



등록특허 10-2058418



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월24일
(11) 등록번호 10-2058418
(24) 등록일자 2019년12월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/30 (2006.01) *B01J 23/04* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C07C 319/08* (2006.01)
C07C 321/04 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7016327
- (22) 출원일자(국제) 2012년11월27일
심사청구일자 2017년05월23일
- (85) 번역문제출일자 2014년06월16일
- (65) 공개번호 10-2014-0104962
- (43) 공개일자 2014년08월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/073724
- (87) 국제공개번호 WO 2013/092129
국제공개일자 2013년06월27일
- (30) 우선권주장
11194327.0 2011년12월19일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP09012535 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 강태현

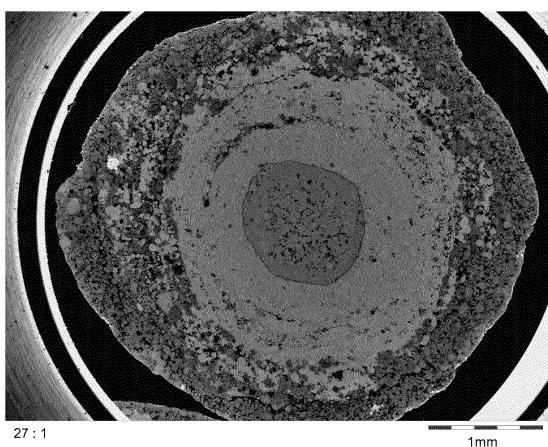
(54) 발명의 명칭 알킬 메르캅탄 합성용 촉매 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 지지체 물질, 및 1종 이상의 알칼리 금속 및 텅스텐을 함유하는 산화물성 조성물을 포함하는 촉매, 그와 같은 촉매의 제조 방법, 및 또한 그와 같은 촉매의 존재하에서 알칸올을 황화수소와 반응시켜 알킬 메르캅탄을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도6a

물질 대조 영상



(72) 발명자

빌츠, 프랑크

독일 63755 알체나우 포르데레 다우제라드 20

야콥, 하랄드

독일 63594 하셀로스 메르홀처 스트라쎄 1

베큐커, 크리스토프

독일 63584 그륀다우 부흐버그스트라쎄 14

(56) 선행기술조사문현

JP2006524563 A

JP2008508096 A*

JP2011032257 A

KR1020090007464 A

WO1999014172 A2

WO2011046232 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

지지체 물질, 및 1종 이상의 알칼리 금속 및 텉스텐과 함께 산소를 함유하는 산화물성 조성물을 포함하며, 여기서 지지체 물질은 1 내지 25 μm 의 범위의 입자 크기를 갖는 것인, 메탄올과 황화수소의 반응에 의한 메틸 메르캅탄의 제조에 사용하기 위한 촉매를 제조하는 방법이며,

- 1) 1종 이상의 지지체 물질, 산화물성 텉스텐 화합물 및 1종 이상의 별개의 알칼리 금속 화합물을 제공하는 단계,
- 2) 지지체 물질을 산화물성 텉스텐 화합물 및 1종 이상의 별개의 알칼리 금속 화합물과 혼합하여 촉매 조성물을 수득하는 단계, 및
- 3) 수득된 촉매 조성물을 성형하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 산화물성 텉스텐 화합물이 삼산화텅스텐 (WO_3), 텉스텐산 ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 메타텅스텐산, 파라텅스텐산, 이소폴리텅스텐산, 헤테로폴리텅스텐산, 이들의 암모늄염, 이들의 수화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 텉스텐산, 오르토텅스텐산암모늄, 메타텅스텐산암모늄 또는 파라텅스텐산암모늄인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 1종 이상의 알칼리 금속 화합물이 알칼리 금속의 히드록시드 및 카르보네이트로 이루어진 군, 또는 나트륨, 칼륨, 세슘 및 류비듐의 히드록시드 및 카르보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 염기성 알칼리 금속 화합물인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 지지체 물질이 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화티타늄, 산화지르코늄, 무정형 알루미노실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 산화물성 무기 지지체 물질인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화물성 텉스텐 화합물 및 별개의 알칼리 금속 화합물이 연속적으로 지지체 물질에 첨가되며, 산화물성 텉스텐 화합물이 고체로서 지지체 물질에 또는 지지체 물질과 1종 이상의 알칼리 금속 화합물의 혼합물에 첨가되는 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 1종 이상의 유기 및/또는 무기 결합제가 단계 2 및 3 중 하나 또는 모두에서 첨가되는 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매의 성형이 압출 또는 프레싱에 의해 수행되며, 상기 방법이 하기의 추가 단계를 포함할 수 있는 방법:

- (i) 촉매 조성물 및/또는 성형된 촉매의 건조 단계, 및
- (ii) 촉매 조성물 및/또는 성형된 촉매의 하소 단계.

청구항 8

지지체 물질, 및 1종 이상의 알칼리 금속 및 텡스텐과 함께 산소를 함유하는 산화물성 조성물을 포함하며, 1 내지 25 μm 의 범위의 입자 크기를 갖는 지지체 물질 입자로부터 제조되는, 메탄올과 황화수소의 반응에 의한 메틸 메르캅탄의 제조에 사용하기 위한 촉매이며, 촉매에서의 알칼리 금속 및 텡스텐으로 구성된 산화물성 조성물의 비율이 촉매의 총 중량을 기준으로 45 중량% 초과인 촉매.

청구항 9

제8항에 있어서, 각 경우 100 μm 의 변 길이를 가지며, 중간점들이 직선 상에 있고 각 경우 인접 정사각형의 중간점으로부터 100 μm 이며, 첫 번째 및 마지막 정사각형 중간점이 각 경우 촉매 단면의 가장자리에서 100 μm 인 10개 이상의 정사각형 측정 스팟에서, ISO 22309 (2006)에 따라 정량적 EDX 분석에 의해 측정하였을 때, 촉매의 단면에 걸친 정규화된 텡스텐 농도 ($c_{\text{norm}} (\text{W})$)의 표준 편차 stadev 가 20 미만인 촉매.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 산화물성 조성물이 화학식 $A_x\text{WO}_y$ 의 조성물이며, 식 중 기호가 하기의 의미를 가지는 것을 특징으로 하는 촉매:

A: 나트륨, 칼륨, 류비듐 및 세슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 알칼리 금속,

x: 2:1 내지 0.8:1의 범위인, 조성물에서의 1종 이상의 알칼리 금속 대 텡스텐의 몰 분율, 및

y: 3.4 내지 4의 범위인, 조성물에서의 산소의 몰 분율.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, 고체 텡스텐 화합물 또는 고체 산화물성 텡스텐 화합물을 지지체 물질과 혼합하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 촉매.

청구항 12

제8항 또는 제9항에 있어서, 지지체 물질이 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화티타늄, 산화지르코늄, 무정형 알루미노실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산화물성 무기 화합물을 포함하는 것인 촉매.

청구항 13

제8항 또는 제9항에 있어서, 1종 이상의 유기 및/또는 무기 결합제를 추가로 포함하는 촉매.

청구항 14

제8항 또는 제9항에 있어서, 제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 제조되는 촉매.

청구항 15

제8항 또는 제9항에 따른 촉매의 존재하에서 메탄올을 황화수소와 반응시켜 메틸 메르캅탄을 제조하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 지지체 물질, 및 1종 이상의 알칼리 금속 및 텉스텐을 함유하는 산화물성 조성물을 포함하는 촉매, 그와 같은 촉매의 제조 방법, 및 또한 그와 같은 촉매의 존재하에서 알칸올을 황화수소와 반응시켜 알킬 메르캅탄을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

메틸 메르캅탄은 예를 들어 메티오닌, 디메틸 술폭시드 또는 디메틸 술폰의 합성에 있어서 산업적으로 특히 중요한 중간체이다. 메틸 메르캅탄은 현재 산화알루미늄으로 구성되는 촉매의 존재하에서의 반응에 의해 메탄올 및 황화수소로부터 제조되고 있다. 메틸 메르캅탄의 합성은 보통 기체 상에서 300 내지 500°C 범위의 온도 및 1 내지 25 bar 범위의 압력으로 수행된다.

[0003]

여기에서 수득되는 반응 혼합물은 원하는 생성물인 메틸 메르캅탄과 함께 미반응 개시 물질 및 부산물들, 예를 들어 디메틸 술피드 및 디메틸 에테르, 그리고 또한 반응 면에서 불활성인 기체, 예를 들어 메탄, 일산화탄소, 수소 및 질소를 함유한다. 형성되는 메틸 메르캅탄은 이와 같은 반응 혼합물로부터 분리 제거되어야 한다.

[0004]

따라서, 공정이 뛰어난 경제성을 가지기 위해서는, 메틸 메르캅탄을 형성하는 메탄올과 황화수소의 촉매 반응에 있어서 높은 전환율 및 높은 선택성 모두를 가짐으로써, 반응 혼합물로부터 형성된 메틸 메르캅탄의 분리 경비를 가능한 한 낮게 유지할 필요가 있다. 반응 기체 혼합물로부터의 분리는 보통 메틸 메르캅탄의 응축에 의해 수행되는데, 여기에서 반응 혼합물의 냉각을 위한 에너지 소비가 특히 커다란 비용 요인이 된다.

