



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월23일
(11) 등록번호 10-2709295
(24) 등록일자 2024년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/46 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) B01J 35/00 (2024.01)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C01B 7/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 23/462 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0179867

(22) 출원일자 2019년12월31일
심사청구일자 2022년01월13일

(65) 공개번호 10-2021-0086140

(43) 공개일자 2021년07월08일

(56) 선행기술조사문헌
KR1020090084949 A*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자
한화솔루션 주식회사
서울특별시 중구 청계천로 86, 22층 IP팀 (장교동)

(72) 발명자
전정환
대전광역시 유성구 가정로 76 한화케미칼 중앙연구소

윤성호
대전광역시 유성구 가정로 76 한화케미칼 중앙연구소

조영진
대전광역시 유성구 가정로 76 한화케미칼 중앙연구소

(74) 대리인
유미특허법인

심사관 : 하금률

(54) 발명의 명칭 **염화수소 산화반응용 성형촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 염화수소(HCl)의 산화 반응을 통해 염소(Cl₂)를 얻기 위한 성형촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 티타니아(TiO₂)를 담지체로한 산화루테튬(RuO₂)담지 촉매에 이종(異種)물질을 첨가하고 고정층 반응기에 적용 가능하도록 성형하여 염화수소(HCl)로부터 염소(Cl₂)를 제조하기 위한 산화 반응용 성형촉매의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/10 (2013.01)
B01J 35/40 (2024.01)
B01J 37/0009 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C01B 7/04 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002292279 A
 JP2011183238 A
 JP2011183237 A
 Qiguang Dai et al, The effect of TiO₂ doping on catalytic performances of ~ of chlorobenzene, Applied Catalysis B: Environmental 142-143, 222 내지 233쪽, 2013.5.23.온라인공개*
 Josè I. Gutiérrez-Ortiz et al, Combustion of aliphatic C₂ chlorohydrocarbons over ceria-zirconia mixed oxides catalysts, Applied Catalysis A: General 269, 1-2, 147-155쪽, 2004.5.25.온라인 공개
 Amrute, Amol P. et al, Performance, structure, and mechanism of CeO₂ in HCl oxidation to Cl₂, Journal of Catalysis (2012), 286, 287-297쪽, 2011.12.26.온라인 공개
 M. Moser et al, Supported CeO₂ catalysts in technical form for sustainable chlorine production, Applied Catalysis B: Environmental 132-133, 123-131쪽, 2012.11.28.온라인 공개
 Qiguang Dai et al, Catalytic combustion of chlorobenzene over Ru-doped ceria catalysts: Mechanism study, Applied Catalysis B: Environmental, 129, 580-588쪽, 2012.10.16.온라인 공개
 CN109806864 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

이종(異種)물질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상이 용해된 용액을 담체에 담지하는 제 1담지단계;
제1담지단계 이후 1차 건조, 소성 및 냉각 후 고품분을 얻는 단계;
상기 고품분에 유기바인더, 무기바인더 및 물을 혼합하여 성형하여 성형담체를 제조하는 단계;
상기 성형담체를 2차 건조, 소성 및 냉각 후 성형체를 제조하는 단계;
루테튬 전구체가 용해된 용액을 제조하여 상기 성형체에 담지하는 제2담지단계; 및
제2담지단계 이후 3차 건조 및 소성하는 단계;를 포함하고,
상기 이종(異種)물질은 세륨을 포함하는, 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 9항에 있어서,
상기 성형담체를 제조하는 단계에서,

고형분 100 중량부에 대하여, 물 30 내지 150 중량부, 유기바인더 1 내지 15 중량부 및 무기바인더 5 내지 30 중량부를 포함하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 9항에 있어서,

상기 성형담체는 알루미늄, 티타니아 및 지르코니아에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 15

제 9항에 있어서,

상기 유기바인더는 메틸 셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스, 소듐 카르복시메틸 셀룰로스, 정제 녹말, 텍스트린, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 부티랄, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 파라핀, 왁스 에멀전 및 미결정 왁스에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 16

제 9항에 있어서,

상기 무기바인더는 알루미늄 졸(alumina sol), 실리카 졸 (silica sol), 티타니아 졸 (titania sol) 및 지르코니아 졸(zirconia sol)에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

제 9항에 있어서,

상기 1차 건조, 2차 건조, 또는 3차 건조는 각각 10℃ 내지 120℃에서 3시간 내지 12시간 동안 진행하는 것을 특징으로 하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 19

제 9항에 있어서,

상기 1차 소성, 2차 소성, 또는 3차 소성은 각각 300℃ 내지 600℃에서 2시간 내지 6시간 동안 진행하는 것을 특징으로 하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 20

제 9항에 있어서,

상기 1차 냉각, 또는 2차 냉각은 각각 1℃ 내지 35℃의 실온에서 진행하는 것을 특징으로 하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

제 9항에 있어서,

상기 염화수소 산화반응용 성형촉매는 촉매 100 중량부에 대하여, 이종(異種)물질 0.5 내지 20 중량부, 활성성분으로 산화루테튬 0.1 내지 20 중량부 및 담체 60 내지 99 중량부를 포함하는, 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 24

제 9항에 있어서,

상기 염화수소 산화반응용 성형촉매는 구형(sphere), 원기둥형(cylinder), 중공형(hollow tube), 고리형(ring) 및 트라이로브형 (trilobes)에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는, 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 25

제 9항에 있어서,

상기 염화수소 산화반응용 성형촉매는 직경이 1 내지 10 mm인, 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 26

제 9항에 있어서,

상기 염화수소 산화반응용 성형촉매는 비표면적이 5 내지 300 m²/g 인, 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 27

제 9항에 있어서,

상기 염화수소 산화반응용 성형촉매는 총 기공 부피(total pore volume)가 0.1 내지 2 ml/g 인, 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

