0054708号を参照できる。

40

【0016】

1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、触媒組成物の重量全体に基づいて、0.25重量%を超える、他の実施形態において0.5重量%を超える、他の実施形態において0.75重量%を超える、他の実施形態において1.0重量%を超えるアルカリ土類金

50

属を含み、この触媒組成物は上記で記載されるように、触媒担体、金属及びリガンドまたはあらゆる所与の金属添加剤と関連する対アニオンを含む。これらまたは他の実施形態において、触媒組成物は、触媒組成物の重量全体に基づいて、3.0重量%未満、他の実施形態において2.5重量%未満、他の実施形態において2.25重量%未満、他の実施形態において2.0重量%未満のアルカリ土類金属を含む。1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、触媒組成物の重量全体に基づいて、約0.25~約3.0重量%、他の実施形態において約0.5~約2.5重量%、他の実施形態において約0.75~約2.25重量%、他の実施形態において約1.0~約2.0重量%のアルカリ土類金属を含む。前記の重量%は、アルカリ土類金属としてのマグネシウムの使用に基づく；ここで別のアルカリ土類金属が、マグネシウムについて置換され、前記の重量%は、異なるアルカリ土類金属の元素重量の差に関して調整され、あらゆる所与の重量%で存在するマグネシウムのモルに対するモル当量を維持する。

10

20

30

40

50

**【0017】**

1つ以上の実施形態において、触媒促進剤または相補的金属は、レアース金属塩の形態のレアース金属を含む。1つ以上の実施形態において、有用なレアース金属塩としては、ランタン、セリウム、及びネオジムのハロゲン化物が挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態において、塩化ランタン(III)及び塩化セリウム(III)が使用される。しかし、本発明の1つ以上の実施形態の実施は、いかなるの特定のレアース金属塩の選択によっても制限されず、従って参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,292,703号及び米国公開第2009/0054708号を参照できる。

**【0018】**

1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、触媒組成物の重量全体に基づいて、0重量%を超える、他の実施形態において0.5重量%を超える、他の実施形態において0.75重量%を超える、他の実施形態において1.0重量%を超えるレアース金属を含み、この触媒組成物は上記で記載されるように、触媒担体、金属及びリガンドまたはあらゆる所与の金属添加剤と関連する対アニオンを含む。これらまたは他の実施形態において、触媒組成物は、触媒組成物の重量全体に基づいて、3.0重量%未満、他の実施形態において2.5重量%未満、他の実施形態において2.3重量%未満、他の実施形態において2.2重量%未満、他の実施形態において2.0重量%未満のレアース金属を含む。1つ以上の実施形態において、触媒組成物は、触媒組成物の重量全体に基づいて、約0~約2.5重量%、他の実施形態において約0.75~約2.3重量%、他の実施形態において約1.0~約2.2重量%のレアース金属を含む。前記の重量%は、レアース金属としてのランタン及びセリウムの使用に基づく；ここで別のレアース金属が、ランタン及び/またはセリウムについて置換され、前記の重量%は、異なるレアース金属の元素重量の差に関して調整され、あらゆる所与の重量%で存在するランタン及び/またはセリウムのモルに対するモル当量を維持する。

**【0019】**

## 担体材料

本発明の1つの実施形態の実施は、あらゆる特定の触媒担体の選択によって制限される。この点において、米国特許第5,292,703号及び米国公開第2009/0054708号、米国公開第2009/0298682号、米国公開第2010/0274061号、米国公開第2006/0129008号、及び米国公開第2004/0192978号は、参照により本明細書に組み込まれる。

**【0020】**

特定の実施形態において、アルミナ担体を使用される。オキシ塩素化触媒に有用なアルミナ担体は当該技術分野において周知であり、商品名Catalox及びPuralox(Sasol)として市販されている。

**【0021】**

## 触媒材料の調製

上記で示唆されるように、本発明の担持された触媒材料は、インシピエントウェットネス含浸によって1つ以上の活性触媒金属及び触媒促進剤を保持する水溶液で担体を含浸することによって調製されてもよい。本明細書の目的のために、特に示さない限り、担体を含浸する技術は、その最も広範囲の意味で理解されるべきであり、広範囲（例えばその孔体積の80%～115%）にわたって担体を湿潤することを含む。1つ以上の実施形態において、水溶液で処理された担体は、これは湿潤状態になり、その後乾燥できる。1つ以上の実施形態において、担持された触媒またはあらゆる前駆体は焼成できる。

#### 【0022】

1つ以上の実施形態において、担体を含浸する工程は、複数の工程で行われる。換言すれば、担体は2つ以上の含浸工程において含浸されて、所望の担持された材料を製造する。1つ以上の実施形態において、2工程含浸プロセスは、銅塩及び特定の促進剤金属を含有する第1及び第2の水溶液を用いて使用される。本明細書で使用されるとおり、第1の含浸工程への言及は、第1の水溶液の使用に対応し、第2の含浸工程への言及は、第2の水溶液の使用に対応する。

10

#### 【0023】

1つ以上の実施形態において、2つの含浸工程は、触媒担体の複数の含浸のために標準技術を用いて行われる。1つ以上の実施形態において、第1の含浸工程の後、触媒は、第2の含浸工程の前に乾燥されてもよい。1つ以上の実施形態において、触媒材料は、第2の含浸工程の前に、重量基準で、5.0%未満、他の実施形態において3.0%未満、他の実施形態において1.0%未満の水を含む点まで乾燥される。1つ以上の実施形態において、触媒材料は、第2の含浸工程により所望の量の材料を堆積可能にするように十分な孔体積が達成されるレベルまで、第1の含浸工程の後に乾燥される。第2の含浸工程の後に、触媒材料が再び乾燥される。1つ以上の実施形態において、第2の含浸工程後、触媒材料は、重量基準で、5.0%未満、他の実施形態において3.0%未満、他の実施形態において1.0%未満の水を含む点まで乾燥される。