[0005]

촉매의 활성 및 선택성을 증가시키기 위하여, 산화알루미늄은 보통 알칼리 금속 텉스테이트 (보통 촉진제로도 지칭됨), 예를 들어 칼륨 텉스테이트 또는 세슘 텉스테이트와 혼합된다. 예를 들어 미국 특히 2,820,062에 기술되어 있는 바와 같이, 텉스테이트의 비율은 촉매의 총 중량을 기준으로 보통 약 20% 이하이다.

[0006]

촉매에서의 알칼리 금속 텉스테이트의 비율은 비교적 복잡한 공정에서 알칼리 금속 텉스테이트의 용액을 사용하여 지지체 물질이 다중으로 함침되는 (예를 들어 EP 0 832 878 A2 및 DE 103 38 887 A1 참조) 특정 촉매 제조 방법에 의해 25 중량% 이상까지 증가될 수 있는데; 산화물성 조성물 중 알칼리 금속과 텉스텐이 2:1의 화학량론비로 촉매에 적용되는 경우, 약 25 중량%의 비율을 초과하여 알칼리 금속 텉스테이트의 농도를 증가시키는 것은 낮은 활성을 동반하여서만 선택성의 증가를 초래한다 (DE 103 38 887 A1 참조). 함침에 사용되는 용액에서의 비화학량론 비의 세슘 및 텉스텐의 사용에 의해 부하량이 35 중량% 초과까지 증가될 수 있기는 하지만, 그와 같은 높은 부하량에서는 유의성 있는 전환율 또는 선택성의 증가가 더 이상 관찰될 수 없으며; 특히 촉매의 총 중량을 기준으로 45 중량%를 상회하는 부하량에서는, 심지어 전환율 및 선택성이 감소한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007]

따라서, 본 발명의 목적은 알킬 메르캅탄, 특히 메틸 메르캅탄을 형성하는 알칸올, 특히 메탄올과 황화수소의 반응으로 진행 기술에 알려져 있는 촉매에 비해 향상된 활성 및 선택성을 나타내는 촉매 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이었다. 향상된 활성 및 선택성은 알킬 메르캅탄의 합성 방법에 통상적으로 사용되던 모든 황화수소 대 메탄올 몰비에서, 예를 들어 $\geq 1:1$ 내지 $\leq 10:1$ 의 H₂S:MeOH 범위, 특히 비교적 낮은 황화수소 대 메탄올 몰비, 즉 $\leq 3:1$, 바람직하게는 $\leq 2:1$ 의 H₂S:MeOH 비에서도 제공되어야 하였다.

과제의 해결 수단

[0008]

본 발명에 이르러 놀랍게도,

[0009]

1) 1종 이상의 지지체 물질, 산화물성 텉스텐 화합물 및 1종 이상의 별개의 알칼리 금속 화합물을 제공하는 단계,

[0010]

2) 지지체 물질을 산화물성 텉스텐 화합물 및 1종 이상의 별개의 알칼리 금속 화합물과 혼합하여 촉매 조성물을 수득하는 단계, 및

[0011]

3) 수득된 촉매 조성물을 성형하는 단계

[0012]

를 포함하는, 지지체 물질, 및 1종 이상의 알칼리 금속 및 텉스텐과 함께 산소를 함유하는 산화물성 조성물을

포함하는 촉매를 제조하는 방법, 및 또한 이와 같은 방법에 의해 제조되는 촉매에 의해 상기 목적이 달성된다는 것이 발견되었다.

- [0013] 알칼리 금속 텡스테이트, 및 산화알루미늄과 같은 지지체 물질이 연관되는 선행 기술 공지의 방법에서는, 항상 알칼리 금속 텡스테이트의 용액이 먼저 제조된 다음, 지지체 물질에 첨가된다. 다음에, 이와 같은 용액은 보통 함침 공정, 바람직하게는 다단계 함침 공정에서 수 밀리미터의 크기를 가지는 지지체 물질 입자에 적용된다.
- [0014] 본 발명에 이르러 놀랍게도, 지지체 물질이 알칼리 금속 및 텡스테이트 모두를 함유하는 용액으로 함침되지 않고, 그 대신 바람직하게는 어떠한 알칼리 금속도 함유하지 않는 산화물성 텡스텐 화합물 및 별개의 알칼리 금속 화합물과 지지체 물질이 혼합되는 경우, 증가된 활성 및 선택성의 촉매가 수득될 수 있다는 것이 발견되었다.
- [0015] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 촉매는 동일한 반응 조건 및 동일한 부하량 하에서 함침 공정에 의해 제조되던 선행 기술 공지의 촉매에 비해 더 높은 전환율 및 더 큰 선택성을 달성하는 것을 가능하게 한다.
- [0016] 또한, 본 발명의 방법은 촉매의 총 질량을 기준으로 한 알칼리 금속 산화물 A_2O 중량% 대 촉매의 총 질량을 기준으로 한 텡스텐(VI) 산화물 WO_3 중량%의 비로 표현되는 산화물성 조성물에서의 알칼리 금속 함량 대 텡스텐 함량 비의 간단한 변동을 가능케 한다. 알칼리 금속 및 텡스텐을 함유하는 산화물성 조성물의 촉매 중 총 부하량은 상기 언급된 촉매 중 A_2O 및 WO_3 비율의 합계이다. 비화학량론 비의 장점에 대해서는 특히 출원 DE 103 38 887 A1에 기술되어 있다.
- [0017] 본 발명의 방법은 또한 다단계의 매우 시간-소비적인 함침 공정이 수행될 필요 없이 알칼리 금속 및 텡스텐을 함유하는 산화물성 조성물의 지지체 물질 중 높은 부하량을 수득하는 것을 가능케 한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 45 중량%를 초과하는 산화물성 조성물의 부하량을 가지면서 우수한 활성 및 우수한 선택성 모두를 나타내는 촉매를 수득하는 것도 가능케 한다.
- [0019] 본 발명 촉매의 추가적인 장점은 그것이 통상적인 반응 조건하에 알킬 메르캅탄을 형성하기 위한 알칸올과 황화 수소의 반응에서 95%를 상회하는 전환율로 역시 95%를 상회하는 선택성이 달성되는 것을 가능케 하는 촉매를 제공한다는 사실이다. 본 발명에 따른 실시예가 입증하고 있는 바와 같이, 본 발명의 촉매는 예를 들어 통상적인 반응 조건 (약 300 내지 370°C의 온도, 약 9 bar의 압력, 약 1.9의 $H_2S/MeOH$ 질량비)하에 95%를 상회하는 전환율에서 역시 95%를 상당히 상회하는 선택성으로 메틸 메르캅탄을 형성하기 위한 황화수소와 메탄올의 반응이 수행되는 것을 가능케 한다. 본 발명의 촉매는 때로는 <2:1의 $H_2S:MeOH$ 비에서도 99%를 상회하는 전환율로 96%를 상회하는 선택성이 달성되는 것을 가능케 한다. 더 높은 $H_2S:MeOH$ 비, 즉 $H_2S:MeOH > 2:1$ 에서도 결과는 여전히 우수하다.
- [0020] 높은 전환율 및 비교적 낮은 $H_2S:MeOH$ 비 (예를 들어 $\leq 3:1$)에서의 높은 선택성은 특히 $\geq 98\%$ 의 전환율에서의 알킬 메르캅탄의 효율적인 합성을 가능케 하며, 그 결과 반응 혼합물로부터의 알킬 메르캅탄의 분리가 상당히 간단해진다.
- [0021] 본 발명의 목적상, 전환율이라는 용어는 사용되는 메탄올의 양에 대한 촉매 반응 과정에서 반응되는 메탄올의 양, 즉 실제로 반응된 메탄올의 양의 비를 지칭한다. 이것은 예를 들어 기체 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 목적상, 선택성이라는 용어는 반응되는 메탄올의 양에 대한 형성되는 메틸 메르캅탄의 양의 비를 지칭한다.
- [0023] 본 발명의 목적상, 1종 이상의 알칼리 금속 및 텡스텐과 함께 산소를 함유하는 산화물성 조성물은 화학량론 비의 알칼리 금속 및 텡스텐을 가지는 알칼리 금속 텡스테이트, 예를 들어 A_2WO_4 (또는 A_2O+WO_3) (식 중 A는 알칼리 금속임), 및 또한 텡스텐 및 1종 이상의 알칼리 금속을 함유하며 A_xWO_y (식 중 기호는 하기의 의미를 가짐: A: 바람직하게는 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 알칼리 금속, x: 바람직하게는 2:1 내지 0.8:1의 범위, 특히 바람직하게는 1.9:1 내지 1.1:1의 범위인, 조성물에서의 1종 이상의 알칼리 금속 대 텡스텐의 몰 분율, 및 y: 바람직하게는 3.4 내지 4의 범위인, 조성물에서의 산소의 몰 분율)의 화학식을 가지는 혼합 산화물을 둘 다, 그리고 또한 알칼리 금속 산화물과 산화물성 텡스텐 화합물의 친밀한 혼합물을 포함한다. 본 발명의 목적상, 혼합 산화물은 분자 수준에서 친밀하게 혼합되는 다수의 상이한 화학 원소

들의 산화물을 함유하는 물질이다.