청구항 28

제 9항에 있어서,

상기 염화수소 산화반응용 성형촉매는 압축강도(crushing strength)가 3 내지 200 N인, 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 염화수소(HCl)의 산화 반응을 통해 염소 (Cl₂)를 얻기 위한 성형촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 티타니아(TiO₂)를 담지체로한 산화루테튬(RuO₂)담지 촉매에 이종(異種)물질을 첨가하고, 고정층 반응기에 적용 가능하도록 성형하여 염화수소(HCl)로부터 염소(Cl₂)를 제조하기 위한 산화 반응용 성형촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1868년 Deacon이 개발한 염화수소의 촉매적 산화 방법에 따르면, 산소로 염화수소를 산화시켜 발열 평형 반응에서 염소를 형성한다. 염화수소는 예컨대 이소시아네이트 제조와 같은 포스겐화 반응에서 공동 생성물로서 다량 형성된다. 이소시아네이트의 제조 시 형성된 염화수소는 추후에 비닐 클로라이드 및 마지막으로 폴리염화비닐 (PVC)을 형성하도록 처리되는 1,2-디클로로에탄으로의 에틸렌의 옥시염화 반응에서 주로 사용된다. 국내의 경우

OxyChlorination 반응기에서 염화수소를 에틸렌(Ethylene)과 반응시켜 VCM(Vinyl Chloride Monomer)을 제조하는 반응 외에는 대부분의 염산 및 염화수소를 수용액 상(20% 또는 35% 염산)으로 제조하여 판매하거나 중화 처리 후 폐기하고 있다.

- [0003] 염화수소 산화반응에 사용되는 촉매로는 루테튬계 촉매, 구리계 촉매, 세륨계 촉매 등이 있으며, 루테튬계 촉매는 구리계 촉매 또는 세륨계 촉매보다 소량의 촉매와 낮은 반응 온도를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0004] 통상적으로 염화수소의 산화로 염소를 제조하는 반응은 평형반응이며, 반응 온도가 높을수록 평형적으로 불리해져서 평형전환율이 낮아진다. 따라서, 낮은 반응온도를 가지는 촉매일수록 반응에 있어서 평형적으로 유리해져서 보다 높은 염화수소의 전환율을 얻을 수 있다. 그러나, 종래의 촉매들의 대부분은 주로 고온에서 높은 활성을 보이고 있으며 더불어 고온 운전 시 수개월의 단기간에 촉매의 성능이 감소하는 현상을 나타내고 있다.
- [0005] 즉, 담지 산화 루테튬은 열 안정성이나 촉매 수명을 두가지 조건을 동시에 만족하는 것에는 어려운 일이다. 나아가, 이러한 촉매의 대부분은 반응기 형태나 운전 조건 등이 까다로워서 사용에 많은 제약이 있다. 특히, 분말 형태의 경우, 고정층 반응기에 사용하는 경우 촉매층의 전단과 후단에 차압이 발생하여 운전이 불가능한 문제가 발생하기도 한다. 따라서, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 촉매에 대한 연구는 현재 진행 중에 있다.
- [0006] 예를 들어서, 일본 공개특허 제2014-522797호는 등온 반응기에서 산화세륨 촉매를 사용하는 염소의 제조방법에 관한 것으로 산화티탄에 담지된 루테튬 및 산화세륨 촉매를 이용하여 염화수소의 기상 산화반응이 가능함이 개시되어 있다. 특히, 산화루테튬 촉매와 산화세륨 촉매를 서로 다른 층에 충전하여 사용하는 공정에 관한 것을 언급하고 있다.
- [0007] 또한, 일본 공개특허 제2014-503341호는 염화수소의 산화에 의해 염소를 제조하는 촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로 세륨, 루테튬, 구리 등의 복합 활성 성분을 이산화티탄에 담지시켜 제조된 촉매를 염화수소의 산화반응에 적용되는 것을 개시하고 있다.
- [0008] 또한, 일본 공개특허 제2010-533113호에서는 세륨 또는 루테튬 촉매를 산화티탄 등의 담체에 담지시켜 염화수소 산화반응을 적용하는 기술에 대하여 개시하고 있으며 특히, 반응기에 열 제거 수단을 생략하여 설비를 단순화시키면서 반응 효율을 향상시키는 것을 특징으로 한다.
- [0009] 마지막으로 한국 공개특허 제10-2014-0102205호에서는 티타니아 담체에 효율적으로 실리카를 담지시킬 수 있고 열 안정성 및 촉매 수명이 우수한 담지 산화루테튬의 제조방법을 개시하며, 담지 산화루테튬을 이용하여 장시간에 걸쳐 안정하게 염소를 제조하는 방법을 제공하는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 전술한 바와 같이 염화수소 산화반응에 적용되는 촉매는 다양하게 연구 개발되고 있으며 이러한 일환으로 본 발명은 열적안정성을 확보하여 고온에서도 장시간 촉매의 성능을 유지하면서 동시에 반응기의 형태, 운전 조건 등에 구애를 받지 않고 사용에 제약이 없고 취급이 용이한 염화수소 산화반응용 촉매의 개발을 제공하기 위하여 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 제 2014-522797호 (2014.09.08)
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허 제 2014-503341호 (2014.10.03)
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허 제 2010-533113 호 (2010.10.21)
- (특허문헌 0004) 한국 공개특허 제10-2014-0102205호 (2014.08.21)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 본 발명의 목적은 촉매는 반응기의 형태, 운전 조건 등에 구애를 받지 않고 사용에 제약이 없고 취급이 용이한 촉매 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 목적은 다양한 촉매 성형방법을 제공하여, 촉매 활성 및 열 안정성을 조절하여 강화하고 이를 다양한 용도에 적용 가능케 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하고, 후술하는 본 발명의 특징적인 효과를 실현하기 위한, 본 발명의 특징적인 구성은 하기와 같다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 염화수소를 산화시켜 염소를 제조하는 방법에 사용되는 촉매에 있어서, 상기 촉매는 촉매 100 중량부에 대하여, 이종(異種)물질 0.5 내지 20 중량부, 활성성분으로 산화루테튬 0.1 내지 20 중량부 및 담체 60 내지 99 중량부를 포함하는 염화수소 산화반응용 성형 촉매가 제공된다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이종(異種)물질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상이 용해된 용액을 담체에 담지하는 제 1담지단계; 제1담지단계 이후 1차 건조, 소성 및 냉각 후 고형분을 얻는 단계; 상기 고형분에 유기바인더, 무기바인더 및 물을 혼합하여 성형하여 성형담체를 제조하는 단계; 상기 성형담체를 2차 건조, 소성 및 냉각 후 성형체를 제조하는 단계; 루테튬 전구체가 용해된 용액을 제조하여 상기 성형체를 담지하는 제2담지단계; 및 제2담지단계 이후 3차 건조 및 소성하는 단계;를 포함하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법이 제공된다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 담체에 유기바인더, 무기바인더 및 물을 혼합하여 성형하여 성형담체를 제조하는 단계; 상기 성형담체를 1차 건조, 소성 및 냉각 후 성형체를 제조하는 단계; 이종(異種)물질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상과 루테튬 전구체가 용해된 용액을 상기 성형체를 담지하는 단계; 상기 담지단계 이후 2차 건조 및 소성하는 단계;를 포함하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법이 제공된다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 담체에 유기바인더, 무기바인더 및 물을 혼합하여 성형담체를 제조하는 단계; 상기 성형 단계 이후 1차 건조, 소성 및 냉각하여 성형체를 제조하는 단계; 이종(異種)물질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상의 전구체가 용해된 용액을 상기 성형체를 담지하는 제1담지단계; 상기 제1담지단계 이후 2차 건조, 소성 및 냉각하여 고형체를 얻는 단계; 루테튬 전구체가 용해된 용액을 상기 성형체를 담지하는 제2담지단계; 및 제2담지단계 이후 3차 건조 및 소성하는 단계;를 포함하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법이 제공된다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 성형촉매의 존재 하에서 염화수소 산화를 통한 염소의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 촉매는 반응기의 형태, 운전 조건 등에 구애를 받지 않아 사용에 제약이 없고 취급이 용이한 촉매 제공할 수 있다.

