



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101722019 A

(43) 申请公布日 2010.06.09

(21) 申请号 200910209798.X

(22) 申请日 2009.10.16

(30) 优先权数据

102008052012.8 2008.10.17 DE

(71) 申请人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 A·沃尔夫 L·姆莱齐克

O·F·-K·施卢特 S·舒伯特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘锴 林森

(51) Int. Cl.

B01J 27/13(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

C01B 7/04(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

用于气相氧化制备氯的催化剂和方法

(57) 摘要

一种用于气相氧化制备氯的催化剂和方法。催化剂组合物,其包含载体材料和催化活性材料,其中所述载体材料包含氟化镁,并且其中所述催化活性材料包含钨化合物;以及通过氯化氢用氧气催化气相氧化制备氯的方法,其中催化剂包含氟化镁和至少一种钨化合物。

1. 一种催化剂组合物,其包含载体材料和催化活性材料,其中所述载体材料包含氟化镁,并且其中所述催化活性材料包含含钌化合物。
2. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述含钌化合物包含含卤素的钌化合物、含氧的钌化合物、或其混合物。
3. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述含钌化合物包含含卤素的钌化合物,该含卤素的钌化合物选自氯-钌化合物、溴-钌化合物和碘-钌化合物及其混合物。
4. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述含钌化合物包含含氯钌化合物。
5. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述含钌化合物选自氯化钌、氯化钌及其混合物。
6. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述含钌化合物包含氯化钌。
7. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述含钌化合物对应于通式 RuCl_xO_y , 其中 x 表示 0.8-1.5 的数, y 表示 0.7-1.6 的数。
8. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述该催化剂组合物通过包括如下的方法制备:提供氟化镁;将催化活性材料在溶剂中的溶液或悬浮液施用到氟化镁上;和除去至少部分溶剂。
9. 根据权利要求8的催化剂组合物,其中所述含钌化合物包含含卤素的钌化合物、含氧的钌化合物或其组合。
10. 根据权利要求8的催化剂组合物,其中所述含钌化合物包含 RuCl_3 。
11. 根据权利要求8的催化剂组合物,其中所述除去至少部分溶剂包括在至少 80°C 下干燥。
12. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述催化剂通过包括如下的方法制备:提供氟化镁;使氟化镁负载有催化活性材料;和在至少 200°C 的温度下煅烧经负载的氟化镁。
13. 根据权利要求12的催化剂组合物,其中所述催化活性材料包含含卤素的钌化合物。
14. 根据权利要求13的催化剂组合物,其中所述煅烧在至少 240°C 的温度于含氧气氛中进行。
15. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中基于催化剂组合物计,存在的钌的量为 0.5-5 重量%。
16. 根据权利要求1的催化剂组合物,其中所述至少部分氟化镁以金红石形式存在。
17. 一种方法,包括:提供含有氯化氢和氧气的气相;和在固体催化剂存在下用氧气氧化氯化氢以形成氯;其中所述固体催化剂包含根据权利要求1的催化剂组合物。
18. 根据权利要求17的方法,其中所述用氧气氧化氯化氢在 $180-500^\circ\text{C}$ 的温度下进行。
19. 根据权利要求17的方法,其中所述用氧气氧化氯化氢在 1-25bar 的压力下进行。
20. 根据权利要求17的方法,其中所述用氧气氧化氯化氢绝热地进行。
21. 一种方法,包括:提供包含氯化氢和氧气的气相;和在固体催化剂存在下用氧气氧化氯化氢以形成氯,其中所述固体催化剂包含含有氟化镁的催化剂载体材料。

用于气相氧化制备氯的催化剂和方法

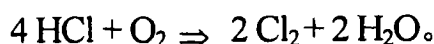
技术领域

[0001] 本发明总体上涉及通过氯化氢用氧气进行催化气相氧化而制备氯气的方法、催化剂组合物及其应用,其中所述催化剂含有氟化镁和至少一种含卤素的和/或含氧的钌化合物。

背景技术

[0002] Deacon 在 1868 年开发的以放热平衡反应用氧催化氯化氢氧化化的方法是工业氯化学的开端:

[0003]