20

#### 【0024】

##### 第1の溶液

1つ以上の実施形態において、第1の溶液は、銅塩、アルカリ金属塩、場合によりアルカリ土類金属塩、及び場合によりレアース金属塩を含む。特定の実施形態において、第1の溶液は、銅塩、アルカリ金属塩、及びアルカリ土類金属塩を含む。及び、特定の実施形態において、第1の溶液は、銅塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及びレアース金属塩を含む。

30

#### 【0025】

1つ以上の実施形態において、第1の溶液内の銅塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、2.5重量%を超える、他の実施形態において3.3重量%を超える、他の実施形態において3.7重量%を超える、他の実施形態において4.0重量%を超える銅金属の銅金属濃度を有する担体を提供して、この触媒組成物は上記に記載されるように、触媒担体、金属及びリガンドまたはあらゆる所与の金属添加剤と関連する対アニオンを含む。これらまたは他の実施形態において、第1の溶液内の銅塩の濃度を、計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、6.5重量%未満、他の実施形態において5.5重量%未満、他の実施形態において5.0重量%未満の銅金属の銅金属濃度を有する担体を提供する。1つ以上の実施形態において、第1の溶液内の銅塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、約2.5～約6重量%、他の実施形態において約3.3～約5.5重量%、他の実施形態において約4.0～約5.0重量%の銅金属の銅金属濃度を有する担体を提供する。別の方法で記述すると、前記は、第1の含浸工程の後の乾燥された担体上の重量%の銅を表す。

40

#### 【0026】

1つ以上の実施形態において、第1の溶液内のアルカリ金属塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、0.25重量%を超える、他の実施形態において0.5重量%を超える、他の実施形態において1.0重量%を超える、他の実施形態にお

50

いて1.05重量%のアルカリ金属のアルカリ金属濃度を有する担体を提供し、この触媒組成物は上記で記載されるように、触媒担体、金属及びリガンドまたはあらゆる所与の金属添加剤と関連する対アニオンを含む。これらまたは他の実施形態において、第1の溶液内のアルカリ金属塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、1.6重量%未満、他の実施形態において1.5重量%未満、他の実施形態において1.4重量%未満、他の実施形態において1.3重量%未満のアルカリ金属のアルカリ金属濃度を有する担体を提供する。1つ以上の実施形態において、第1の溶液内のアルカリ金属塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、約0.25~約1.6重量%、他の実施形態において約0.5~約1.5重量%、他の実施形態において約1.0~約1.4重量%、他の実施形態において約1.05~約1.3重量%のアルカリ金属のアルカリ金属濃度を有する担体を提供する。前記の重量%は、アルカリ金属としてのカリウムの使用に基づく；ここで別のアルカリ金属が、カリウムについて置換され、前記の重量%は、異なるアルカリ金属の元素重量の差に関して調整され、あらゆる所与の重量%で存在するカリウムのモルに対するモル当量を維持する。別の方法で記述すると、前記は、第1の含浸工程の後の乾燥された担体に対して重量%のアルカリ金属を表す。

10

**【0027】**

1つ以上の実施形態において、第1の溶液内のアルカリ土類塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、0.5重量%を超える、他の実施形態において0.7重量%を超える、他の実施形態において0.85重量%を超える、他の実施形態において1.0重量%を超えるアルカリ土類金属のアルカリ土類金属濃度を有する担体を提供し、この触媒組成物は上記で記載されるように、触媒担体、金属及びリガンドまたはあらゆる所与の金属添加剤と関連する対アニオンを含む。これらまたは他の実施形態において、第1の溶液内のアルカリ土類塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、2.5重量%未満、他の実施形態において2.0重量%未満、他の実施形態において1.7重量%未満、他の実施形態において1.5重量%未満のアルカリ土類金属のアルカリ土類金属濃度を有する担体を提供する。1つ以上の実施形態において、第1の溶液内のアルカリ土類塩の濃度を計算して、乾燥後、0%のアルカリ土類金属濃度を有する担体を提供する。1つ以上の実施形態において、第1の溶液内のアルカリ土類塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、約0.5~約2.5重量%、他の実施形態において約0.7~約2.0重量%、他の実施形態において約0.85~約1.7重量%、他の実施形態において約1.0~約1.5重量%のアルカリ土類金属のアルカリ土類金属濃度を有する担体を提供する。前記の重量%は、アルカリ土類金属としてのマグネシウムの使用に基づく；ここで別のアルカリ土類金属が、マグネシウムについて置換され、前記の重量%は、異なるアルカリ土類金属の元素重量の差に関して調整され、あらゆる所与の重量%で存在するマグネシウムのモルに対するモル当量を維持する。別の方法で記述すると、前記は、第1の含浸工程の後の乾燥された担体に対して重量%のアルカリ土類を表す。

20

30

**【0028】**

1つ以上の実施形態において、第1の溶液内のレアース塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、0重量%を超える、他の実施形態において0.5重量%を超える、他の実施形態において0.75重量%を超える、他の実施形態において1.0重量%のレアース金属のレアース金属濃度を有する担体を提供し、この触媒組成物は上記で記載されるように、触媒担体、金属及びリガンドまたはあらゆる所与の金属添加剤と関連する対アニオンを含む。これらまたは他の実施形態において、第1の溶液内のレアース塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、2.5重量%未満、他の実施形態において2.3重量%未満、他の実施形態において2.2重量%未満、他の実施形態において2.0重量%未満のレアース金属のレアース金属濃度を有する担体を提供する。1つ以上の実施形態において、第1の溶液内のレアース塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、約0~約2.5重量%、他の実施形態において約0.5~約2.25重量%、他の実施形態において約0.75~約2.