[0022] 본 발명에 따라 제조되는 성형촉매는 고정층 반응기에 적용함에 있어서 차압 발생이 없이 사용이 가능하며, 이에 촉매 활성을 높이고 열 안정성을 강화하여 내구성을 향상의 효과를 제공한다.

[0023] 본 발명에 따라 제조되는 성형촉매는 고정층 반응기를 통한 무수염산 산화반응이 가능하다.

[0024] 본 발명에 따르면, 다양한 촉매 성형 방법을 제공하여 다양한 용도로 활용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부

된 청구항에 의해서만 한정된다.

- [0026] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0027] 본 발명에 따르면, 염화수소를 산화시켜 염소를 제조하는 방법에 사용되는 염화수소 산화반응용 성형촉매가 제공된다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매는 촉매 100 중량부에 대하여, 이종(異種)물질 0.5 내지 20 중량부, 활성성분으로 산화루테늄 0.1 내지 20 중량부 및 담체 60 내지 99 중량부를 포함하여 제공된다. 상기 이종(異種)물질은 바람직하게 1 내지 10 중량부를 포함할 수 있고, 이 범위에서 생성물의 수율을 향상시키고, 열적 안정성을 확보할 수 있다. 활성 성분으로 산화루테늄은 바람직하게는 0.3 내지 10 중량부가 포함 될 수 있고, 0.3 중량부 범위 미만이면 촉매로서 활성이 부족할 수 있고, 10 중량부를 초과하면 비용적인 측면에서 불리하다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 이종(異種)물질은 세리아, 알루미늄 및 실리카에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하여 제공되며, 바람직하게는 세리아가 포함하여 향상된 열적 안정성을 제공할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 담체는 알루미늄, 티타니아 및 지르코니아에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하여 제공된다. 바람직하게는 티타니아가 제공될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 성형 촉매는 바람직하게는 펠릿의 형태가 제공된다. 이 경우, 펠릿은 구형(sphere), 원기둥형(cylinder), 중공형(hollow tube), 고리형(ring) 및 트라이로브형(trilobes)에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하여 제공됨으로써 분말 형태의 촉매로서 고정층 반응기에 제공되는 경우, 반응기 형태, 운전 조건 등에 많은 제약이 존재하는 단점을 해결할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 성형 촉매는 직경이 1 내지 10 mm로 제공된다. 성형체의 직경이 지나치게 크면, 촉매 충전 시 packing에 문제가 발생할 수 있고, 직경이 지나치게 작으면 촉매의 강도가 약해지는 문제가 발생할 수 있으므로 상기 범위 1 내지 10 mm로 제공되는 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 성형촉매는 비표면적이 5 내지 300 m²/g 으로 제공된다. 담체의 비표면적은 통상적으로 사용되는 BET법에 의하여 측정될 수 있고 이에 따르면 바람직하게는 5 내지 50 m²/g가 제공된다. 비표면적이 상기 범위를 초과하면 산화루테늄의 열 안정성확보에 어려움이 있을 수 있고, 상기 범위 미만이면 고분산이 어려운 바, 촉매의 활성 또한 낮아지는 문제가 있으므로 상기 범위가 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 성형촉매는 총 기공 부피(total pore volume)가 0.1 내지 2 ml/g으로 제공되고, 바람직하게는 0.2 내지 1 ml/g으로 제공된다. 상기 성형촉매는 압축강도(crushing strength)가 3 내지 200 N으로 제공되고, 바람직하게는 3 내지 150 N으로 제공된다. 이에 고효율 또는 고내구성을 제공할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 성형촉매에서 통상적으로 루테늄의 산화수는 4이고, 바람직하게는 이산화루테늄(RuO₂)이 제공되어, 염화수소를 산화시켜 염소를 제조하는 것에 이용된다. 다만 산화수 및 형태는 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 방법 1 내지 방법 3에 따른 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법이 제공된다. 이하에서는 전술한 성형촉매와 동일한 내용이 적용될 수 있고, 중복되는 범위 내에서 설명은 생략하도록 한다. 또한, 제조방법으로 그 순서는 필요에 따라 변형될 수 있으며, 이는 당업자 수준에서 자유롭게 변형 제조가 가능함을 의미한다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 방법 1에 따라, 이종(異種)물질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상이 용해된 용액을 담체에 담지하는 제 1담지단계; 제1담지단계 이후 1차 건조, 소성 및 냉각 후 고품분을 얻는 단계; 상기 고품분에 유기바인더, 무기바인더 및 물을 혼합하여 성형하여 성형담체를 제조하는 단계; 상기 성형담체를 2차 건조, 소성 및 냉각 후 성형체를 제조하는 단계; 루테늄 전구체가 용해된 용액을 제조하여 상기 성형체를 담지하는 제2담지단계; 및 제2담지단계 이후 3차 건조 및 소성하는 단계;를 포함하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법이 제공된다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 이종(異種)물질은 세륨, 알루미늄 및 실리카에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상의 전구체가 용매에 용해된 용액을 제조하여 담체에 담지하는 단계가 제공된다. 이 경우, 전구체는 예를