[0004] 然而,氯碱电解很大程度地迫使 Deacon 方法退出。几乎所有的氯生产是通过氯化钠水溶液的电解来完成 [Ullmann Encyclopedia of industrial chemistry, seventh release, 2006]。然而,由于全球对氯的需求比对氢氧化钠溶液的需求增长得更快,最近时间中 Deacon 方法的吸引力再次得到提高。这种发展非常有利于通过氧化氯化氢来制备氯的方法,该方法摆脱了氢氧化钠溶液的产生。此外,例如在光气化反应中,如在异氰酸酯制备中,大量获得作为联产物的氯化氢。

[0005] 氯化氢氧化至氯是平衡反应。随着温度的提高,平衡位置偏移所需的最终产物。因此有利于以最大活性使用催化剂,其允许反应在低温下进行。

[0006] 作为目前技术状态,将钌基催化剂用于 HCl 氧化。DE 1 567 788 早在 1965 年首次描述了用于氯化氢氧化化的具有钌催化活性组分的催化剂,在该文献中由 RuCl_3 起始,例如负载在二氧化硅和氧化铝上。此外,DE-A 197 48 299, DE-A 19734 412 和 EP 0 936 184 A2 中描述了具有氧化钌活性材料或者混合的氧化钌和作为载体材料的各种氧化物如二氧化钛、二氧化锆等的 Ru 基催化剂。此外,文献 WO 2007/134772 A1 和 WO 2007/134721A1 公开了含有二氧化锡的钌基催化剂体系。氧化载体具有的弊端在于它们可与反应中存在的氯化氢反应形成不稳定的金属氯化物。因此这样催化剂的活性和机械稳定性均可能受到不利影响。

[0007] WO 2007/134722 A1 中公开了另外的高活性 Ru 基催化剂体系。在该申请中,将催化活性 Ru 组分施加到碳载体上,特别是碳纳米管上。该体系的弊端在于在相对高的反应温度下载体与氯化氢氧化所需的氧之间的可能的反应。

[0008] 发展至今的具有氧化载体或碳基载体的 Ru 催化剂在通常反应条件下具有不足够的稳定性。因此,不基于氧化载体的或碳基载体并且同时具有高的活性和稳定性的 Ru 基催化剂体系将是有利的。

发明内容

[0009] 本发明总体上涉及通过氯化氢用氧气进行催化气相而氧化制备氯气的方法、催化剂组合物及其应用,其中所述催化剂含有氟化镁和至少一种含卤素的和/或含氧的钌化合物。

物。

[0010] 本发明的多个具体实施方式提供了催化体系,其不基于氧化的或含碳的载体材料,并且实现了在低温下且高活性的氯化氢氧化。这些优点可通过使用如本发明所体现的催化活性组分和载体材料的创造性和特定性结合来实现。

[0011] 惊奇的发现将含钌化合物控制负载在氟化镁上提供了新型的高活性催化剂,该催化剂在氯化氢氧化反应中尤其是在 $\leq 400^{\circ}\text{C}$ 温度下仍旧具有高催化活性,这可能归因于催化活性组分和载体之间特定的不可预见的相互作用。

[0012] 本发明提供了包含至少氟化镁作为载体材料和至少一种含钌化合物作为催化活性材料的催化剂组合物。

[0013] 本发明的一个具体实施方式包括含有载体材料和催化活性组分的催化剂组合物,其中载体材料包含氟化镁,且其中催化剂活性组分包含含钌化合物。

[0014] 本发明还进一步提供了通过氯化氢用氧气进行催化气相氧化而制备氯的方法,其中催化剂至少包含氟化镁和钌化合物。

[0015] 本发明的另一个实施方式包括含有如下的方法:提供包括氯化氢和氧气的气相;和在固体催化剂的存在下,用氧气来氧化氯化氢形成氯气,其中固体催化剂包含本发明的催化剂组合物。

[0016] 本发明的再一具体实施方式包括含有如下的方法:提供包括氯化氢和氧气的气相;和在固体催化剂的存在下,用氧气来氧化氯化氢形成氯气,其中固体催化剂包含含有氟化镁的催化剂载体材料。

[0017] 在多个特别优选的实施方式中,用作催化活性组分的载体的氟化镁包含金红石结构的氟化镁。

[0018] 发明详述

[0019] 如本文中所使用的,单数措辞“a”和“the”同义并且与“一个或更多”和“至少一个”互换使用,除非语言和/或上下文清楚地另有指明。因此,例如,参考本文或所附权利要求书中的“含钌化合物”可指单一的含钌化合物或多于一种含钌化合物。另外,除非另外具体指明,所有的数值范围都理解为用“大约”加以修饰。