[0024] 본 발명의 목적상, 별개의 알칼리 금속 화합물은 1종 이상의 알칼리 금속을 함유하며 산화물성 텉스텐 화합물과 물리적으로 별개인, 다시 말하자면 특히 텉스텐 화합물 또는 텉스텐 이온과 함께 알칼리 금속 이온을 함유하는 용액의 형태가 아닌 화합물이다.

[0025] 본 발명의 방법에 사용되는 산화물성 텉스텐 화합물은 바람직하게는 산화 상태 VI의 텉스텐을 함유하는 화합물이다. 산화물성 텉스텐 화합물은 바람직하게는 삼산화텅스텐 (WO_3), 텉스텐산 ($WO_3 \cdot H_2O$), 메타텅스텐산, 파라텅스텐산, 이소폴리텅스텐산, 헤테로폴리텅스텐산, 이러한 텉스텐산들의 암모늄염, 즉 텉스텐산암모늄 (오르토텅스텐산암모늄, 메타텅스텐산암모늄 및 파라텅스텐산암모늄), 및 이소폴리텅스텐산암모늄, 헤�테로폴리텅스텐산암모늄, 이들의 수화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는데, 바람직하게는 텉스텐산 또는 오르토텅스텐산암모늄, 메타텅스텐산암모늄 또는 파라텅스텐산암모늄이다.

[0026] 본 발명의 방법에서 사용되는 1종 이상의 알칼리 금속 화합물은 바람직하게는 수용성 알칼리 금속 화합물이다. 또한, 알칼리 금속 화합물은 바람직하게는 염기성 알칼리 금속 화합물이다.

[0027] 본 발명의 목적상, 염기성 알칼리 금속 화합물은 알칼리 금속을 함유하며 물에 용해시 실온 (23°C)에서 >7의 pH를 가지는 용액을 제공하는 수용성 화합물이다. 알칼리 금속 화합물은 바람직하게는 알칼리 금속의 히드록시드 및 카르보네이트로 이루어진 군에서 선택된다. 알칼리 금속은 바람직하게는 나트륨, 칼륨, 세슘 및 루비듐, 또는 이러한 알칼리 금속들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 알칼리 금속이다. 염기성 알칼리 금속 화합물은 특히 바람직하게는 나트륨, 칼륨, 세슘 및 루비듐으로 이루어진 군에서 선택되는 알칼리 금속의 히드록시드 또는 카르보네이트이다. 본 발명의 목적상, 칼륨 히드록시드, 세슘 히드록시드, 또는 칼륨 히드록시드와 세슘 히드록시드의 혼합물의 사용이 매우 특히 바람직하다.

[0028] 본 발명 촉매에서의 지지체 물질은 바람직하게는 산화물성 무기 지지체 물질이다. 그것은 바람직하게는 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화티타늄, 산화지르코늄, 무정형 알루미노실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 이와 같은 지지체 물질은 바람직하게는 1000 μm 미만의 크기를 가지는 입자의 형태로 사용된다. 지지체 물질은 특히 바람직하게는 산화알루미늄이다.

[0029] 지지체 물질 입자의 기하학적 형상은 원칙적으로 어떠한 제한도 받지 않는다. 입자는 예를 들어 구체, 원통형, 직육면체, 정육면체, 각기둥형, 타원체, 고리형 또는 불규칙한 형상의 입자 형태일 수 있으나, 이러한 형상으로 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 목적상, 이러한 입자의 크기는 각 경우 입자의 가장 큰 직선 직경, 다시 말하자면 예컨대 직육면체 입자의 경우에는 길이, 구체 입자의 경우에는 직경이다. 본 발명의 방법에서 사용되는 입자의 크기는 또한 바람직하게는 500 μm 미만, 특히 바람직하게는 250 μm 미만, 특히 바람직하게는 100 μm 미만, 특히 50 μm 미만이다. 사용되는 지지체 물질 입자의 크기는 매우 특히 바람직하게는 1 내지 25 μm 의 범위이다.

[0030] 약 10 내지 약 400 m^2/g 범위의 높은 비표면적을 가지며 주로 산화알루미늄의 결정학적 상(crystallographic phase)을 가지는 전이 계열 산화물로 구성되는 활성 산화알루미늄 (문헌 [Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 1985, Vol. A1, 561-562] 참조)이 지지체 물질로서 특히 바람직하다. 그와 같은 전이 산화물에는 γ -, δ -, ε -, κ -, χ - 및 Θ -산화알루미늄이 포함된다. 활성 산화알루미늄은 다양한 등급으로 시판되어, 촉매 적용분야에 공급된다. 약 1 내지 25 μm 의 입자 크기를 가지며, ISO 9277에 따라 측정하였을 때 180 내지 400 m^2/g 범위의 비표면적, DIN 66134에 따라 측정하였을 때 5 내지 50 $m^2/100 g$ 범위의 중간세공 부피 ($d = 2-50 nm$), DIN 66133에 따라 측정하였을 때 20 내지 100 $m^2/100 g$ 범위의 거대세공 부피 ($d > 50 nm$), 및 DIN ISO 697에 따라 측정하였을 때 300 내지 1000 g/l 범위의 별크 밀도를 가지는 입자로 구성되는 상응하는 산화알루미늄의 분말이 본 발명의 촉매를 제조하는 데에 특히 적합하다.

[0031] 본 발명의 방법에서, 산화물성 텉스텐 화합물과 별개의 알칼리 금속 화합물은 바람직하게는 연속적으로 지지체 물질에 첨가된다. 여기에서, 지지체 물질은 또한 먼저 산화물성 텉스텐 화합물과 혼합된 다음, 생성된 혼합물이 1종 이상의 알칼리 금속 화합물과 혼합될 수 있다. 대안으로서, 지지체 물질은 먼저 1종 이상의 알칼리 금속 화합물과 혼합된 후, 생성된 혼합물이 이어서 산화물성 텉스텐 화합물과 혼합됨으로써 촉매 조성물을 형성할 수 있다.

[0032] 산화물성 텉스텐 화합물은 바람직하게는 고체로서 지지체 물질, 또는 지지체 물질과 1종 이상의 알칼리 금속 화합물의 혼합물에 첨가된다. 특히 바람직한 것은 용액의 총 중량을 기준으로 ≥ 50 중량%의 알칼리 금속 히드록

시드 농도를 가지는 알칼리 금속 히드록시드 수용액 첨가 전 또는 후의 고체 텉스텐산의 첨가이다. 특히 바람직한 것은 70% 농도의 알칼리 금속 히드록시드 수용액 전 또는 후에 지지체 물질에 고체 텉스텐산을 첨가하는 것이다.

[0033] 촉매의 성형은 바람직하게는 수득된 촉매 조성물의 압출에 의해, 또는 그것을 예를 들어 정제화 프레스에서 프레싱하는 것에 의해 수행된다. 압출시 온도는 바람직하게는 40°C를 초과하지 않아야 한다. 여기에서 압력은 바람직하게는 5 bar 이상이다.

[0034] 산화물성 조성물을 함유하는 혼합물이 쉘(shell)의 형태로 지지체에 적용되는 코팅 촉매와는 달리, 본 발명의 방법에 의해 제조되는 촉매는 바람직하게는 완전-활성 촉매, 즉 바람직하게는 압출물 또는 프레싱된 몸체의 형태인 전체 성형 촉매체에 걸쳐 촉매 조성물이 균질하게 분포되는 촉매이다.

[0035] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 바람직하게는 별개의 촉매 입자 형태인, 고정-상 반응기에서 사용하기 위한 촉매를 제조하는 데에 사용된다. 이러한 촉매 입자는 바람직하게는 1 내지 9 mm, 특히 바람직하게는 1.5 내지 5 mm 범위의 크기를 가진다.

[0036] 이러한 촉매 입자의 기하학적 형상은 원칙적으로 어떠한 제한도 받지 않는다. 촉매 입자는 예를 들어 구체, 원통형, 직육면체, 정육면체, 각기둥형, 타원체, 고리형 또는 불규칙한 형상의 입자 형태일 수 있으나, 이러한 형상으로 제한되는 것은 아니다.

[0037] 이와 같은 방식으로 수득되는 촉매 물질의 벌크 밀도는 바람직하게는 0.70 g/cm^3 초과, 더욱 바람직하게는 0.80 g/cm^3 초과, 특히 바람직하게는 0.9 g/cm^3 초과, 특히 1.0 내지 1.7 g/cm^3 이다 (DIN ISO 697에 따라 측정).

[0038] 촉매의 BET 비표면적은 ISO 9277에 따라 측정하였을 때 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만, 심지어는 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만일 수 있으나, 어떠한 경우에도 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 는 초과한다. 그것은 바람직하게는 $30\text{--}80 \text{ m}^2/\text{g}$, 특히 바람직하게는 $40\text{--}60 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.

[0039] 이는 완전히 더 놀라운 것으로써, 이러한 비교적 낮은 BET 표면적 값에서 매우 우수한 결과가 함께 달성되는 반면, 선행 기술에 알려져 있는 촉매의 BET 표면적은 일반적으로 140 g/m^2 이상이며, 이러한 경우 BET 표면적이 더 높을수록 더 우수한 결과가 수득되기 때문이다.