들어서, 세륨전구체가 착염의 형태로 존재가 가능하며, 세륨 화합물, 특히 질산세륨, 아세트산세륨 또는 염화세륨 등과 같은 금속 염들을 포함할 수 있다. 바람직하게는 질산세륨이 제공이 되며, 이에 제한되지 않는다.

- [0039] 상기 이종(異種)물질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상이 용해된 용액을 제조하는 경우, 사용되는 용매는 물, 알코올 및 니트릴에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하여 제공된다. 제공되는 물은 증류수, 이온 교환수 또는 초순수 (DIW)와 같은 고순도 물이 제공된다. 사용하는 물에 불순물을 함유하는 경우에는 불순물이 촉매에 부착하여 촉매의 활성을 저하시킬 수 있다. 알코올의 경우는 유기용매는 모노알코올일 수 있으며, C3 이상의 1차 알코올인 것이 제공된다. 바람직하게는 C3 알코올계 유기용매를 제공하며, 바람직하게는 1-프로판올을 제공하여, 용액의 높은 젖음성(wettability)과 소수성(hydrophobicity)를 활용하여 하이드록시기(-OH)가 존재하는 티타니아 담체의 외표면에만 루테튬 성분을 담지할 수 있고, 산화티탄 성형 담체 또는 분말 담체 표면에 담지되는 루테튬의 분산도를 높여 줄 수 있는 효과를 제공한다. 더불어 제공되는 용매의 양에는 제한이 있는 것은 아니지만 용매량이 지나치게 많으면 건조시간이 많이 소요되므로, 용매의 양은 당업자 수준에서 자유롭게 조절할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 담체는 알루미늄, 티타니아 및 지르코니아에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하며, 바람직하게는 티타니아 담체에 담지될 수 있다.
- [0041] 상기 담지는 함침 또는 침지를 포함하며, 이 경우 온도는 통상적으로 적용되는 0℃ 내지 100℃ 바람직하게는 0℃ 내지 50℃이며, 그 압력은 통상적으로 적용되는 0.1 내지 1 MPa, 바람직하게는 대기압이다. 담지는 공기 분위기 하나 질소, 헬륨, 아르곤, 이산화 산소와 같은 불활성 가스 분위기 하에서 수행할 수 있고 이 때 수증기를 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 불활성 가스 분위기 하에서 수행하는 것이 제공되지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0042] 티타니아 담체는 아나타제형 티타니아 또는 루틸형 티타니아, 비정질 티타니아 또는 이들의 혼합물이 사용가능하다. 또한, 티타니아 담체는 알루미늄, 지르코니아 또는 산화니오븀과 같은 산화물을 함유할 수 있다. 바람직하게는 루틸형 티타니아가 제공되며, 예를 들어 사카이사의 티타니아가 제공될 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 티타니아 담체의 비표면적은 통상적으로 사용되는 BET법에 의하여 측정될 수 있고, 비표면적은 5 내지 300 m²/g, 바람직하게는 5 내지 50 m²/g가 제공된다.
- [0043] 또한, 알루미늄 담체의 경우에는 바람직하게는 알파-알루미늄이 제공된다. 이는 낮은 BET 비표면적을 가지기 때문에 다른 불순물들의 흡수는 일어나기 어려운 점에서 바람직하다. 이 경우 비표면적은 10 내지 500 m²/g, 바람직하게는 20 내지 350 m²/g가 제공된다.
- [0044] 또한, 지르코니아 담체의 경우에는 0.05 내지 10μm 범위의 세공을 가지는 것으로 비표면적은 상기와 동일하다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1담지단계 이후 1차 건조, 소성 및 냉각 후 고품분을 얻는 단계가 제공되며, 이 경우, 건조는 10℃ 내지 120℃에서 3시간 내지 5시간 동안 진행되는 것을 특징으로 한다.
- [0046] 건조는 회전 및 교반을 하면서 건조시킬 수 있다. 건조 용기를 진동시키거나, 용기 안에 구비된 교반기를 이용하여서도 가능하며 이에 제한되지 않는다. 건조 온도의 경우 통상적으로 적용되는 실온에서 100℃ 정도가 제공되고, 압력의 경우 통상적으로 적용되는 0.1 내지 1 MPa, 바람직하게는 대기압이 제공될 수 있다.
- [0047] 또한, 소성은 300℃ 내지 600℃에서 2시간 내지 6시간 동안 진행하고 이후, 실온으로 냉각시켜서 진행된다. 소성 온도는 통상적으로 적용되는 온도가 제공되며 바람직하게는 250℃ 내지 450℃이 제공되고, 소성에 제공되는 산화성 기체로는 예를 들면 산소를 포함하는 기체를 들 수 있다. 그 산소 농도는 통상적으로 적용되는 1 내지 30 용량% 정도가 제공된다. 산소원으로 일반적으로 공기나 순수한 산소가 제공되고, 필요에 따라 불활성 가스나 수증기가 포함될 수 있다. 산화성 가스는 바람직하게 공기가 제공될 수 있고, 공기의 흐름 하의 전기로에서 약 350℃에서 소성을 약 3시간 정도 거친 후, 1℃ 내지 35℃의 실온으로 냉각한다.
- [0048] 상기 소성에 의하여 세륨은 산화세륨(세리아)으로 산화되고, 산화 세륨은 비교적 고온에서도 안정성을 확보할 수 있다. 산화 세륨 촉매를 포함한 반응의 경우 평균 온도는 250℃ 내지 600℃의 범위에서, 바람직하게는 300℃ 내지 550℃에서 열적 안정성이 제공된다. 다만, 600℃를 초과하는 경우는 염소 제조 시 염소 전환율에서 불리함이 있고, 250℃ 미만의 경우는 세륨의 촉매활성이 저하되므로 상기 범위에서 반응을 조절하여 열적 안정성을 확보하는 것이 바람직하다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고품분에 유기바인더, 무기바인더 및 물을 혼합하여 성형하여 성형담체를