40

50

0重量%、他の実施形態において約1.0~約2.0重量%のレアース金属のレアース金属濃度を有する担体を提供する。別の方法で記述すると、前記は、第1の含浸工程後の乾燥された担体に対して重量%のレアース金属を表す。前記の重量%は、レアース金属としてのランタン及びセリウムの使用に基づく；ここで別のレアース金属が、ランタン及び/またはセリウムについて置換され、前記の重量%は、異なるレアース金属の元素重量の差に関して調整され、あらゆる所与の重量%で存在するランタン及び/またはセリウムのモルに対するモル当量を維持する。

【0029】

第2の溶液

1つ以上の実施形態において、第2の溶液は、銅塩、アルカリ土類金属塩、場合によりレアース金属塩を含み、アルカリ金属を実質的に欠く。特定の実施形態において、第2の溶液は、銅塩、アルカリ土類金属塩、レアース金属塩を含み、アルカリ金属を実質的に欠く。さらに他の特定の実施形態において、第2の溶液は、銅塩、アルカリ土類金属塩を含み、アルカリ金属及びレアース金属を実質的に欠く。

10

【0030】

1つ以上の実施形態において、第2の溶液内の銅塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、1.5重量%を超える、他の実施形態において2.5重量%を超える、他の実施形態において3.3重量%を超える、他の実施形態において3.7重量%を超える、他の実施形態において4.0重量%を超える銅金属の追加の銅金属濃度を有する第1の含浸生成物を提供し、この触媒組成物は上記に記載されるように、触媒担体、金属及びリガンドまたはあらゆる所与の金属添加剤と関連する対アニオンを含む。これらまたは他の実施形態において、第2の溶液内の銅塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、6.5重量%未満、他の実施形態において5.5重量%未満、他の実施形態において5.0重量%未満の銅金属の追加の銅金属濃度を有する第1の含浸生成物を提供する。1つ以上の実施形態において、第2の溶液内の銅塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、約2.5~約6.5重量%、他の実施形態において約3.3~約5.5重量%、他の実施形態において約4.0~約5.0重量%の銅金属の追加の銅金属濃度を有する第1の含浸生成物を提供する。

20

【0031】

当業者は、第2の含浸工程によって付与される（すなわち第2の溶液からの）追加の金属（例えば追加の銅）を、第1の含浸工程後の触媒組成物の重量全体に基づく金属の重量パーセンテージと、第2の含浸工程後の触媒組成物の重量全体に基づく金属の重量パーセンテージとの差に基づいて計算できることを十分に理解する。例えば、第1の含浸工程後の銅の重量パーセンテージが第1の含浸工程後の触媒組成物の総重量に基づいて4.5重量%であり、第2の含浸工程後の銅の重量パーセンテージが第2の含浸工程後の触媒組成物の総重量に基づいて8.5重量%であると想定される場合、第2の含浸工程によって提供される追加の総銅重量パーセントは、第2の含浸工程後の触媒組成物の総重量に基づいて4.0重量%である。

30

【0032】

1つ以上の実施形態において、第2の溶液内のアルカリ土類塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、0.06重量%を超える、他の実施形態において0.125重量%を超える、他の実施形態において0.18重量%を超える、他の実施形態において0.20重量%を超える、他の実施形態において0.22重量%を超える、他の実施形態において0.25重量%を超えるアルカリ土類金属の追加のアルカリ土類金属濃度を有する第1の含浸生成物を提供し、この触媒組成物は上記に記載されるように、触媒担体、金属及びリガンドまたはあらゆる所与の金属添加剤と関連する対アニオンを含む。これらまたは他の実施形態において、第2の溶液内のアルカリ土類塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、1.5重量%未満、他の実施形態において1.3重量%未満、他の実施形態において1.0重量%未満のアルカリ土類金属の追加のアルカリ土類金属濃度を有する第1の含浸生成物を提供する。1つ以上の実施形態におい

40

50

て、第2の溶液内のアルカリ土類塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、約0.06～約1.5重量%、他の実施形態において約0.18～約1.3重量%、他の実施形態において約0.25～約1.0重量%のアルカリ土類金属の追加のアルカリ土類金属濃度を有する第1の含浸生成物を提供する。前記の重量%は、アルカリ土類金属としてのマグネシウムの使用に基づく；ここで別のアルカリ土類金属が、マグネシウムについて置換され、前記の重量%は、異なるアルカリ土類金属の元素重量の差に関して調整され、あらゆる所与の重量%で存在するマグネシウムのモルに対するモル当量を維持する。

#### 【0033】

1つ以上の実施形態において、第2の含浸工程によって付与される（すなわち第2の溶液からの）アルカリ土類金属の量は、第2の含浸工程によって付与される銅の量に基づいて単独でまたは上記で記載されるパラメータと組み合わせて定量化される。別の方法で記述すると、本発明は、アルカリ土類金属（例えばマグネシウム）と、第2の含浸工程において添加される銅とのモル比に基づいて定義できる。1つ以上の実施形態において、アルカリ土類（例えばマグネシウム）と、第2の含浸工程において添加される銅とのモル比は、0.19を超える、他の実施形態において0.22を超える、他の実施形態において0.24を超える、他の実施形態において0.26を超える、他の実施形態において0.28を超える。1つ以上の実施形態において、アルカリ土類と、第2の含浸工程において添加される銅とのモル比は、約0.20～約0.50、他の実施形態において約0.22～約0.45、他の実施形態において約0.24～約0.40、他の実施形態において約0.26～約0.36である。