[0040] 바렛, 조이너 및 할렌다(Barrett, Joyner and Halenda) (BJH)의 방법에 의해 DIN 66134에 따라 측정하였을 때, 촉매의 중간세공, 즉 2 내지 50 nm 범위의 직경을 가지는 세공의 세공 비부피(specific pore volume)는 바람직하게는 0.20 ml/g 미만, 특히 바람직하게는 0.15 ml/g 미만이다.

[0041] DIN 66133에 따라 수은 관입(mercury intrusion)의해 측정하였을 때, 촉매의 거대세공, 즉 50 nm 초과의 직경을 가지는 세공의 세공 비부피는 바람직하게는 0.40 ml/g 미만, 특히 바람직하게는 0.25 ml/g 미만이다.

[0042] 촉매를 제조하기 위한 본 발명의 방법은 바람직하게는 또한 하기의 추가 단계 중 하나 이상, 바람직하게는 모두를 포함한다: (i) 촉매 조성물 및/또는 성형된 촉매의 건조 단계, 및 (ii) 촉매 조성물 및/또는 성형된 촉매의 하소 단계.

[0043] 한 대안으로서, 건조 및 하소는 아직 성형되어 촉매 입자를 형성하지 않은 촉매 조성물에서, 즉 본 발명 방법의 단계 2 이후, 단계 3 이전에 수행될 수 있다. 이는 바람직하게는 촉매 조성물이 프레싱에 의해 성형되어야 하는 경우이다. 건조 및 하소는 이미 성형된 촉매 입자에서, 즉 본 발명 방법의 단계 3 이후에 수행될 수도 있다. 후자는 바람직하게는 촉매 조성물의 성형이 압출에 의해 수행되는 경우이다.

[0044] 촉매를 제조하기 위한 본 발명의 방법은 바람직하게는 또한 촉매의 성형이 압출 또는 프레싱에 의해 수행되는 것을 포함하며, 바람직하게는 하기의 추가 단계를 포함한다: (i) 촉매 조성물 및/또는 성형된 촉매의 건조 단계, 및 (ii) 촉매 조성물 및/또는 성형된 촉매의 하소 단계.

[0045] 또한, 촉매 조성물 또는 성형된 촉매는 약 1 내지 10시간의 기간 동안 실온에서 예비건조될 수도 있다.

[0046] 실제 건조는 바람직하게는 100 내지 200°C의 온도, 특히 바람직하게는 100 내지 140°C의 온도에서 1 내지 10시간의 기간 동안 수행된다. 하소는 바람직하게는 300 내지 600°C의 온도, 특히 바람직하게는 420 내지 480°C의 온도에서 1 내지 20시간, 바람직하게는 1 내지 10시간, 특히 바람직하게는 1 내지 5시간의 기간 동안 수행된다. 건조 및 하소 모두는 예를 들어 머플로(muffle furnace)에서 수행될 수 있으며, 또한 하소는 그 사이에 촉매가 냉각되지 않고 건조 직후에 이어질 수 있다. 예비건조, 건조 및/또는 하소시에는 임의로 잔류 수분의 제거를

돕기 위하여 촉매 상으로 스트림이 통과될 수 있다. 적합한 기체는 예를 들어 공기, 이산화 탄소, 질소, 영족 기체 등이나, 그에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본 발명의 방법에서는, 촉매 조성물의 개별 구성요소들을 혼합하거나 (단계 2) 촉매를 성형하는 (단계 3) 상기 단계 중 하나에서, 용매, 결합제, 프레싱 조제, 세공 형성제, 무기 섬유 또는 윤활제와 같은 추가적인 물질들이 촉매 조성물에 첨가될 수도 있다. 바람직한 것은 상기 언급된 단계 2 및 3 중 하나 또는 모두에서 1종 이상의 유기 및/또는 무기 결합제, 및/또는 무기 섬유가 텅스텐 및/또는 알칼리 금속 화합물과의 지지체 물질의 혼합물에 첨가되는 것이다. 적합한 결합제에는 예를 들어 콜로이드성 실리카 분산액, 고도-중합체 폴리사카라이드, 예컨대 히드록시에틸셀룰로스 또는 메틸히드록시에틸셀룰로스 및 왁스 분산액이 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 결합제로 바람직한 것은 1종 이상의 콜로이드성 실리카 분산액을, 특히 바람직하게는 유기 결합제와의 조합으로써 사용하는 것이다. 본 발명의 조성물에서, 결합제 또는 결합제들 (다수가 사용되는 경우)의 비율은 바람직하게는 총 조성물 기준 0.1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다. 콜로이드성 실리카 분산액이 결합제로 사용되는 경우, 건조, 하소 및 성형된 촉매에서의 이와 같은 결합제의 비율은 바람직하게는 전체 지지체 조성물의 SiO_2 함량을 기준으로 3 내지 7%, 특히 4 내지 6%이다.

[0049] 본 발명에 따른 촉매 입자에서의 지지체 물질의 비율은 바람직하게는 총 조성물 기준 20 내지 85 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 50 중량%이다.

[0050] 본 발명은 또한, 지지체 물질, 및 1종 이상의 알칼리 금속 및 텅스텐과 함께 산소를 함유하는 산화물성 조성물을 포함하며, 1000 μm 미만, 바람직하게는 500 μm 미만, 더욱 바람직하게는 250 μm 미만, 특히 바람직하게는 100 μm 미만의 입자 크기를 가지는 지지체 물질의 입자로부터 제조되고, 특히 1 내지 25 μm 범위의 입자 크기를 가지는 입자로 구성되는, 알칸올을 황화수소와 반응시켜 알킬 메르캅탄을 제조하기 위한 촉매를 제공한다.

[0051] 상기 촉매는 바람직하게는, 각 경우 100 μm 의 변 길이를 가지며, 중간점들이 직선 상에 있고 각 경우 인접 정사각형의 중간점으로부터 100 μm 이며, 첫 번째 및 마지막 사각형 중간점이 각 경우 측정되는 촉매 단면의 가장자리에서 약 100 μm 인 정사각형 측정 스팟(spot), 바람직하게는 10개 이상의 정사각형 측정 스팟에서, ISO 22309 (2006)에 따라 정량적 EDX 분석에 의해 측정하였을 때, 촉매의 단면에 걸친 정규화된 텅스텐 농도 ($c_{\text{norm}} (\text{W})$)의 표준 편차 $stadev$ 가 20.0 미만인 촉매이다. 본 발명의 목적상, 정규화된 농도 c_{norm} 은 각 정사각형에 있어서의 실험적으로 측정된 원소의 농도와 시편 단면, 즉 모든 측정된 정사각형 스팟 전체에 걸친 그 원소 농도의 평균의 비에 100의 계수를 곱한 것이다.

[0052] 정사각형 측정 스팟의 수 및 위치가 어느 정도까지 촉매 입자의 크기 및 형상에 의해 결정되기는 하지만, 상기 수는 바람직하게는 15개 이상, 더욱 바람직하게는 20개 이상, 특히 바람직하게는 25개 이상, 특히 30개 이상, 그리고 바람직하게는 200개 이하, 더욱 바람직하게는 150개 이하, 특히 바람직하게는 100개 이하, 특히 50개 이하이다. 매우 특히 바람직한 것은 예를 들어 40+/-2개의 측정 스팟 값일 수 있다. 구형 촉매 입자의 경우, 측정되는 정사각형 중간점들에 의해 한정되는 직선은 바람직하게는 구체의 중심을 통과함으로써, 그의 길이가 구체 직경에 상응한다. 구형 형상에서 벗어나는 형상을 가지는 촉매 입자, 예를 들어 압출물의 경우, 측정되는 정사각형 중간점들에 의해 한정되는 직선이 특히 바람직하게는 입자의 기하학적 무게 중심에서 적어도 입자의 세로 축과 교차함으로써, 이와 같은 직선의 길이가 단면의 직경 길이 이상이다. 그러나, 측정되는 정사각형 중간점들에 의해 한정되는 직선은 세로 축과 동일할 수도 있다.

[0053] 이와 같은 방식으로 측정된 텅스텐 농도의 평균 편차, 즉 평균으로부터의 평균 절대 편차는 바람직하게는 15.0 미만이거나, 및/또는 측정된 정규화 텅스텐 농도의 최대값과 최소값 사이의 차이 $\Delta(\text{max}-\text{min})$ 이 바람직하게는 90.0 미만이다.

[0054] 이와 같은 방식으로 측정된 세슘 농도의 표준 편차는 바람직하게는 15.5 미만이며, 정규화된 세슘 농도의 최대값과 최소값 사이의 차이는 64.0 미만이다.

[0055] 상기 언급된 파라미터들의 측정에 대해서는 하기하는 실시예에 예시되어 있다.

[0056] 산화물성 조성물은 바람직하게는 화학식 $A_x\text{WO}_y$ 의 조성물이며, 식 중 기호는 하기의 의미를 가진다: A: 바람직하게는 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘이므로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 알칼리 금속, x: 바람직하게는 2:1 내지 0.8:1의 범위, 특히 바람직하게는 1.9:1 내지 1.1:1의 범위인, 조성물에서의 1종 이상의 알칼리 금속

대 텅스텐의 몰 분율, 및 y: 바람직하게는 3.4 내지 4의 범위인, 조성물에서의 산소의 몰 분율.

[0057] 촉매 중 산화물성 조성물은 본 발명의 방법에 대하여 상기에서 정의된 것에 상응한다.