제조하는 단계가 제공되며, 이 경우, 제공되는 유기바인더는 메틸 셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스, 소듐 카르복시메틸 셀룰로스, 정제 녹말, 텍스트린, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 부티랄, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 파라핀, 왁스 에멀전 및 미결정 왁스에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 유기 바인더를 포함하여 성형성 향상 효과를 제공할 수 있다.

- [0050] 또한, 무기바인더는 알루미늄 졸(alumina sol), 실리카 졸 (silica sol), 티타니아 졸 (titania sol) 및 지르코니아 졸(zirconia sol)에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 무기 바인더를 포함하여 기계적 물성 향상 효과를 제공할 수 있다.
- [0051] 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 성형담체를 제조하는 단계에서, 고형분 100 중량부에 대하여, 물 30 내지 150 중량부, 유기바인더 1 내지 15 중량부 및 무기바인더 5 내지 30 중량부를 포함하여 제조된다. 상기 범위를 포함하여 담체를 성형함으로써, 기계적 물성 향상 효과를 제공할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 성형담체를 2차 건조, 소성 및 냉각 후 성형체를 제조하는 단계가 제공된다. 이 경우, 건조, 소성 및 냉각의 경우는 전술한 바와 동일하다.
- [0053] 발명의 일 실시예에 따르면, 루테늄 전구체가 용해된 용액을 제조하여 상기 성형체를 담지하는 제2담지단계가 제공된다. 상기 루테늄전구체는 착염의 형태로 존재가 가능하며, 할로겐화물, 할로게노산염, 옥소산염, 옥시할로겐화물, 염화물 등과 같은 금속 염들을 포함할 수 있다. 예를 들어서, $RuCl_3$ 및 $RuBr_3$, K_3RuCl_6 , K_2RuCl_6 , K_2RuO_4 , Na_2RuO_4 , Ru_2OCl_4 , Ru_2OCl_5 , Ru_2OCl_6 , 등을 포함할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0054] 본 발명의 실시예에 따르면, 루테늄전구체는 바람직하게 할로겐화물이 제공되고, 가장 바람직하게는 염화물을 포함하는 염화루테늄이 제공된다. 루테늄 화합물로 경우에 따라 루테늄 화합물의 수화물이 제공될 수 있으며, 상기 루테늄 화합물에서 선택되는 2종 이상이 제공될 수 있다.
- [0055] 염화 루테늄은 분말형태로 이용하여 용매 중에 혼합될 수 있고, 용매에는 고체 담체가 현탁되어 침전체를 형성하여 고체 담체에 침적될 수 있다. 상기의 담지는 함침 또는 침지를 포함하며, 이 경우 온도는 통상적으로 적용되는 0℃ 내지 100℃ 바람직하게는 0℃ 내지 50℃ 이며 그 압력은 바람직하게는 대기압이 제공될 수 있다. 담지는 공기 분위기 하나 질소, 헬륨, 아르곤, 이산화 산소와 같은 불활성 가스 분위기 하에서 수행할 수 있고 이때 수증기를 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 불활성 가스 분위기 하에서 수행하는 것이 제공되지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0056] 본 발명의 실시예에 따르면, 제2담지단계 이후 3차 건조 및 소성하는 단계를 거쳐 최종적으로 성형 촉매를 수득할 수 있다. 이 경우, 건조 및 소성의 경우도 전술한 바와 동일하다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 방법 2에 따라, 담체에 유기바인더, 무기바인더 및 물을 혼합하여 성형하여 성형담체를 제조하는 단계; 상기 성형담체를 1차 건조, 소성 및 냉각 후 성형체를 제조하는 단계; 이종(異種)물질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상과 루테늄 전구체가 용해된 용액을 상기 성형체를 담지하는 단계; 및 상기 담지단계 이후 2차 건조 및 소성하는 단계;를 포함하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법이 제공된다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 방법 3에 따라, 담체에 유기바인더, 무기바인더 및 물을 혼합하여 성형담체를 제조하는 단계; 상기 성형 단계 이후 1차 건조, 소성 및 냉각하여 성형체를 제조하는 단계; 이종(異種)물질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상의 전구체가 용해된 용액을 상기 성형체를 담지하는 제1담지단계; 상기 제1담지단계 이후 2차 건조, 소성 및 냉각하여 고형체를 얻는 단계; 루테늄 전구체가 용해된 용액을 상기 성형체를 담지하는 제2담지단계; 및 제2담지단계 이후 3차 건조 및 소성하는 단계;를 포함하는 염화수소 산화반응용 성형촉매의 제조방법이 제공된다.
- [0059] 상기 방법 2 및 방법 3과 비교하여 전술한 방법 1의 경우, 이종(異種)물질을 선첨가하여 성형담체를 제조하고 루테늄 전구체를 후첨가하여 담지하는 것을 특징으로 하는 반면 방법 2 및 방법 3의 경우, 성형담체를 선제조하고 이종(異種)물질과 루테늄 전구체를 후첨가하는 것을 특징으로 한다. 방법 2의 경우, 이종(異種)물질과 루테늄 전구체를 동시에 투입하며, 방법 3의 경우, 이종(異種)물질을 선첨가한 후 루테늄 전구체를 후첨가하는 점에서 차이가 있다. 그 외, 담체, 유기바인더, 무기바인더 및 건조, 소성 및 냉각 등에 관한 제조방법은 동일하게 적용하게 될 수 있음은 물론이다.
- [0060] 다만, 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 방법 2 및 방법 3에서는 촉매의 성형이 선제조된다는 점에서, 담체 100 중량부에 대하여, 물 30 내지 150 중량부, 유기바인더 1 내지 15 중량부 및 무기바인더 5 내지 30 중량부를 포