[0020] 根据本发明,所用的催化活性组分是至少一种含钌化合物。其尤其是卤化钌、氢氧化钌、氧化钌、氧卤化钌和/或金属形式的钌。

[0021] 优选给出的是其中钌化合物为含卤素的和/或含氧的钌化合物的催化剂组合物。

[0022] 所用的催化活性组分优选是含卤素的钌化合物。例如,这是其中卤素通过离子键至极化共价键连到钌原子的化合物。

[0023] 优选的含卤素的钌化合物中的卤素优选选自氯、溴、碘。特别优选氯。

[0024] 含卤素的钌化合物包括只由卤素和钌构成的那些。然而,优选同时含氧和卤素尤其是氯或氯化物的那些。特别优选的催化剂组合物中催化活性钌化合物选自:氯化钌、氯氧化钌以及氯化钌和氧化钌的混合物,尤其是氯氧化钌化合物。

[0025] 特别优选使用至少一种氯氧化钌化合物作为催化活性物质。本发明上下文中的氯氧化钌化合物是存在通过离子键至极化共价键同时键合到钌的氧和氯的化合物。这样该化合物具有通式 RuO_xCl_y 。优选地,该类物质中不同的氯氧化钌化合物可在催化剂中与另一种同时存在。所定义的特别优选的氯氧化钌化合物的例子还尤其包括下述组合物: Ru_2Cl_4 ,

RuOCl_2 , Ru_2OCl_5 和 Ru_2OCl_6 。

[0026] 在特别优选的方法中,含卤素的钌化合物是对应于通式 RuCl_xO_y 的混合化合物,其中 x 为 0.8-1.5, y 为 0.7-1.6。

[0027] 本发明上下文中的催化活性氯化钌化合物优选通过如下方法获得,该方法包括:首先将至少一种含卤素的钌化合物的水溶液或悬浮液施用到氟化镁上,然后除去溶剂。

[0028] 其它可想到的方法包括在将钌化合物施加到载体之前或之后,将非氯化的钌化合物例如氢氧化钌氯化。

[0029] 优选的方法包括将 RuCl_3 的水溶液施用到氟化镁上。

[0030] 钌化合物的施用后通常接着是干燥步骤,该步骤在氧或空气的存在下适当地实施,以便至少部分地能够转化为优选的氯化钌化合物。为了防止优选的氯化钌化合物转变成氧化钌,干燥步骤应优选在低于 280°C 的温度下、尤其至少 80°C 、更优选是至少 100°C 下进行。

[0031] 优选方法的特征在于通过煅烧负载有含卤素的钌化合物的氟化镁载体来获得催化剂,在至少 200°C 、优选至少 240°C 、更优选从至少 250 到 500°C 温度下,尤其是含在含氧气氛中,更优选在空气条件下,进行所述煅烧。

[0032] 在特别优选的方法中,尤其是在煅烧后,来自催化活性钌化合物的钌的比例是 0.5-5 重量%,优选 1.0-4 重量%,更优选 1.5-3 重量%。

[0033] 当本发明施用作为催化活性物质的不含有任何氧的卤-钌化合物时,还可能在较高温度下无氧干燥。

[0034] 优选由如下方法得到催化剂,该方法包括:将至少一种含卤素的钌化合物的水溶液或悬浮液施用到氟化镁上,随后在低于 280°C 温度下干燥,然后在氯化氢的气相氧化条件下进行活化,此过程中发生到氯化钌的实质性转化。在氧存在下干燥时间越长,生成的氯化氧化物越多。

[0035] 在特别优选的变化形式中,将含氧钌化合物施加到载体上。这是种其中氧通过离子键到极化共价键键合到钌原子上的化合物。该化合物用如下制备:将至少一种含卤素的钌化合物的水溶液或悬浮液施加到氟化镁上,随后通过碱性化合物进行沉淀得到氢氧化钌,和任选地将沉淀产物进行煅烧。