[0058] 상기한 바와 같이, 본 발명의 촉매는 바람직하게는 고체 텅스텐 화합물, 바람직하게는 고체 산화물성 텅스텐 화합물을 지지체 물질과 혼합하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다. 산화물성 텅스텐 화합물은 바람직하게는 상기한 텅스텐 화합물들 중 1종이다.

[0059] 촉매에서의 알칼리 금속 및 텅스텐으로 구성된 산화물성 조성물의 비율은 바람직하게는 촉매의 총 중량을 기준으로 15 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 25 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 36 중량% 초과, 특히 바람직하게는 40 중량% 초과, 특히 45 중량% 초과이다. 촉매에서의 산화물성 조성물의 비율은 바람직하게는 60 중량% 이하이다.

[0060] 지지체 물질은 특히 바람직하게는 산화알루미늄, 산화규소, 이산화티타늄, 산화지르코늄, 무정형 알루미늄 실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산화물성 무기 화합물을 포함한다. 이와 같은 지지체 물질의 바람직한 실시양태에 대해서는 본 발명의 방법에서 상기한 바 있다.

[0061] 본 발명의 촉매는 바람직하게는 1종 이상의 유기 및/또는 무기 결합제를 추가로 포함하는데, 이러한 결합제는 바람직하게는 상기 언급된 결합제들 중 1종으로써, 바람직하게는 상기 언급된 중량 기준 비율로 촉매 조성물 중에 존재한다.

[0062] 본 발명의 촉매는 바람직하게는 촉매 제조용으로 상기한 본 발명의 방법에 의해 제조된다.

[0063] 본 발명은 추가로 본 발명의 촉매, 또는 본 발명의 촉매 제조 방법에 의해 제조된 촉매의 존재하에서 알칸올을 황화수소와 반응시켜 알킬 메르캅탄을 제조하는 방법, 바람직하게는 메탄올을 황화수소와 반응시켜 메틸 메르캅탄을 제조하는 방법을 제공한다.

[0064] 이와 같은 방법은 바람직하게는 250 내지 500°C, 특히 바람직하게는 300 내지 400°C의 온도에서 수행된다. 황화수소 대 메탄올의 질량비는 바람직하게는 1:1 내지 10:1의 범위, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 5:1의 범위, 특히 바람직하게는 1:1 내지 ≤3:1의 범위, 특히 1:1 내지 ≤2:1 범위이다. 반응은 바람직하게는 1 내지 20 bar 범위, 특히 바람직하게는 3 내지 10 bar 범위의 압력에서 수행된다. 반응은 바람직하게는 ≥90%, 더욱 바람직하게는 ≥92.5%, 특히 바람직하게는 ≥95%, 특히 ≥98% 또는 심지어는 ≥99%의 알칸올 전환율로 수행된다.

도면의 간단한 설명

[0065] 도 1은 선행 기술에 알려져 있는 공정에 의해 제조된 촉매 (비교 실시예 1 및 2)를 사용한 경우에 달성되는 것에 비교한, 실시예 8에 기술되어 있는 조건하에 다양한 온도에서 본 발명에 따른 촉매 (실시예 3 내지 7)를 사용한 경우에 달성되는 메틸 메르캅탄을 형성하는 황화수소와 메탄올 반응의 전환율을 나타낸다.

도 2는 선행 기술에 알려져 있는 공정에 의해 제조된 촉매 (비교 실시예 1 및 2)를 사용한 경우에 달성되는 것에 비교한, 실시예 8에 기술되어 있는 조건하에 다양한 온도에서 본 발명에 따른 촉매 (실시예 3 내지 7)를 사용한 경우에 달성되는 메틸 메르캅탄을 형성하는 황화수소와 메탄올 반응의 선택성을 나타낸다.

도 3은 실시예 1 내지 7의 촉매에 있어서의 전환율과 선택성 사이의 관계를 보여준다.

도 4는 선행 기술에 알려져 있는 공정에 의해 제조된 촉매 (비교 실시예 2)에 비교한, 실시예 8에 기술되어 있는 조건하에 메틸 메르캅탄을 형성하는 황화수소와 메탄올의 반응에서의 상이한 부하량을 가지는 본 발명에 따른 촉매들 (실시예 9 내지 13)에 있어서의 전환율과 선택성 사이의 관계를 보여준다.

도 5는 메틸 메르캅탄을 형성하는 황화수소와 메탄올의 반응에서 선행 기술에 알려져 있는 촉매 (비교 실시예 2)에 비교한, 촉매 조성물이 상이한 방식으로 제조되거나 성형이 상이한 방법에 의해 수행된 경우에서의 동일한 부하량을 가지는 본 발명에 따른 다양한 촉매들 (실시예 11 및 14 내지 17)에 있어서의 전환율과 선택성 사이의 관계를 보여준다.

도 6 내지 8은 EDX 맵핑에 의해 측정된, 본 발명에 따른 촉매 (도 8: 실시예 6)에 비교한 선행 기술에 알려져 있는 공정에 의해 제조된 2종 촉매 (도 6: 실시예 1; 도 7: 실시예 2)에서의 원소 세슘, 텅스텐 및 알루미늄의 표면 분포를 보여준다. 각 도 a)로는, 촉매 구조 또는 그의 원소 분포의 실질적인 균질성 (도 8a: 실시예 6) 또는 비균질성 (도 6a)을 볼 수 있는 촉매 입자의 물질 대조 영상을 보여준다. 각 도 b)-d)는 촉매 입자에서의 원소 세슘 (도 b), 텅스텐 (도 c) 및 알루미늄 (도 d)의 농도를 보여준다. 각 도면의 아래에는, 원래 구조의 1

밀리미터 길이를 가늠하기 위하여 보여주는 자도 나타내었다. 각 도 e)는 실시예 18에 상세하게 기술되어 있는 바와 같은, 촉매 단면에 결친 원소 세슘 및 텉스텐 분포의 균질성을 정량하기 위한 측정용 정사각형들의 분포를 보여주며; 각 도 f)는 이러한 측정의 그래프로 나타낸 평가를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] 실시예

[0067] 실시예 1 (비교 실시예):

2 내지 5 mm의 입자 직경을 가지는 200 g의 구형 산화알루미늄 ($303 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적, 45 ml/100 g의 세공 부피 및 815 kg/m^3 의 밸크 밀도를 가지는 악센스(Axens)의 스페랄라이트(Sphericalite) 501 A)을 $\text{Cs}_{1.44}\text{WO}_{3.72}$ 의 화학식을 가지는 산화물성 조성물 총 52.8 중량%를 사용하여 진공 함침에 의해 3-단계 함침으로 함침시켰다. 이와 같은 목적으로, 하기의 절차를 사용하였다: 103.3 g의 텉스텐산을 206.5 g의 32% 농도 암모니아 용액에 혼탁시키고, 약 30분 동안 교반함으로써 용해시켰다. 수중 세슘 히드록시드 70% 농도 용액 126.9 g을 상기 암모니아 용액에 첨가하고, 생성 용액을 약 23-24시간 동안 교반하였다. 산화알루미늄을 150 mbar로 배기된 유리 용기에 위치시켰다. 전체 산화알루미늄 상부로 약 4.5 cm의 함침 용액이 존재할 때까지 마개(stopcock)를 개방하여 함침 용액을 끌어들였다. 유리 용기로 공기를 진입시킨 후, 용액 중에서 약 15분 동안 지지체를 인큐베이팅하였다. 이어서, 용액을 배출하고, 약 1시간 동안 200 표준 l/시간 (DIN 1343에 따른 0°C 및 절대압 1.013 bar의 표준 상태에서의 부피 유량)의 스트림으로 통과시켜 부착성 함침 용액을 수용기로 유출시킴으로써, 촉매를 예비건조시켰다.

이어서, $60 \text{ m}^3/\text{시간}$ 의 스트림하에 $1^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 120°C 까지 촉매를 가열하고, 이 온도에서 3시간 동안 유지하였다. 다음에, $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 455°C 까지 온도를 증가시키고, 이 온도에서 3시간 동안 촉매를 하소시켰다.

2차 함침을 수행하기 위하여, 첫 번째 단계에 대하여 상기한 바와 같은 함침 용액을 제조한 후, 동일한 방식으로 진공 함침에 의해 첫 번째 함침으로부터 수득된 이미 부하되어 있는 촉매에 적용하였다. 상기한 바와 같이, 실온에서의 예비건조에 이어지는 120°C 에서의 3-단계 건조, 그리고 이후의 455°C 에서의 3시간 동안의 하소를 수행하였다.

동일한 방식으로 3차 함침을 수행하였다.

[0072] 실시예 2 (비교 실시예):

비교 실시예 1을 반복하여, 17.8 중량%의 WO_3 및 17.3 중량%의 Cs_2O 를 산화알루미늄 상에 부하하였다.

[0074] 실시예 3:

본 발명에 따른 본 실시예에서는, 7 내지 15 μm 의 입자 직경을 가지는 80 g의 분말상 산화알루미늄 ($335 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적, 56 ml/100 g의 세공 부피 및 840 kg/m^3 의 밸크 밀도를 가지는 악센스의 스페랄라이트 509 A)을 고체 텉스텐산 및 칼슘 히드록시드 용액과 연속적으로 혼합하였다.