함하여 제조될 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 성형촉매는 고정층 반응기에 적용 가능하도록 성형하는 것을 특징으로 한다. 성형된 촉매는 반응기의 형태, 운전 조건 등에 구애를 받지 않고 사용에 제약이 없어 취급이 용이함을 제공할 수 있다. 특히, 고정층 반응기에 적용함에 있어서 차압 발생이 없어 사용이 가능하며, 촉매활성을 높이고 열적안정성을 강화하여 향상된 내구성을 제공할 수 있다. 이에 대한 결과는 후술할 실시예의 결과값에서 확인이 가능하다.

[0062] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 성형촉매의 존재 하에서 염화수소 산화를 통한 염소의 제조방법이 제공된다. 반응의 방식은 고정상 방식 또는 유동상 방식, 기상 반응 등이 제공되며, 바람직하게는 기상 반응이 제공된다. 이 산화 반응은 평형 반응이며 너무 고온에서 수행하면 평형 전환율이 내리기 때문에, 비교적 저온에서 수행하는 것이 바람직하고 반응 온도는 통상 100℃ 내지 500℃ 바람직하게는 200℃ 내지 450℃ 이며, 가장 바람직하게는 250℃이 제공된다. 또한, 반응 압력은 통상 0.1 내지 5 MPa 정도이다. 산소원으로서는 공기를 사용하여도 좋고 순수한 산소를 사용하여도 좋다. 염화수소에 대한 산소의 이론적인 몰량은 1/4 몰이지만 통상적으로는 0.1 내지 10배의 산소가 제공된다. 또한 염화수소의 공급 속도는 촉매 1 L 당 가스 공급 속도(L/h; 0℃ 1 기압 환산), 즉 GHSV로 나타내고, 통상 10 내지 20000 h⁻¹ 정도이다. 다만, 이때 투입되는 촉매의 양은 주로 온도, 촉매의 양 및 제조되는 염소생성물의 양에 따라 약간은 변형은 가능하다.

[0063] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0064] **실시예 1**

[0065] 질산세륨 수화물(Kanto 社) 2.6g을 DIW 6.0g에 용해한 전구체 용액을 티타니아 분말(SAKAI 社) 20.0g에 함침시킨 후 100℃ 오븐에서 4시간 건조하였다. 건조된 분말을 350℃ 전기로에서 3시간 소성하여 세리아 함유량이 5.0% 인 TiO₂-5.0 CeO₂ 분말 담체를 획득하였다. TiO₂-5.0 CeO₂ 분말 20g, 셀룰로오스계 유기바인더(YUKEN 社) 0.4g, TiO₂ 졸(SAKAI 社) 2.5g, DIW 9.0g을 골고루 혼합하여 만든 반죽을 피스톤압출기에 넣고 압출한 성형담체를 100℃ 오븐에서 4시간 건조하였다. 건조된 성형담체를 2~3mm 간격으로 자른 후 600℃ 전기로에서 3시간 소성하여 TiO₂-5.0 CeO₂ 펠릿 담체를 완성하였다. 염화루테늄 수화물(KOJIMA) 0.8g을 DIW 6.0g에 용해한 전구체 용액을 TiO₂-5.0 CeO₂ 펠릿 담체 20g에 함침시킨 후 100℃ 오븐에서 4시간 건조하였다. 최종적으로, 건조된 펠릿을 350℃ 전기로에서 3시간 소성하여 루테늄산화물 함유량이 2.0%, 세리아 함유량이 5.0%인 RuO₂-CeO₂/TiO₂ 펠릿 촉매를 획득하였다.

[0066] **실시예 2**

[0067] 티타니아 분말(SAKAI 社) 20g, 셀룰로오스계 유기바인더(YUKEN 社) 0.4g, TiO₂ 졸(SAKAI 社) 2.5g, DIW 9.0g을 골고루 혼합하여 만든 반죽을 피스톤압출기에 넣고 압출한 성형담체를 100℃ 오븐에서 4시간 건조하였다. 건조된 성형담체를 2~3mm 간격으로 자른 후 600℃ 전기로에서 3시간 소성하여 TiO₂ 펠릿 담체를 완성하였다. 질산세륨 수화물(Kanto 社) 2.6g과 염화루테늄 수화물(KOJIMA) 0.8g을 DIW 6.0g에 동시에 용해한 전구체 용액을 TiO₂ 펠릿 담체에 함침 시킨 후 100℃ 오븐에서 4시간 건조하였다. 건조된 펠릿을 350℃ 전기로에서 3시간 소성하여 루테늄산화물 함유량이 2.0%, 세리아 함유량이 5.0%인 RuO₂-CeO₂/TiO₂ 펠릿 촉매를 획득하였다.