[0036] 沉淀可在碱性条件下进行,直接形成含氧钌化合物。还可在还原条件下实施,首先形成金属钌,然后在加入氧进行煅烧从而形成含氧钌化合物。

[0037] 优选的方法包括通过浸渍等将 RuCl_3 的水溶液施用到氟化镁上。

[0038] 含卤素的钌化合物的施用接着通常是沉淀步骤和干燥或煅烧步骤,其适宜地在至多 650°C 的温度下在氧或空气存在下实施。

[0039] 通常,催化活性组份即含氧钌化合物的负载量是基于催化剂总重(催化剂组分和载体)计为 0.1-80 重量%,优选 1-50 重量%的范围,更优选 1-20 重量%。

[0040] 更优选地,催化组分通过载体用液态或胶体形式的起始化合物溶液中存在的合适起始化合物潮湿含浸(moist and wet impregnation),沉淀和共沉淀法,和离子交换法及气相沉积法(CVD, PVD),来施加到载体上。

[0041] 氟化镁载体的预处理特别可通过在含氧气体、尤其空气存在下例如于 $250-1500^\circ\text{C}$ 、但非常优选 $300-1200^\circ\text{C}$ 下煅烧来进行。

[0042] 催化剂可在标准压力下或优选在减压下,优选在 40-200℃进行干燥。干燥时间优选为 10 分钟至 6 小时。

[0043] 催化剂可在氧或保护性气体下在 250-500℃下煅烧。煅烧时间优选为 30 分钟至 24 小时。

[0044] 本发明的用于氯化氢氧化的催化剂显著的是低温下高活性。

[0045] 优选地,如上文所已描述的,将新型催化剂组合物用于称作 Deacon 方法的催化方法中。在该方法中,以放热平衡反应用氧将氯化氢氧化至氯,其形成水蒸气。反应温度通常为 180-500℃,更优选 200-400℃,尤其优选 220-350℃;通常的反应压力是 1-25bar,优选 1.2-20bar 更优选 1.5-17bar,最优选 2-15bar。因为该反应是平衡反应,适宜在催化剂仍具有足够活性的最低温下进行。还适宜使用超化学计量的量的氧。例如,通常使用 2-4 倍过量的氧。因为不存在任何选择性损失的风险,经济上有利的是在相对高的压力下和相应地在相比于标准压力较长的停留时间下工作。

[0046] 除了钌化合物,合适的催化剂还含有其它金属或贵金属例如金、钯、铂、钌、铑、银、铜、铬或铈的化合物。

[0047] 优选地,可在 180-500℃、优选 200-400℃、更优选 220-350℃的反应器温度下和在 1-25bar (1000-25000hPa),优选 1.2-20bar,更优选 1.5-17bar 和特别优选 2.0-15bar 的压力下,优选绝热或等温或实际上等温地,分批地但优选连续地,按流化床或固定床方法,优选按固定床方法,更优选在非均相催化剂上方的管束反应器中,进行催化氯化氢氧化。

[0048] 通常的反应装置是其中在固定床或流化床反应器进行催化氯化氢氧化。催化氯化氢氧化还优选分多个步骤进行。

[0049] 在绝热、等温或实际上等温的方法体系 (regime) 中,但优选在绝热方法中,还有可能使用多个、尤其是 2-10 个、优选 2-6 个以中间冷却串联的反应器。氯化氢可与第一反应器的上游的氧一起完全加入,或者分布在不同的反应器中。这种串联的个体反应器还可合并在一个装置中。

[0050] 适用于本方法的装置的另外优选的实施方式包括使用结构催化剂床,其中催化剂活性沿流动方向逐渐升高。这样的催化剂床的构造可通过用活性材料对催化剂载体的不同浸渍或者通过用惰性材料对催化剂的不同稀释来实现。例如,所有的惰性材料可以是环形、圆柱形或球形的氟化镁、二氧化钛、二氧化锆或其混合物、氧化铝、滑石、陶瓷、玻璃、石墨或不锈钢,优选氟化镁。在成型催化剂体的优选使用中,惰性材料优选具有近似的外部尺寸。

[0051] 合适的成型催化剂体包括具有任何所需形状的成型体,优选为片形、环形、圆柱形、星形、车轮形或球形,特别优选的是环形、圆柱形、球形或星形挤出物,作为其形状。优选球形。成型催化剂的大小,如球的直径或最大横截面宽度,基于平均优选为 0.3-7mm、更优选 0.8-5mm。