10

20

#### 【0034】

1つ以上の実施形態において、第2の溶液内のレアース塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、0重量%を超える、他の実施形態において0.5重量%を超える、他の実施形態において0.75重量%を超える、他の実施形態において1.0重量%を超えるレアース金属のレアース金属濃度を有する第1の含浸生成物を提供し、この触媒組成物は上記で記載されるように、触媒担体、金属及びリガンドまたはあらゆる所与の金属添加剤と関連する対アニオンを含む。これらまたは他の実施形態において、第2の溶液内のレアース塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、2.5重量%未満、他の実施形態において2.3重量%未満、他の実施形態において2.2重量%未満、他の実施形態において2.0重量%未満のレアース金属のレアース金属濃度を有する第1の含浸生成物を提供する。1つ以上の実施形態において、第2の溶液内のレアース塩の濃度を計算して、乾燥後、触媒組成物の重量全体に基づいて、約0～約2.5重量%、他の実施形態において約0.5～約2.25重量%、他の実施形態において約0.75～約2.0重量%、他の実施形態において約1.0～約2.0重量%のレアース金属のレアース金属濃度を有する第1の含浸生成物を提供する。前記の重量%は、レアース金属としてのランタン及びセリウムの使用に基づく；ここで別のレアース金属が、ランタン及び/またはセリウムについて置換され、前記の重量%は、異なるレアース金属の元素重量の差に関して調整され、あらゆる所与の重量%で存在するランタン及び/またはセリウムのモルに対するモル当量を維持する。

30

40

#### 【0035】

上記で記載されるように、第2の溶液は、アルカリ金属を実質的に欠く。これは、定義により、アルカリ金属及びあらゆる塩またはアルカリ金属を含む他の化合物を実質的に欠くことを含む。アルカリ金属に関して使用される場合に、実質的に欠くとは、特に本発明の実施に関して、担持された触媒に対する相当量の影響を及ぼさないアルカリ金属の量以下を含む。これは、第2の溶液中のアルカリ金属の量が、本発明に従って製造された担持された触媒の粘着性に有害な影響を与える量よりも低いという要件を含む。1つ以上の実施形態において、第2の溶液はアルカリ金属を欠く。1つ以上の実施形態において、第2の溶液内のあらゆるアルカリ金属またはアルカリ金属塩の濃度は、乾燥後に、0.5重量%、他の実施形態において0.3重量%、他の実施形態において0.1重量%または他の

50

実施形態において0.05重量%のアルカリ金属の追加のアルカリ金属濃度を有する担体を提供する量未満である。

【0036】

上記で記載されるように、特定の実施形態において、第2の溶液は、レアース金属を実質的に欠く。これは、定義によって、レアース金属及びあらゆる塩またはレアース金属を含む他の化合物を実質的に欠くことを含む。レアース金属に関して使用される場合に実質的に欠くとは、特に本発明の実施に関して、担持された触媒に相当量の影響を及ぼさないレアース金属の量以下を含む。1つ以上の実施形態において、第2の溶液は、レアース金属を欠く。1つ以上の実施形態において、特定の実施形態の第2の溶液内においてあらゆるレアース金属またはレアース金属塩の濃度は、乾燥後、0.5重量%、他の実施形態において0.3重量%、他の実施形態において0.1重量%または他の実施形態において0.05重量%のレアース金属の追加のレアース金属濃度を有する担体を提供する量未満である。

10

【0037】

産業上の利用可能性

1つ以上の実施形態において、本発明の触媒組成物は、1,2-ジクロロエタンへエチレンを変換するためのオキシ塩素化プロセスに使用される。これらのプロセスは、参照により組み込まれる米国特許第5,292,703号及び米国公開第2009/0054708号、米国公開第2009/0298682号、米国公開第2010/0274061号、米国公開第2006/0129008号、及び米国公開第2004/0192978号に開示されるように既知である。1つ以上の実施形態において、プロセスは、流動床反応器を使用する。特定の実施形態において、プロセスはパッフル付床反応器を使用する。

20

【0038】

1つ以上の実施形態において、本発明のオキシ塩素化触媒は、有利なことには、酸素と塩化水素とのモル比( $O_2 / 2HCl$ )が0.5の化学量論フィード(feed)レートに近づくオキシ塩素化プロセスに使用できる。1つ以上の実施形態において、プロセスは、有害な程度まで粘着性になることなく、0.9未満、他の実施形態において0.7未満、他の実施形態において0.64未満、他の実施形態において0.62未満、他の実施形態において0.58未満、他の実施形態において0.54未満、他の実施形態において0.52未満、他の実施形態において0.5未満、他の実施形態において0.48未満、他の実施形態において0.46未満、他の実施形態において0.44未満の酸素と塩化水素とのモル比( $O_2 / 2HCl$ )で操作する。

30

【0039】

このプロセスは、未反応エチレンを放出するか、そうでなければ除去されるワンスルー(once through)プロセスとして行われることができ、または未反応エチレンをリサイクルして反応器に戻すリサイクルプロセスにおいて行われることができる。リサイクルプロセスにおいて、 $HCl$ とエチレンとの比は、2未満である傾向がある一方で、ワンスループロセスにおいては、2に近づくかまたは2により近い傾向があり、よって結果として約1~約2の全体の $HCl$ とエチレンとのモル操作範囲をもたらす。

【0040】

本発明の触媒組成物は、エチレンのEDCへのオキシ塩素化のための高効率の触媒である。反応プロセス温度は、約170~約260、約180~約250、より具体的には約190~約240で変動する。反応圧力は、大気圧から約200psig程度の高圧まで変動する。流動床及び固定床触媒作用における接触時間は、約5秒~約50秒で変動でき(接触時間は、触媒によって取り込まれる反応器体積と、反応器の制御温度及び最高圧でのフィードガスの体積流量との比として本明細書において定義される)、より好ましくは約5秒~約35秒である。反応器に供給される $HCl$ のモルに基づくエチレン、 $HCl$ 、及び酸素反応体の比は、2.0モルの $HCl$ あたり約1.0~約2.0モルのエチレン及び約0.5~約0.9モルの酸素に及ぶ。先に記述されたように、現代のオキシ塩素化プロセスは、約1~約2モルの $HCl$ と1モルのエチレンとの化学量論比内で