[0068] **실시예 3**

[0069] 티타니아 분말(SAKAI 社) 20g, 셀룰로오스계 유기바인더(YUKEN 社) 0.4g, TiO₂ 졸(SAKAI 社) 2.5g, DIW 9.0g을 골고루 혼합하여 만든 반죽을 피스톤압출기에 넣고 압출한 성형담체를 100℃ 오븐에서 4시간 건조하였다. 건조된 성형담체를 2~3mm 간격으로 자른 후 600℃ 전기로에서 3시간 소성하여 TiO₂ 펠릿 담체를 완성하였다. 질산세륨 수화물(Kanto 社) 2.6g이 용해한 전구체 용액을 TiO₂ 펠릿 담체에 함침 시킨 후 100℃ 오븐에서 4시간 건조하였다. 건조된 펠릿을 350℃ 전기로에서 3시간 소성하여 세리아 함유량이 5.0%인 CeO₂/TiO₂ 펠릿을 획득하였다. 이렇게 획득한 CeO₂/TiO₂ 펠릿을 염화루테늄 수화물(KOJIMA) 0.8g이 DIW 6.0g에 용해된 전구체 용액에 함침 시

킨 후 100℃ 오븐에서 4시간 건조하였다. 건조된 펠릿을 350℃ 전기로에서 3시간 소성하여 루테튬산화물 함유량이 2.0%, 세리아 함유량이 5.0%인 RuO₂-CeO₂/TiO₂ 펠릿 촉매를 수득하였다.

[0070] **비교예 1**

[0071] 질산 세륨 수화물(Kanto 社) 0.5g을 DIW 5.0g에 용해해 제조한 용액을 티타니아 분말 (사카이 社) 10.0g에 함침 시킨 후, 100℃ 공기 중에서 4시간 동안 건조시켰다. 건조된 고체를 공기 흐름 하의 전기로에서 350℃ 소성 (calcination)을 3시간 거친 후, 서서히 실온까지 냉각시켰다. 이렇게 얻어진 고형분을 질산용액에 녹아있는 루테튬나이트로실나이트레이트 (Alfa-Aesar 社) 1.08g을 DIW 320.0g에 용해해 제조한 용액에 넣고 상온에서 5시간 동안 교반한 후 회전증발농축기를 이용하여 건조시켰다. 건조된 고체를 공기 흐름 하의 전기로에서 350℃ 소성 (calcination)을 3시간 거친 후, 서서히 실온까지 냉각시켜 최종적으로 산화루테튬 함유량이 2.0%, 세리아 함유량이 5.0% 인 RuO₂-CeO₂/TiO₂ 분말 촉매를 수득하였다. 촉매 활성 평가를 위한 실험에 1과 열적 안정성 평가를 위한 실험에 2를 하기와 같은 조건으로 실시하였다.

[0072] **비교예 2**

[0073] 티타니아 분말(SAKAI 社) 20g, 셀룰로오스계 유기바인더(YUKEN 社) 0.4g, TiO₂ 졸(SAKAI 社) 2.5g, DIW 9.0g을 골고루 혼합하여 만든 반죽을 피스톤압출기에 넣고 압출한 성형담체를 100℃ 오븐에서 4시간 건조하였다. 건조된 성형담체를 2~3mm 간격으로 자른 후 600℃ 전기로에서 3시간 소성하여 TiO₂ 펠릿 담체를 완성하였다. 염화루테튬 수화물(KOJIMA) 0.8g을 DIW 6.0g에 용해한 전구체 용액을 TiO₂ 펠릿 담체에 함침 시킨 후 100℃ 오븐에서 4시간 건조하였다. 건조된 펠릿을 350℃ 전기로에서 3시간 소성하여 루테튬 산화물 함유량이 2.0%인 RuO₂/TiO₂ 펠릿 촉매를 수득하였다.

[0074] **실험예 1 - 촉매의 활성 평가**

[0075] 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매 1.35g 을 니켈 반응관(외경 1 inch 튜브)에 충전하였다. 상기 반응관에, 촉매층을 300℃의 온도로 가열하고 상압하에 염화수소 및 산소 기체를 각각 100 mL/min 의 속도로 공급하여 반응을 실행하였다. 반응 개시 2 시간 후의 시점에서, 반응관 출구의 기체를 15% 요오드화칼륨 수용액에 유통시킴으로써 샘플링을 10분간 실행하였다. 이어서 요오드 적정법으로 염소의 생성량을 측정하여 하기 수식에 의해 염화수소의 전환율을 계산하였다. 이에 대한 결과는 [표 1]에 나타내었다.

[0076] [수학식 1]

$$\text{공시 수득량 (STY)} = \frac{\text{염소 가스 생성량 (gCl}_2\text{)}}{\text{촉매량 (g}_{\text{cat}}\text{)} \times \text{반응시간 (hr)}}$$

[0077]

[0078] **실험예 2 - 열적 안정성 평가**

[0079] 실험예 1의 조건으로 24시간 반응을 실행한 후 염소생성량을 측정하여 염화수소 전환율 A 계산하였다. 이후 촉매층을 380℃의 온도로 가열하고 동일한 유량조건 하에 24시간 동안 반응을 실행하고 다시 촉매층의 온도를 300℃로 낮춘 후 동일한 유량조건하에서 2시간 반응 후 염소생성량을 측정하여 염화수소 전환율 B를 계산하였다. 전환율 A와 전환율 B의 비를 이용하여 하기 수식과 같이 열화도를 계산하여 촉매의 열적 안정성을 비교하였다. 결과를 [표 2]에 나타내었다.