이와 같은 목적에 있어서, 절차는 하기와 같았다:

유리 비이커에서, 80 g의 산화알루미늄을 40.98 g의 고체 텉스텐산과 혼합하였다. 69.85 g의 수중 세슘 히드록시드의 50% 농도 용액 및 5.33 g의 6% 농도 메틸히드록시에틸셀룰로스 수용액 (일본 도쿄 소재 신에츠(ShinEtsu), 틸로스(Tylose) MH 1000)을 분말상 혼합물에 첨가한 후, 압출가능한 조성물이 형성될 때까지, 즉 액체가 완전히 흡수되어 점착성이 아닌 도우-유사 조성물이 수득될 때까지 (약 10분) 주걱의 도움으로 10분 동안 혼합물을 혼련하였다. 5.33 g의 석유 (머크(Merck), 독일 다크슈타트 소재)를 첨가하고, 혼합물에 혼련하였다. 혼합물을 건조한 후, 이어서 머플로에서 먼저 그것을 $2^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 120°C 까지 가열하고 그 온도에서 3시간 동안 유지한 다음, $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열 속도로 455°C 까지 그것을 가열하고 그 온도에서 3시간 동안 유지함으로써, 하소시켰다. 이어서 혼합물을 20°C 로 냉각하였다.

냉각 후, 수득된 과립형 물질을 분쇄기에서 분쇄하였다. 이어서, 수득된 촉매 분말 1 내지 2 g을 정제화 프레스에서 4 t의 압력으로 약 1분 동안 프레싱함으로써 20 mm의 직경을 가지는 웨이퍼를 산출하였다.

[0079] 메틸 메르캅탄의 제조를 위한 이후의 시험 반응기에서의 사용을 위하여, 상기 펠릿을 5 mm의 최대 가장자리 길이를 가지는 조각으로 파괴시켰다.

실시예 4:

[0081] 실시예 3을 반복하여, 17.8 중량%의 WO_3 및 17.3 중량%의 Cs_2O 를 산화알루미늄 상에 부하하였다.

실시예 5:

[0083] 7 내지 15 μm 의 입자 직경을 가지는 분말상 산화알루미늄 (스페랄라이트 509 A) 대신 2 내지 5 mm의 입자 직경을 가지는 구형 산화알루미늄 (스페랄라이트 501 A)의 분쇄에 의해 수득된 250 μm 미만의 입자 직경을 가지는 산화알루미늄을 사용하여, 실시예 4를 반복하였다.

실시예 6: 결합제의 첨가 및 압출에 의한 성형을 사용한 본 발명에 따른 촉매 입자의 제조

[0085] 실험실용 배치 혼련기 (독일 슈트트가르트 소재 바인하임(Weinheim), 코페리온(Coperion) LUK 2.5)에서 혼련 후 크(hook) 분 당 40회전 및 배출 스크류 (후향-방향) 분 당 11회전으로, 저온유지장치(cryostat)에 의해 혼련기 배럴을 10°C로 냉각하면서, 1.05 kg의 스페랄라이트 509 A 및 537.9 g의 텡스텐산을 혼합하였다. 이어서, 연속적으로 혼합함으로써 일시적으로 30 내지 40°C로의 온도 상승을 초래하면서, 740.5 g의 70 중량% 농도 세슘 히드록시드 수용액을 1분의 기간에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 완료 10분 후, 127.5 g의 탈이온수, 이어서 175 g의 콜로이드성 실리카 분산액 (독일 란스타인 소재 침머 & 슈바르츠(Zschimmer & Schwarz) GmbH & Co. KG, 리토솔(Lithosol) 1530)을 첨가하였다. 수득된 혼합물을 추가 10분 동안 혼합한 후, 고도-중합체 폴리사카라이드 (독일 란스타인 소재 침머 & 슈바르츠 GmbH & Co. KG, 주소플라스트(Zusoplast) PS 1) 30 g과 히드록시에틸셀룰로스 (일본 도쿄 소재 신에츠, 텔로스 H 10000 P2) 30 g의 혼합물을 첨가하였다. 조성물을 연속적으로 혼련하면서, 120분 동안 결합제를 팽창시켰다. 이어서, 15 g의 비이온계 왁스 분산액 (독일 란스타인 소재 침머 & 슈바르츠 GmbH & Co. KG, 주소플라스트 WE8)을 첨가하였다. 190분의 총 혼련 시간 후, 압출을 개시하였는데, 이를 위하여, 스크류의 회전 방향을 혼련기의 일정 속도 회전에서 수송으로 전환하고, 스크류의 회전 속도를 분 당 13회전으로 증가시켰다. 프레싱 도구로는, 각각 3.2 mm의 직경을 가지는 4개의 수평 구멍을 가지는 부품을 사용하였다. 수평으로 절단하는 2개의 절단 와이어를 분 당 400 회전으로 작동시켜, 약 3.2 mm의 길이를 가지는 압출물을 수득하였다. 다이 압력은 12.7 bar이었다. 절단된 압출물을 진조 벨트 상으로 낙하시켜, 60°C로 예비건조한 후, 머플로에서 1°C/분의 가열 속도로 120°C까지 가열하고, 그 온도에서 3시간 동안 유지하였다. 하소를 수행하기 위하여, 압출물을 바로 곧이어 5°C/분의 가열 속도로 455°C까지 가열하고, 그 온도에서 3시간 동안 유지하였다.

실시예 7:

[0087] 이번에는 고체 텡스텐산의 첨가 전에 세슘 히드록시드 용액의 첨가를 수행하는 것을 사용하여, 실시예 6을 반복하였다.

1.1. 실시예 8: 사용예

[0089] 실시예 1 내지 7에서 제조된 촉매를 황화수소 및 메탄올로부터의 메틸 메르캅탄의 합성에서의 그의 성능 특성과 관련하여 조사하였다.

[0090] 18 mm의 직경 및 500 mm의 길이를 가지는 스테인레스강 투브에서, 각 촉매의 존재하에 메틸 메르캅탄을 형성하는 황화수소와 메탄올의 반응을 수행하였다. 모든 경우에, 76 ml의 부피를 가지며 각 경우 양 측에서 유리 구체의 불활성 상에 의해 반응 투브에 고정되어 있는 촉매 상을 사용하였다. 열 전달 유체에 의해 이중 벽을 통하여, 하기 표 1에 표시되어 있는 300 내지 360°C 범위의 다양한 반응 온도로 반응 투브를 가열하였다.

표 1

측매	T	전환율	선택성	지지체*	부하량	
	[°C]	[%]	[%]		WO ₃ [중량%]	Cs ₂ O [중량%]
실시예 1 (비교 실시예)	300	81.3	95.9	I (imp)	28.20	24.6
	320	87.4	95.3			
	350	94.6	94.2			
	360	95.2	93.9			
실시예 2 (비교 실시예)	300	80.6	96.6	I (imp)	17.80	17.3
	320	84.4	96.3			
	350	93.6	95.4			
	360	95.5	95.0			
실시예 3	300	89.3	97.6	II (press 4)	25.81	22.49
	320	93.7	97.2			
	340	97.1	96.7			
	350	98.2	96.5			
실시예 4	300	84.5	96.5	II (press 4)	17.80	17.3
	320	90.8	96.5			
	340	95.7	95.8			
	350	97.4	95.3			
실시예 5	300	77.9	96.6	I (mill, press 4)	17.80	17.3
	320	83.4	96.5			
	340	88.7	96.1			
	350	91.1	95.7			
실시예 6	300	88.2	97.5	II (extr)	25.81	22.49
	320	92.7	97.6			
	350	98.4	96.7			
	360	99.2	96.4			
실시예 7	300	86.6	98.3	II (extr)	25.81	22.49
	320	91.8	98.2			
	350	97.7	97.4			
	360	98.6	97.1			

*: I: 스페랄라이트 501 A, 입자 크기 2~5 mm; II: 스페랄라이트 509 A, 입자 크기 7~15 μm ; imp: 함침됨; press 4: 4 t의 압력으로 펠릿 형상으로 프레싱됨; mill: 분쇄됨 (분쇄 후 입자 크기 $\leq 250 \mu\text{m}$); extr: 압출됨

[0091]

[0092] 추가적인 실험 조건은 하기로 표시된다:

[0093]

GHSV: 1300 시간⁻¹ (DIN 1343에 따른 0°C 및 1.013 bar에서의 표준 조건 기준)

[0094]

LHSV: 0.4 시간⁻¹ (액체 메탄올 기준)

[0095]

H₂S/MeOH 질량비: 1.9

[0096]

압력: 9 bar

[0097]

생성물인 메틸 메르캅탄, 디메틸 슬피드, 디메틸 디슬피드 및 디메틸 에테르, 그리고 또한 미반응 개시 물질인 메탄올 및 황화수소를 포함하는 수득된 반응 혼합물을 온-라인 기체 크로마토그래피에 의해 분석하였다.

[0098] 측정 결과를 표 1 및 또한 도 1 내지 3에 나타내었다.

[0099] 본 발명의 방법에 의해 제조되며 더 미세하게 분할된 지지체 물질을 가지는 촉매가 2 mm 이상의 크기를 가지는 지지체 물질 입자의 함침에 의해 제조된 촉매에 비해 주어진 온도에서 동일한 부하량으로 더 높은 전환율 (비교 실시예 2를 본 발명에 따른 실시예 4와 비교), 및 그에 따른 동일 전환율에서의 메틸 메르캅탄으로의 더 높은 선택성을 나타낸을 볼 수 있다.