40

50

操作するように試みる。

【表 1】

表 I - 全組成

| 金属                 | 触媒 k g あたりの低 m o l | 触媒 k g あたりの高 m o l | 低重量% | 高重量% |
|--------------------|--------------------|--------------------|------|------|
| アルカリ (Kに基づく重量%)    |                    |                    |      |      |
| 実施形態 1             | 0.06               | 0.41               | 0.25 | 1.6  |
| 実施形態 2             | 0.13               | 0.38               | 0.50 | 1.5  |
| 実施形態 3             | 0.26               | 0.36               | 1.00 | 1.4  |
| 実施形態 4             | 0.27               | 0.33               | 1.05 | 1.3  |
| アルカリ土類 (Mgに基づく重量%) |                    |                    |      |      |
| 実施形態 1             | 0.10               | 1.23               | 0.25 | 3.0  |
| 実施形態 2             | 0.21               | 1.03               | 0.50 | 2.5  |
| 実施形態 3             | 0.31               | 0.93               | 0.75 | 2.25 |
| 実施形態 4             | 0.41               | 0.82               | 1.0  | 2.0  |
| レアアース (Laに基づく重量%)  |                    |                    |      |      |
| 実施形態 1             | 0.00               | 0.18               | 0.00 | 2.5  |
| 実施形態 2             | 0.04               | 0.17               | 0.50 | 2.3  |
| 実施形態 3             | 0.05               | 0.16               | 0.75 | 2.2  |
| 実施形態 4             | 0.07               | 0.14               | 1.0  | 2.0  |

10

20

【表 2】

表 I I - 第 1 の溶液

| 金属                 | 触媒 k g あたりの低 m o l | 触媒 k g あたりの高 m o l | 低重量% | 高重量% |
|--------------------|--------------------|--------------------|------|------|
| アルカリ (Kに基づく重量%)    |                    |                    |      |      |
| 実施形態 1             | 0.06               | 0.41               | 0.25 | 1.6  |
| 実施形態 2             | 0.13               | 0.38               | 0.5  | 1.5  |
| 実施形態 3             | 0.26               | 0.36               | 1.0  | 1.4  |
| 実施形態 4             | 0.27               | 0.33               | 1.05 | 1.3  |
| アルカリ土類 (Mgに基づく重量%) |                    |                    |      |      |
| 実施形態 1             | 0.21               | 1.03               | 0.5  | 2.5  |
| 実施形態 2             | 0.29               | 0.82               | 0.7  | 2.0  |
| 実施形態 3             | 0.35               | 0.70               | 0.85 | 1.7  |
| 実施形態 4             | 0.41               | 0.62               | 1.0  | 1.5  |
| レアアース (Laに基づく重量%)  |                    |                    |      |      |
| 実施形態 1             | 0                  | 0.18               | 0    | 2.5  |
| 実施形態 2             | 0.04               | 0.17               | 0.5  | 2.3  |
| 実施形態 3             | 0.05               | 0.16               | 0.75 | 2.2  |
| 実施形態 4             | 0.07               | 0.14               | 1.0  | 2.0  |

30

40

## 【表 3】

表 I I I - 第 2 の溶液

| 金属                   | 触媒 k g あたりの低 m o l | 触媒 k g あたりの高 m o l | 低重量%  | 高重量% |
|----------------------|--------------------|--------------------|-------|------|
| アルカリ土類 (M g に基づく重量%) |                    |                    |       |      |
| 実施形態 1               | 0                  | 0.62               | 0.06  | 1.5  |
| 実施形態 2               | 0.05               |                    | 0.125 |      |
| 実施形態 3               | 0.07               | 0.53               | 0.18  | 1.3  |
| 実施形態 4               | 0.10               | 0.41               | 0.25  | 1.0  |
| レアアース (L a に基づく重量%)  |                    |                    |       |      |
| 実施形態 1               | 0                  | 0.18               | 0     | 2.5  |
| 実施形態 2               | 0.04               | 0.17               | 0.5   | 2.3  |
| 実施形態 3               | 0.05               | 0.16               | 0.75  | 2.2  |
| 実施形態 4               | 0.07               | 0.14               | 1.0   | 2.0  |

10

## 【 0 0 4 1 】

本発明の実施を実証するために、以下の実施例を調製し、テストした。しかし、実施例は、本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。特許請求の範囲は、本発明を定義する役割を果たす。

20

## 【 0 0 4 2 】

## 実施例

触媒は、2工程含浸プロセスを用いて、所望の金属塩化物の水溶液でアルミナ担体を含浸することによって調製したが、単一工程含浸を用いて調製した比較例 1 については例外であった。金属塩化物溶液を、セラミック皿中で回転させ、攪拌しながらアルミナ担体に添加した。各含浸を室温で行った。各含浸に続いて、触媒を含有するセラミック皿を、初期乾燥期間(約 4 ~ 6 時間)のためにスチーム浴上に配置し、次いで最終乾燥期間(16 時間まで)のために 180 まで加熱した。

## 【 0 0 4 3 】

アルミナ担体は、商品名 Catalox SCCa 25 / 200 (Sasol) のものが購入され、0.45 mL / g の孔体積、200 m<sup>2</sup> / g の表面積、2.0 % の粒子が 2 μm より小さく、9.0 % の粒子が 31 μm より小さく、29 % の粒子が 44 μm より小さく、85 % の粒子が 88 μm より小さく、98 % の粒子が 125 μm より小さい粒径分布によって特徴付けられた。使用される各溶液の体積は、担体の孔体積の 90 ~ 115 % に対応した。