[0080] [수학식 2]

$$\text{열화도 (\%)} = 100 - \left(\frac{\text{전환율 B}}{\text{전환율 A}} \times 100 \right)$$

[0081]

[0082] **실험예 3- 성형촉매의 물성 평가**

[0083] 실시예 및 비교예의 촉매 BET 비표면적, total pore volume, 압축강도 측정 결과를 [표 3]에 나타내었다. 비표면적의 경우, BET(Brunauer Emmett Teller) 측정법에 따르고, total pore volume의 경우, 수은 압입법에 따라

측정하였다. 또한, 압축강도는 다음과 같이 측정하였다.

[0084]

성형축매의 기계적 강도를 평가하기 위하여 Chatillon 포스게이지 DFE2-025 (100N x 0.1)를 이용하여 세로방향의 압축강도를 측정하였다. 사포를 이용하여 샘플의 상단부와 하단부를 평평하게 갈아준 후 측정용 스탠드에 해당 성형축매를 수직방향으로 위치시켰다. 포스게이지를 5 mm/sec의 하강속도로 성형축매와 접촉 시켜 성형축매가 파괴되는 순간의 압축강도를 측정하였다. 각 성형축매 당 15개 샘플의 압축강도를 측정 후 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값들의 평균치를 기록하였다.

표 1

구분	비교예1	비교예2	실시예1	실시예2	실시예3
축매정보	2%RuO ₂ - 5%CeO ₂ /TiO ₂ 분말 축매	2%RuO ₂ /TiO ₂ 펠릿 축매	2%RuO ₂ - 5%CeO ₂ /TiO ₂ 펠릿 축매	2%RuO ₂ - 5%CeO ₂ /TiO ₂ 펠릿 축매	2%RuO ₂ - 5%CeO ₂ /TiO ₂ 펠릿 축매
전환율	29%	21%	37%	7%	11%
반응중 차입발생	0	X	X	X	X

[0085]

표 2

구분	비교예1	비교예2	실시예1	실시예2	실시예3
축매정보	2%RuO ₂ - 5%CeO ₂ /TiO ₂ 분말 축매	2%RuO ₂ /TiO ₂ 펠릿 축매	2%RuO ₂ - 5%CeO ₂ /TiO ₂ 펠릿 축매	2%RuO ₂ - 5%CeO ₂ /TiO ₂ 펠릿 축매	2%RuO ₂ - 5%CeO ₂ /TiO ₂ 펠릿 축매
열화도	7%	47%	21%	23%	12%

[0086]

표 3

구분	비교예1	비교예2	실시예1	실시예2	실시예3
축매정보	2%RuO ₂ - 5%CeO ₂ /TiO ₂ 분말 축매	2%RuO ₂ /TiO ₂ 펠릿 축매	2%RuO ₂ - 5%CeO ₂ /TiO ₂ 펠릿 축매	2%RuO ₂ - 5%CeO ₂ /TiO ₂ 펠릿 축매	2%RuO ₂ - 5%CeO ₂ /TiO ₂ 펠릿 축매
BET 비표면적	29 m ² /g	32 m ² /g	31 m ² /g	30 m ² /g	29 m ² /g
total pore volume	0.2602 ml/g	0.4201	0.4043 ml/g	0.4098 ml/g	0.4076 ml/g
압축강도	-	43.8 N	5.2 N	34.8 N	45.6 N

[0087]

- [0088] 표 1의 결과에 비추어, 비교예 1에 따른 분말촉매의 경우 차압이 발생하여 고정층 반응기에 적용이 힘든 반면 실시예 1에 따른 성형촉매의 경우 차압 발생이 없고 촉매 활성화(전환율)도 비교예의 분말 촉매 보다 높은 것을 확인할 수 있다.
- [0089] 표 2의 결과에 비추어, 산화제를 첨가한 성형촉매인 실시예의 경우, 루테튬계 성형촉매인 비교예 2에 비하여 비교적 높은 열적 안정성을 제공할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0090] 즉, 본 발명의 따른 실시예 1 내지 3에 따른 활성물질, 담체 및 성형 방법에 따라 촉매를 제조하는 경우, 촉매 활성화와 열 안정성 조절 가능함을 확인할 수 있다.
- [0091] 또한, 표 3의 결과에 비추어, 본 발명에 따른 성형촉매의 경우, 성형촉매는 비표면적이 5 내지 300 m²/g, 총 기공부피 (total pore volume)이 0.1 내지 2 ml/g, 압축강도 (crushing strength)가 3 내지 200 N으로 제공할 수 있음을 확인할 수 있다. 바람직하게는 성형촉매는 비표면적이 5 내지 50 m²/g, 총 기공부피 (total pore volume)이 0.2 내지 1 ml/g, 압축강도 (crushing strength)가 3 내지 150 N으로 제공할 수 있다.
- [0092] 따라서, 본 발명에 따른 촉매는 본 발명에 따른 촉매는 반응기의 형태, 운전 조건 등에 구애를 받지 않고 사용에 제약이 없고, 취급이 용이한 촉매 제공할 수 있다. 특히, 성형촉매는 고정층 반응기에 적용함에 있어서 차압 발생이 없어 사용이 가능하며, 촉매 활성을 높이고 열 안정성을 강화하여 내구성을 향상의 효과가 있다. 따라서, 고정층 반응기를 통한 무수염산 산화반응이 가능하게 되었다.
- [0093] 나아가, 본 발명에 따른 다양한 촉매 성형 방법을 적용하여 촉매 활성화 및 열적 안정성을 조절할 수 있고, 이에 높은 활성 및 높은 내구성을 가지는 촉매를 제공하여 다양한 용도로 활용할 수 있다.
- [0094] 이상에서 본 발명이 구체적인 구성요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명이 상기 실시예들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형을 꾀할 수 있다.
- [0095] 따라서, 본 발명의 사상은 상기 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하게 또는 등가적으로 변형된 모든 것들은 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.