[0100] 또한, 본 발명의 제조 방법에 의해, 높은 산화물성 조성물의 부하량 (예를 들어 45 중량% 상회)을 가지는 압출물 및 프레싱 몸체 형태의 촉매가 제조됨으로써, 촉매 반응의 전환율 및 선택성이 추가로 증가되는 것이 가능해 질 수 있다. 이는 함침 공정에 의해 제조되는 촉각 경우의 45 중량%를 상회하는 부하량에서는 가능하지 않은 것이다 (비교 실시예 1 및 본 발명에 따른 실시예 3을 비교 실시예 2 및 본 발명에 따른 실시예 4와 비교).

[0101] 무기 및/또는 유기 결합체, 바람직하게는 무기 결합체의 첨가는 본 발명에 따른 촉매의 기계적 강도가 증가되는 것을 가능케 할 뿐만 아니라, 놀랍게도 특정 온도에서 선택성 및 전환율의 추가적인 증가가 관찰되는 것도 가능케 한다 (실시예 6).

[0102] 알칼리 금속 히드록시드와 산화물성 텅스텐 화합물의 첨가 순서도 특정 온도에서의 반응의 전환율 및 선택성에 영향을 준다는 것 역시 볼 수 있다 (본 발명에 따른 실시예 6 및 7).

1.2. 실시예 9 내지 13: 부하량의 변동

[0104] 산화알루미늄 상에서의 텅스텐(VI) 산화물 및 세슘 히드록시드의 증가된 부하량을 사용하여, 실시예 5를 반복하였다. 촉매의 각 부하량, 그리고 특정 온도에서 그를 사용하여 달성되는 전환율 및 실시예 8에 따른 사용예에서 달성되는 선택성을 하기 표 2 및 또한 도 4에 나타내었다.

표 2

촉매	T	전환율	선택성	지지체*	부하량	
	[°C]	[%]	[%]		WO ₃ [중량%]	Cs ₂ O [중량%]
실시예 9	300	81	97.23	I (mill, press 4)	20.5	19.9
	320	86.05	97.05			
	340	91.17	96.63			
	350	93.3	96.35			
실시예 10	300	83.05	97.2	I (mill, press 4)	21.8	21.2
	320	89.13	97			
	340	94	96.65			
	350	96.05	96.3			
실시예 11	300	83.3	97.7	I (mill, press 4)	23.1	22.5
	320	88.47	97.43			
	340	92.9	97.1			
	350	94.57	96.9			
실시예 12	300	90.15	97.25	I (mill, press 4)	24.5	23.8
	320	94.93	97.1			
	340	98.03	96.43			
	350	98.8	96.1			
실시예 13	300	83.3	97.4	I (mill, press 4)	25.8	25.1
	320	88.8	96.95			
	340	93.55	96.6			
	350	95.15	96.4			

*: I: 스페랄라이트 501 A, 입자 크기 2~5 mm; press 4: 4 bar의 압력으로 펠릿 형상으로
프레싱됨; mill: 분쇄됨 (분쇄 후 입자 크기 ≤250 μm)

[0105]

- [0106] 부하량의 증가가 주어진 온도에서의 촉매 반응의 전환율 및 선택성에 대하여 긍정적인 영향을 가지며, 주어진 온도에서의 전환율 및 선택성 모두, 및 또한 본 발명에 따른 촉매의 존재하에서의 메틸 메르캅탄을 형성하는 메탄올과 황화수소 반응의 선택성이 부하량을 증가시키는 것에 의해 증가될 수 있음을 볼 수 있다.
- [0107] 1.3. 실시예 14 내지 17: 미립자 지지체 물질의 영향
- [0108] 실시예 14 내지 17에서는, 본 발명에 따른 촉매를 제조하기 위한 다양한 방법들을 W_0_3 23.1 중량% 및 Cs_2O 22.5 중량%의 부하량으로 서로 비교하였다.
- [0109] 실시예 14:
- [0110] 동일한 부하량으로 실시예 11을 반복하였으나, 정제화 프레스에서의 압력이 4 t 대신 15 t이었다.
- [0111] 실시예 15:
- [0112] W_0_3 23.1 중량% 및 Cs_2O 22.5 중량%의 부하량을 사용하여 실시예 3을 반복하였다.
- [0113] 실시예 16:
- [0114] 동일한 부하량으로 실시예 11을 반복하였으나, 산화알루미늄 지지체를 텅스텐산과 혼합하기 전에 분쇄하지 않았으며, 그 대신 볼 밀 (할덴왕거 베를린(Haldenwanger Berlin)의 것)에서 슈빈헤르 멀티픽스 드라이브 (Schwinherr Multifix drive)를 사용하여 2시간 동안 텅스텐산과 함께 분쇄하였다.
- [0115] 실시예 17:
- [0116] 지지체 물질이 볼 밀에서 2시간 대신 65시간 동안 텅스텐산과 함께 분쇄되는 것을 사용하여, 실시예 16을 반복하였다.
- [0117] 사용 실시예 8에서 기술된 바와 같이, 실시예 14 내지 17의 본 발명에 따른 촉매에 대하여 메틸 메르캅탄을 형성하는 메탄올과 황화수소 반응의 전환율 및 선택성을 측정하였다. 결과를 하기 표 3 및 도 5에 나타내었다.

표 3

촉매	T	전환율	선택성	지지체*	부하량	
	[°C]	[%]	[%]		WO ₃ [중량%]	Cs ₂ O [중량%]
실시예 14	300	85.2	97.35	I (mill, press 15)	23.1	22.5
	320	91	97.1			
	340	95.47	96.73			
	350	97.03	96.43			
	360	98.25	96			
	370	99.1	95.43			
실시예 15	300	88.45	97.3	II (press 4)	23.1	22.5
	320	93.53	97.33			
	340	97	96.85			
	350	98.13	96.33			
실시예 16	300	88.1	97.65	I (ball mill 2, press 4)	23.1	22.5
	320	92.75	97.6			
	340	96.7	97.25			
	350	98.05	96.75			
실시예 17	300	87.23	97.93	I (ball mill 65, press 4)	23.1	22.5
	320	91.7	97.7			
	340	96.05	97.35			
	350	97.3	96.95			
	360	98.5	96.65			

*: I: 스페랄라이트 501 A, 입자 크기 2~5 mm; II: 스페랄라이트 509 A, 입자 크기 7~15 μm;

imp: 함침됨; press 4/15: 4 또는 15 t의 압력으로 펠릿 형상으로 프레싱됨; ball mill 2/65:

지지체 물질이 볼 밀에서 텅스텐과 함께 2 또는 65 h 동안 분쇄됨; mill: 분쇄됨 (분쇄 후

입자 크기 ≤ 250 μm)

[0118]

[0119] 앞선 실시예들과 마찬가지로, 실시예 14 내지 17 역시 본 발명이 95%를 초과하는 전환율에서도 메틸 메르캅탄을 형성하는 메탄올과 황화수소의 반응에서 95%를 상회하는 선택성이 수득될 수 있는 촉매를 제공하는 것을 가능케 한다는 것을 보여준다. 따라서, 예를 들어 370°C의 온도에서의 실시예 14의 촉매에 의하면, 99%를 상회하는 전환율에서도 여전히 95%를 상회하는 선택성이 달성될 수 있다.

[0120]

지지체 물질의 작은 입자 크기, 및 예를 들어 실시예 16 또는 17에 따른 볼 밀에서의 지지체 물질, 산화물성 텅스텐 화합물 및 알칼리 금속 히드록시드의 강력한 혼합은 다른 촉매 파라미터들은 변화되지 않은 특정 온도에서의 촉매의 전환율 및 선택성에 대하여 긍정적인 효과를 가진다 (실시예 16 및 17을 실시예 11과 비교).

[0121]

1.4. 실시예 18: 에너지-분산형 X-선 분광분석법

[0122]

ISO 22309 (2006)에 따라 에너지-분산형 X-선 분광분석법 (EDX 맵핑(mapping))을 이용하여, 실시예 1, 2 및 6에 따른 촉매 표면에서의 원소 알루미늄, 세슘 및 텅스텐의 농도 분포를 가시화하였다 (도 6 내지 8). 이와 같은 목적에는, 옥스포드(Oxford) INCA 에너지 400 에너지 분산형 X-선 분석 (EDX) 시스템 (옥스포드 인스트루먼츠(Oxford Instruments), 영국 아빙턴 소재)와 함께 제올(Jeol) 7600F 주사 전자 현미경 (SEM) (제울리미티드, 일본 도쿄 소재)을 사용하였다. 20 keV의 일차 전자 빔 에너지에서, 선택된 원소의 주사 전자 현미경사진 및 EDX 맵핑을 기록하였다. 절단, 삽입 및 연마된 촉매 입자를 20 nm 두께의 탄소 코팅으로 코팅함으로써, 그것을 분석용 전자 빔에 대하여 전자 전도성이 되도록 하였다.