30

## 【 0 0 4 4 】

水溶液は、以下の金属塩の 1 つ以上を使用することによって調製された: CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O、KCl、MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O、LaCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O、CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O、PrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O。表 IV は、各サンプル触媒のための担体上に堆積された金属についての詳細を提供し、当業者は、過度の計算または実験を行うことなく、所望の金属負荷量を達成するために所与の溶液に添加されるべき金属塩の量を決定できる。例えば、2工程含浸によって調製された比較例 2 は、9.73 g の CuCl<sub>2</sub>、2.48 g の KCl、及び 5.72 g の MgCl<sub>2</sub> を合わせ、これを水中に溶解させて、35.08 ml の水(この量は、塩と関連する水和物の 9.1 g の水を含む)を得ることによる第 1 の溶液の調製を含んでいた。この溶液を 82.07 g のアルミナと合わせた。乾燥時、最終触媒は、第 1 の含浸工程の後、表 IV に与えられる金属を含んでいたが、金属のすべてが担体に付着していたことが理解される。第 1 の含浸の後、第 2 の溶液は、9.94 g の CuCl<sub>2</sub>、及び 1.37 g の MgCl<sub>2</sub> を合わせ、これを水中に溶解させて、37.9 ml の水(塩と関連する水和物の 4.22 g の水を含んでいた)を得ることによって調製された。この溶液を、第 1 の工程からの触媒組成物 88.68 g と合わせ、次いで乾燥させて、

40

50

表 I V に報告されるような担体に付着された金属を有する触媒組成物の 100 g のサンプルを得た；すなわち 100 g の最終触媒組成物は、対応する吸収または付着された塩に関連する金属の重量に基づいて 8.78 g の Cu、1.15 g の K、及び 1.64 g の Mg を含んでいた。

【0045】

表 I V はまた、第 2 の含浸のために使用される溶液に含まれる金属の量ならびに第 2 の含浸工程で添加される Mg と Cu とのモル比を与える。比較例 2 を再び参照して、当業者は、9.94 g の  $\text{CuCl}_2$  は 4.7 g の Cu に対応し、1.37 g の  $\text{MgCl}_2$  は 0.35 g の Mg に対応することを十分に理解する。これらの量は、0.19 の Mg と Cu とのモル比を与える（すなわち 0.0144 / 0.0740）。

10

【0046】

なおさらに、表 I V は、第 2 の含浸工程によって付与される、添加された金属の量を与える。上記で与えられた説明と一致して、この量は、第 1 の含浸工程の後に担体上に存在する金属の重量%と、第 2 の含浸工程後の担体上に存在する金属の重量%との間の差に基づいて計算され、最終触媒組成物の総重量に基づいて添加される量の重量%として表される。例えば、比較例 2 を再び参照して、第 1 の含浸工程後の触媒組成物内に存在する Cu の量は 4.6 重量%であり、第 2 の含浸工程後の触媒組成物内に存在する Cu の量は 8.78 重量%であり、故に差は、最終触媒組成物全体の総重量%に基づいて 4.18 重量%であった。

20

【0047】

実験室スケールの反応器を使用して、各触媒組成物の実用性を分析した。実験室スケールの反応器は、内部断面積  $2.78 \text{ cm}^2$  を有する管状ガラス反応器を含んでいた。反応器は、大気圧で操作され、 $20 \pm 1.0 \text{ cm}$  の流動床高さとなる触媒量で満たされた。フィードガスは、6.96 ミリモル/分の  $\text{N}_2$ 、4.87 ミリモル/分のエチレン、5.32 ミリモル/分の  $\text{HCl}$  を含んでおり、0.6 から 0.46 に下がる範囲の可変  $\text{O}_2$  と 2  $\text{HCl}$  とのモルフィード比を含んでいた。反応温度は、流動床の中央熱電対を用いて測定され、外部電気加熱のために調整された。反応温度範囲は、表 I V に示されるように変動した（例えば 200 及び 235）。フィード中の及び生成物ガス中の  $\text{HCl}$  は、滴定により測定した。 $\text{N}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_x$ 、及び塩素化炭化水素は、GC を介して測定された（HP 6890 シリーズ；カラムタイプ - 1）Vocol ガラスキャピラリーカラム（60 メートル；0.75 mm ID；1.5 ミクロンのフィルム厚さ。2）80 / 100 Porapak N カラム（12 フィート × 1 / 8 インチ、ステンレス鋼。3）60 / 80 モレキュラーシープ、5 オングストローム（6 フィート × 1 / 8 インチ）；検出器 - 2 つの TCD。検出器 B（Vocol カラム）検出器 A（mol シープ / Porapak）；1 つの TCD は、モレキュラーシープカラムからの軽ガス（light gas）、例えば  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、及び  $\text{CO}$  など、ならびに Porapak カラムからのより重いガス、例えば  $\text{CO}_2$  及びエチレンなど、及びより軽い塩素化炭化水素、例えば塩化ビニル及び塩化エチルなどを検出するために使用される。2 つ目の TCD は、EDC 及び他のより重い塩素化副生成物を含む、クロロホルムから出発する、Vocol カラムからのより重い残留塩素化炭化水素を検出するために使用された。）。

30

40

【0048】

分析物及びフィードガス量に基づき、 $\text{HCl}$  変換率、エチレン変換率、EDC 選択率、及び異なる酸化及び塩素化副生成物の選択率を計算した。粘着耐性（sticking resistance）は、触媒の視覚的な凝集、差圧の変動または選択率の突然の変化が生じる点まで、所与の操作温度において酸素と 2  $\text{HCl}$  との比を徐々に低下させることによって評価した。より詳細には、触媒粘着性の観察を、視覚的に及び差圧計量デバイスを用いる流動床にわたる圧力降下の変化を測定することの両方により達成した。典型的な流動化または非粘着条件下において、触媒は、反応器中、自由に滑らかに移動し、床内に観察されたガスのポケットまたはバブルが小さい直径を有し、量が最小であるほぼ一定の流出ガス出口レートを有していた。この視覚的観察は、良好な流動化または非粘着条件の間に観察された差圧