[0052] 作为上述细碎的(成型的)催化剂体的可替代方式,载体还可以是载体材料的整料,例如不仅仅是具有不与其它孔道径向相连的平行孔道的“传统”载体;还包括泡沫体、海绵状体等,其在载体内具有三维连接从而形成整料、以及具有横流孔道的载体。

[0053] 整体式载体可具有蜂窝结构,或另外具有敞开或封闭的交叉孔道结构。整体式载体优选具有 100-900cps (每平方英寸的孔数)、更优选 200-600cps 的孔密度。

[0054] 本发明上下文的整料例如公开于 F. Kapteijn, J. J. Heiszwolf, T. A. Nijhuis

和 J.A.Moulijn 的“Monoliths in multiphase catalytic processes-aspects and prospects”, Cattech 3,1999,24 页中。

[0055] 合适的另外载体材料或用于载体的粘结剂是特别是例如二氧化硅、石墨、具有金红石或锐钛矿结构的二氧化钛、二氧化锆、氧化铝或其混合物,优选二氧化钛、二氧化锆、氧化铝或其混合物,更优选的是 γ -或 δ -氧化铝或其混合物。优选的粘结剂是氧化铝或氧化锆。基于成品催化剂计,粘结剂的比例是 1-30 重量%,优选 2-25 重量%,更优选 5-20 重量%。粘合剂提高了成型催化剂体的机械稳定性(强度)。

[0056] 在本发明的特别优选的变化形式中,催化活性组分基本上存在于实际载体材料例如氟化镁的表面上,而不存在于粘结剂的表面上。

[0057] 对于催化剂的另外掺杂,合适的助剂是碱金属或金属化合物、碱土金属、稀土金属或它们的混合物,其中碱金属例如锂、钠、钾、铷和铯,优选锂、钠和钾,更优选钾,碱土金属例如镁、钙、锶和钡,优选镁和钙,更优选镁,稀土金属例如钪、钇、镧、铈、镨和钕,优选钪、钇、镧和铈,更优选镧和铈。

[0058] 助剂可(不对其加以限制)通过例如金属化合物的浸渍和 CVD 方法施用到催化剂中,优选通过浸渍,所述金属化合物尤其是硝酸盐,并且特别优选的是与催化主组分结合。

[0059] 在 HCl 氧化中,单程(single pass)的氯化氢转化率优选限制在 15-90%,优选 40-85%,更优选 50-70%。未转化的氯化氢可在移出之后部分或全部再循环到催化氯化氢氧化中。反应器入口处的氧气与氯化氢的体积比优选 1 : 1-20 : 1,优选 2 : 1-8 : 1,更优选 2 : 1-5 : 1。

[0060] 催化氯化氢氧化的反应热可有效地用来升温高压蒸汽。该蒸汽可用于运转光气化反应器和/或蒸馏塔,尤其是异氰酸酯蒸馏塔。

[0061] 在另外的步骤中,移出生成的氯气。移出步骤通常包括多个步骤,特别地,催化氯化氢氧化的产物气体流中未转化的氯化氢的移出和任选的再循环,基本包含氯气和氧气的尾气流的干燥,和干燥气流中的氯气的移出。

[0062] 通过冷却,从氯化氢氧化的产物气体流中冷凝出盐酸水溶液,来移出未转化的氯化氢和所形成的蒸汽。氯化氢也可用稀盐酸或水来吸收。

[0063] 本发明还提供了氟化镁作为氯化氢用氧气进行催化气相氧化中的催化剂的催化剂载体的应用。

[0064] 本发明还提供了新型催化剂组合物作为催化剂的应用,所述催化剂尤其是用于氧化反应,更优选作为氯化氢用氧催化气相氧化的催化剂。

[0065] 现将参考下面的非限制性实施例进一步详细地描述本发明。

实施例

[0066] 实施例 1:(本发明)

[0067] 氯化钌在氟化镁上的负载

[0068] 在圆底烧瓶中,将 9.8g 商业 MgF_2 (来自 Aldrich)悬浮于商购的 0.5g n-水合氯化钌溶于 28ml 水的水溶液中,然后在室温下搅拌 180 分钟。过剩的溶液在 60°C 下蒸发浓缩过夜。随后将所得固体在空气流下于 250°C 煅烧 16 小时,其得到负载在氟化镁上的氯化钌催化剂。负载的钌的量对应于 2 重量%的比例。