50

値における非常に小さいノイズまたは変動を含有する、測定された差圧に対応していた。

【 0 0 4 9 】

触媒が粘着性になったとき、流動床高さは、流動化不良または深刻な触媒粘着性の発現 (onset) の前の正常な床高さの 10% まで増大した。この不良段階において、触媒床のスラッシングが観察され、ここでは大きなガスポケットが形成され、触媒は十分にはもはや流動していなかったが、代わりに粒子のクラスター化または凝集を示した。加えて、流動床にわたって観察された圧力差は、不安定になり、結果として非粘着性条件下での操作の場合に対する正常な振れ幅 (swing) よりも大きかった。典型的な差圧読取値は、非粘着操作条件下で  $+/- 1 \text{ mbar}$  で変動し得た。この「低ノイズ」圧力読取値は、良好な流動化または非粘着操作条件に関連する。差圧読取値が一貫して  $+/- 3 \text{ mbar}$  を超えて変動する場合、この「高ノイズ」条件は不十分な流動化または触媒粘着性段階を表した。

【表 4】

表 I V

| サンプル<br>番号                                     | 比較    |       |       | 本発明   |       |                   |       |            |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------|------------|
|  | 1     | 2     | 3     | 1     | 2     | 3                 | 4     | 5          |
| ターゲット組成(工程 1)                                  |       |       |       |       |       |                   |       |            |
| Cu(重量%)  | 8.7   | 4.6   | 4.3   | 4.2   | 4.2   | 4.6               | 4.4   | 4.6        |
| K(重量%)   | 0.03  | 1.3   | 1.1   | 1.11  | 1.11  | 1.2               | 1.2   | 1.3        |
| Mg(重量%)  | 1.15  | 1.46  | 1.3   | 1.31  | 1.30  | 1.5               | 1.2   | 1.46       |
| La(重量%)  | 0.34  | --    | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 0.75              | 0.9   | --         |
| Ce(重量%)  | 0.16  | --    | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.25              | 0.3   | --         |
| Pr(重量%)  | --    | --    | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.25              | 0.3   | --         |
| ターゲット組成(工程 2)                                  |       |       |       |       |       |                   |       |            |
| Cu(重量%)  | --    | 4.7   | 1.81  | 4.2   | 4.2   | 4.6               | 4.7   | 4.7        |
| Mg(重量%)  | --    | 0.35  | --    | 0.4   | 0.4   | 0.45              | 0.5   | 0.5        |
| Mg:Cu(モル比)                                     | N/A   | 0.19  | N/A   | 0.25  | 0.25  | 0.26              | 0.28  | 0.28       |
| 全組成(最終)  |       |       |       |       |       |                   |       |            |
| Cu(重量%)  | 8.7   | 8.78  | 5.95  | 7.96  | 7.96  | 8.67              | 8.58  | 8.75       |
| K(重量%)   | 0.03  | 1.15  | 1.06  | 0.99  | 0.99  | 1.06              | 1.06  | 1.15       |
| Mg(重量%)  | 1.15  | 1.64  | 1.25  | 1.57  | 1.56  | 1.78              | 1.56  | 1.79       |
| La(重量%)  | 0.34  | --    | 1.15  | 1.07  | 1.07  | 0.66              | 0.79  | --         |
| Ce(重量%)  | 0.16  | --    | 0.38  | 0.36  | 0.36  | 0.22              | 0.26  | --         |
| Pr(重量%)  | --    | --    | 0.38  | 0.36  | 0.36  | 0.22              | 0.26  | --         |
| 添加された金属  |       |       |       |       |       |                   |       |            |
| Cu(重量%)  | N/A   | 4.18  | 1.65  | 3.76  | 3.76  | 4.07              | 4.18  | 4.15       |
| Mg(重量%)  | N/A   | 0.18  | N/A   | 0.26  | 0.26  | 0.28              | 0.36  | 0.33       |
| 実験結果   |       |       |       |       |       |                   |       |            |
| 温度   | 230   | 220   | 235   | 220   | 230   | 215<br>225<br>230 | 230   | 230<br>220 |
| O <sub>2</sub> /2HCl 比において                     | >0.57 | >0.57 | >0.57 | <0.50 | <0.50 | <0.50             | <0.50 | <0.50      |
| 粘着性(Y/N)                                       | Y     | Y     | Y     | N     | N     | N                 | N     | N          |
| 99.5%HCl 変換率及び 98.0%EDC 選択率<br>を満たすまたは上回る(Y/N) | N     | Y     | Y     | Y     | Y     | Y                 | Y     | Y          |
| 99.5%HCl 変換率及び 99.0%EDC 選択率<br>を満たすまたは上回る(Y/N) | N     | N     | Y     | Y     | Y     | Y                 | Y     | Y          |

10

20

30

40

## 【 0 0 5 0 】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することのない種々の変形及び変更が当業者には明らかであるであろう。本発明は、本明細書に示された例示の実施形態に正当に限定されるべきではない。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/US2014/030233 |
|---|