[0069] 实施例 2:(本发明)

[0070] 氯化钨在氟化镁上的负载

[0071] 将 30g 平均直径为 1.5mm 和 BET 表面积为 $13.1\text{m}^2/\text{g}$ 的氟化镁颗粒 (生产商 : Saint-Gobain) 用 1.55g 商业 n- 水合氯化钨在 12.29g 水中的溶液进行浸渍。然后静置 1 小时,将该固体在约 60°C 温度下在空气气流中干燥 5 小时。然后,将催化剂在 250°C 下煅烧 16 小时。这得到经计算具有 2 重量%钨的催化剂。

[0072] 实施例 3(对比例)

[0073] 用于第一反应区的钨催化剂的制备

[0074] 将 50g 的平均直径为 1.9mm 和 BET 表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 的 SnO_2 颗粒和作为作为粘结剂的 15 重量%的 Al_2O_3 用 2.498g 商业 n- 水合氯化钨 (Heraeus GmbH) 在 5.03g 水中的溶液进行浸渍。静置 1 小时后,将固体在 60°C 温度下在空气气流中干燥 4 小时。随后,将催化剂在 250°C 下煅烧 16 小时。这得到经计算具有 2 重量%钨的催化剂。

[0075] 催化剂测试例 1

[0076] 实施例 1 的催化剂在 HCl 氧化中的应用

[0077] 在 300°C 温度下,在石英反应管 (内径为 10mm) 的固体床中,使 $80\text{ml}/\text{min}$ (标准条件,STP) 的氯化氢和 $80\text{ml}/\text{min}$ (STP) 的氧的混合气体流过 0.2g 根据实施例 1 的催化剂。通过电加热的流化沙床加热石英反应管。30 分钟后,将产物气体流通入 16% 碘化钾溶液 15 分钟。然后将生成的碘用 0.1N 的标准硫代硫酸盐溶液进行反滴定以测定引入的氯的量。测得的氯气生成率为 $1.48\text{kg}_{\text{Cl}_2}/\text{kg}_{\text{CAT}}\cdot\text{h}$ 。

[0078] 催化剂试验例 2

[0079] 实施例 2 的催化剂用于 HCl 氧化

[0080] 将 25g 根据实施例 2 的催化剂和 75g 惰性材料 (玻璃珠) 一起装入用油浴进行加热的镍固定床反应器中 (直径 22mm, 长度 800mm)。这提供约 150mm 的固定床。通过加热到 350°C 的热载体加热固定床。在 4bar 的压力下, $40.5\text{l}/\text{h}$ (STP) 氯化氢、 $315\text{l}/\text{h}$ (STP) 氧和 $94.5\text{l}/\text{h}$ (STP) 氮的混合气体流过固定床反应器。经过限定的反应时间后 (例如 30 分钟), 将产物气体流通入 16% 的碘化钾溶液 5 分钟。然后将生成的碘用 0.1N 的标准硫代硫酸盐溶液进行反滴定以测定产生的氯的量。由此计算出的催化剂活性为 $1.8\text{kg}_{\text{Cl}_2}/\text{kg}_{\text{CAT}}\cdot\text{h}$ 。通过 ICP-OES (电感耦合等离子体 - 光发射谱, 装置 :variant Vista-PRO, 根据制造商的说明书的方法) 来分析冷凝物中的镁, 给出的数值低于检测限 ($< 0.50\text{mg}/\text{l}$)。

[0081] 催化剂试验例 3:(对比例)

[0082] 实施例 3 的催化剂在 HCl 氧化中的应用

[0083] 将 25g 实施例 3 的催化剂用类似催化剂测试例 2 的方法进行测试。测定氯生成率为 $1.6\text{kg}_{\text{Cl}_2}/\text{kg}_{\text{CAT}}\cdot\text{h}$ 。通过 ICP-OES (电感耦合等离子体 - 光发射谱, 装置 :variant Vista-PRO, 根据制造商的说明书的方法) 来分析冷凝物中的锡, 给出 $2.1\text{mg}/\text{l}$ 的值。

[0084] 本领域普通技术人员可理解对上述具体实施方式作出改变而不会脱离本发明的广泛发明范围。因此,可理解该发明不限于公开的具体的实施方式,而是其意欲包括在所附权利要求书限定的本发明的精神和范围内的改变。