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. B01J27/138 B01J23/83 B01J37/02 B01J35/02 B01J35/10<br>B01J21/04<br>ADD.<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |  |
|---|---|--|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>B01J<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data   |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.                              |
| X   | EP 1 464 395 A1 (SUED CHEMIE MT SRL [IT])<br>6 October 2004 (2004-10-06)<br>paragraphs [0001], [0014], [0017] -<br>[0020]; claim 5; examples<br>-----   | 1-14   |
| X   | EP 1 666 145 A1 (SUED CHEMIE CATALYSTS<br>ITALIA [IT]) 7 June 2006 (2006-06-07)<br>paragraphs [0001], [0016] - [0021];<br>claims; examples<br>-----   | 1-14   |
| X   | US 2009/054708 A1 (VAN ROOIJEN FRANCISCUS<br>EDWIN [NL] ET AL)<br>26 February 2009 (2009-02-26)<br>cited in the application<br>paragraphs [0007], [0011], [0012],<br>[0015], [0038], [0044], [0046],<br>[0047], [0069]; claims; tables<br>-----<br>-/-- | 1-14   |
| <input checked="" 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 :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search   |   | Date of mailing of the international search report |
| 29 September 2014   |   | 09/10/2014   |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |   | Authorized officer<br><br>de Cauwer, Robby         |

2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/030233

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| A  | US 5 292 703 A (YOUNG GEORGE H [US] ET AL)<br>8 March 1994 (1994-03-08)<br>cited in the application<br>the whole document                                | 1-14                  |
| A  | -----<br>WO 2006/119804 A1 (SOLVAY [BE]; STREBELLE<br>MICHEL [BE]; PETITJEAN ANDRE [BE])<br>16 November 2006 (2006-11-16)<br>the whole document<br>----- | 1-14                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/030233

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |            |
|--|------------------|-------------------------|------------------|------------|
| EP 1464395                             | A1               | 06-10-2004              | AR 043935 A1     | 17-08-2005 |
|  |                  |                         | BR P10400205 A   | 28-12-2004 |
|  |                  |                         | CA 2459460 A1    | 30-09-2004 |
|  |                  |                         | CL 2004000699 A1 | 21-01-2005 |
|  |                  |                         | CN 1533835 A     | 06-10-2004 |
|  |                  |                         | EP 1464395 A1    | 06-10-2004 |
|  |                  |                         | HR P20040302 A2  | 28-02-2005 |
|  |                  |                         | JP 4769424 B2    | 07-09-2011 |
|  |                  |                         | JP 2004298871 A  | 28-10-2004 |
|  |                  |                         | KR 20040086561 A | 11-10-2004 |
|  |                  |                         | MX 244730 B      | 03-04-2007 |
|  |                  |                         | TW 200420526 A   | 16-10-2004 |
|  |                  |                         | US 2004192978 A1 | 30-09-2004 |
| EP 1666145                             | A1               | 07-06-2006              | AR 052799 A1     | 04-04-2007 |
|  |                  |                         | BR P10505354 A   | 11-07-2006 |
|  |                  |                         | CA 2528264 A1    | 02-06-2006 |
|  |                  |                         | EP 1666145 A1    | 07-06-2006 |
|  |                  |                         | MX PA05012975 A  | 20-07-2006 |
|  |                  |                         | US 2006129008 A1 | 15-06-2006 |
| US 2009054708                          | A1               | 26-02-2009              | CN 101242899 A   | 13-08-2008 |
|  |                  |                         | EP 1917102 A1    | 07-05-2008 |
|  |                  |                         | JP 5256036 B2    | 07-08-2013 |
|  |                  |                         | JP 2009504711 A  | 05-02-2009 |
|  |                  |                         | US 2009054708 A1 | 26-02-2009 |
|  |                  |                         | WO 2007020268 A1 | 22-02-2007 |
| US 5292703                             | A                | 08-03-1994              | AU 4196293 A     | 03-02-1994 |
|  |                  |                         | BR 9303008 A     | 16-02-1994 |
|  |                  |                         | CA 2101388 A1    | 29-01-1994 |
|  |                  |                         | CN 1084430 A     | 30-03-1994 |
|  |                  |                         | CN 1141282 A     | 29-01-1997 |
|  |                  |                         | DE 69310831 D1   | 26-06-1997 |
|  |                  |                         | DE 69310831 T2   | 02-01-1998 |
|  |                  |                         | EP 0582165 A1    | 09-02-1994 |
|  |                  |                         | ES 2104004 T3    | 01-10-1997 |
|  |                  |                         | GR 3023509 T3    | 29-08-1997 |
|  |                  |                         | HU 214845 B      | 29-06-1998 |
|  |                  |                         | JP 3566320 B2    | 15-09-2004 |
|  |                  |                         | JP H06170230 A   | 21-06-1994 |
|  |                  |                         | NO 932706 A      | 31-01-1994 |
|  |                  |                         | US 5292703 A     | 08-03-1994 |
|  |                  |                         | US 5382726 A     | 17-01-1995 |
| WO 2006119804                          | A1               | 16-11-2006              | BR P10520135 A2  | 18-08-2009 |
|  |                  |                         | CA 2607210 A1    | 16-11-2006 |
|  |                  |                         | CN 101175567 A   | 07-05-2008 |
|  |                  |                         | EA 200702472 A1  | 30-06-2008 |
|  |                  |                         | EP 1885493 A1    | 13-02-2008 |
|  |                  |                         | JP 2008540093 A  | 20-11-2008 |
|  |                  |                         | KR 20080026094 A | 24-03-2008 |
|  |                  |                         | US 2008214879 A1 | 04-09-2008 |
|  |                  |                         | WO 2006119804 A1 | 16-11-2006 |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BB08B BC03A BC03B BC10A BC10B BC31A  
BC31B BC42B BC43B BC44B BD12B CB26 CB62 CB68 DA08 EA02Y  
EB18Y EC03Y EC06Y FA02 FB14 FB19 FB29 FB57 FC08  
4H006 AA02 AC30 BA02 BA05 BA06 BA08 BA81 BC32 BE30 EA02  
4H039 CA50 CF10