[0123]

여기에서는 놀랍게도, 지지체 물질이 바람직하게는 먼저 한 원소의 화합물과 혼합된 후 다른 원소의 화합물이 이와 같은 혼합물에 첨가되는 본 발명의 방법을 사용하는 경우, 세슘 텅스테이트의 형태로 양 원소를 함유하는 용액을 사용하여 선행 기술에 알려져 있는 함침 공정에 의해 촉매 입자가 처리되는 경우에 비해 원소 세슘 및

텅스텐이 더 균질하게 촉매 중에 분포된다는 것이 발견된다.

- [0124] 촉매 입자의 물질 대조 영상을 각 도 a)로 나타내었는데, 여기에서는 촉매 구조의 실질적인 균질성 (도 8a: 실시예 6) 또는 비균질성 (도 6a), 또는 입자에서의 원소의 분포를 볼 수 있다. 각 도 b)-d)는 촉매 입자 중 원소 세슘 (도 b), 텅스텐 (도 c) 및 알루미늄 (도 d)의 농도를 보여준다.
- [0125] 이들 영상에서 보이는 더 밝은 부분은 물질의 밀도가 더 높으며, 그에 따라 관련 원소의 농도가 더 높다.
- [0126] 본 발명에 따른 촉매 (도 8a 내지 d)가 전체 촉매에 걸쳐, 다시 말하자면 또한 그의 표면 상에서 분명하게 균질한 원소 분포를 나타냄을 분명하게 볼 수 있다.
- [0127] 이를 정량하기 위하여, 각각 $100 \mu\text{m}$ 의 변 길이를 가지는 약 40개의 정사각형 단면에서 정량적 EDX 측정에 의해, 촉매 입자의 단면에서 직선을 따라 원소 분포를 측정하였다. 정사각형의 중간점들은 직선 상에 위치하였으며, 각 인접 정사각형의 중간점으로부터 각각 $100 \mu\text{m}$ 이격되었다. 이와 같은 직선 상에서의 첫 번째 및 마지막 정사각형 중간점은 각 경우 촉매체의 가장자리로부터 약 $100 \mu\text{m}$ 이격되어 있다. 촉매 단면 상에서의 이러한 측정 용 정사각형의 분포를 각 도 e)에 나타내었다.
- [0128] 원소의 비율은 해당 정사각형에서의 모든 원소 비율 (이하 농도로 지칭함)의 합계를 기준으로 각 측정 스팟에서의 합계를 100%로 하여, 각 정사각형에서의 신호의 강도로부터 측정하였다. 각 정사각형에서 측정된 세슘 및 텅스텐의 농도로부터, 시편의 단면 전체에 걸친, 즉 약 40개 개별 값들에 걸친 평균을 형성하였다. 시편 단면에 걸친 이와 같은 농도의 평균에 대한 각 정사각형에서의 세슘 또는 텅스텐의 실험적으로 측정된 농도의 비 곱하기 계수 100이 정규화된 농도 c_{norm} 으로 지칭되게 되며, 그로부터 표 계산 엑셀(Excel) (미국 레드몬트 소재 마이크로소프트 코포레이션(Microsoft Corporation)의 마이크로소프트 오피스 엑셀(Microsoft Office Excel) 2003)에 의해 표준 편차 s_{tadef} , 평균 편차 \bar{s}_{dev} , 각 경우에서의 최대 및 최소 측정값 (max 또는 min), 및 각 시편의 단면 전체에 걸친 정규화된 농도의 최대값과 최소값 사이의 차이 $\Delta(\text{max}-\text{min})$ 이 계산된다. 결과를 하기 표 4 (본 발명에 따른 것이 아닌 실시예 1), 5 (본 발명에 따른 것이 아닌 실시예 2) 및 6 (본 발명에 따른 실시예 6)에 나타내었다.

표 4

실시예 1에서의 측면 단면에 걸친 정규화된 세슘 및 텉스텐 농도의 정량

MP	c_{norm} (Cs) [%]	c_{norm} (W) [%]	c_{norm} (Cs) / c_{norm}(W)
1	103.31	159.65	0.65
2	85.44	122.15	0.70
3	80.13	112.44	0.71
4	76.01	105.57	0.72
5	87.64	113.18	0.77
6	89.13	113.61	0.78
7	68.99	90.78	0.76
8	94.38	113.92	0.83
9	71.26	98.21	0.73
10	122.95	103.53	1.19
11	116.79	100.56	1.16
12	113.24	108.29	1.05
13	117.99	98.21	1.20
14	111.89	96.66	1.16
15	105.44	100.74	1.05
16	90.41	72.83	1.24
17	94.87	77.48	1.22
18	92.11	70.17	1.31
19	105.58	75.19	1.40
20	97.92	69.86	1.40
21	101.47	74.01	1.37
22	94.52	68.75	1.37
23	90.97	72.40	1.26
24	96.08	67.88	1.42
25	107.85	84.96	1.27
26	112.11	92.57	1.21
27	106.79	94.74	1.13
28	116.15	99.32	1.17
29	120.05	99.20	1.21
30	120.54	103.71	1.16
31	121.82	109.16	1.12
32	127.70	107.61	1.19
33	111.54	116.46	0.96
34	63.68	99.94	0.64
35	100.19	116.71	0.86
36	97.29	116.09	0.84
37	82.75	106.81	0.77
38	90.62	119.74	0.76
39	112.39	146.91	0.77
Stadev	15.97	20.51	0.25
Adev	13.12	15.22	0.22
Max	127.70	159.65	1.42
Min	63.68	67.88	0.64
Δ (Max-Min)	64.03	91.77	0.78

MP는 정사각형 측정 스팟을 나타냄

[0129]

표 5

실시예 2에서의 촉매 단면에 걸친 정규화된 세슘 및 텉스텐 농도의 정량

MP	$c_{\text{norm}}(\text{Cs}) [\%]$	$c_{\text{norm}}(\text{W}) [\%]$	$c_{\text{norm}}(\text{Cs}) / c_{\text{norm}}(\text{W})$
1	166.40	213.91	0.78
2	147.14	187.15	0.79
3	128.88	153.28	0.84
4	91.08	101.77	0.90
5	99.89	94.92	1.05
6	98.05	97.83	1.00
7	98.05	91.19	1.08
8	97.76	93.27	1.05
9	91.65	89.32	1.03
10	94.85	88.36	1.07
11	95.70	82.69	1.16
12	93.29	84.35	1.11
13	91.87	88.49	1.04
14	96.41	81.24	1.19
15	95.13	85.25	1.12
16	97.83	85.11	1.15
17	95.56	85.25	1.12
18	91.51	85.59	1.07
19	97.48	78.33	1.24
20	92.58	82.20	1.13
21	92.01	88.91	1.03
22	92.43	83.52	1.11
23	89.38	82.48	1.08
24	87.11	86.77	1.00
25	91.44	82.69	1.11
26	93.50	79.51	1.18
27	92.36	80.96	1.14
28	93.93	85.73	1.10
29	94.49	88.01	1.07
30	98.90	88.56	1.12
31	98.26	90.43	1.09
32	95.35	86.35	1.10
33	95.63	91.88	1.04
34	93.00	91.88	1.01
35	91.79	95.34	0.96
36	95.28	97.07	0.98
37	95.63	102.74	0.93
38	86.32	103.77	0.83
39	95.13	106.12	0.90
40	141.32	170.14	0.83
41	125.61	167.66	0.75
Stadev	16.88	31.20	0.12
Adev	10.21	19.83	0.09
Max	166.40	213.91	1.24
Min	86.32	78.33	0.75
Δ (Max-Min)	80.07	135.58	0.50

[0130]

표 6

실시예 6에서의 촉매 단면에 걸친 정규화된 세슘 및 텅스텐 농도의 정량

MP	$c_{\text{norm}}(\text{Cs})$ [%]	$c_{\text{norm}}(\text{W})$ [%]	$c_{\text{norm}}(\text{Cs}) / c_{\text{norm}}(\text{W})$
1	112.60	107.38	1.05
2	110.31	99.52	1.11
3	102.72	97.71	1.05
4	103.75	97.24	1.07
5	112.52	97.71	1.15
6	106.75	108.11	0.99
7	109.67	110.64	0.99
8	95.85	99.31	0.97
9	102.48	112.97	0.91
10	103.19	105.73	0.98
11	97.82	101.85	0.96
12	105.72	99.26	1.07
13	100.43	99.57	1.01
14	99.01	99.78	0.99
15	99.80	101.49	0.98
16	107.70	101.74	1.06
17	96.56	92.59	1.04
18	105.56	105.16	1.00
19	108.73	108.42	1.00
20	102.56	87.05	1.18
21	99.56	100.14	0.99
22	92.37	91.35	1.01
23	104.06	109.45	0.95
24	111.10	106.61	1.04
25	91.18	94.55	0.96
26	93.24	90.73	1.03
27	85.34	86.85	0.98
28	73.88	89.28	0.83
29	77.04	91.35	0.84
30	100.35	95.23	1.05
31	103.98	104.80	0.99
32	88.50	97.81	0.90
33	92.61	92.33	1.00
34	96.32	102.68	0.94
35	84.86	85.40	0.99
36	87.79	92.85	0.95
37	104.77	102.78	1.02
38	106.91	107.38	1.00
39	109.99	108.57	1.01
40	112.44	116.64	0.96
Stadev	9.48	7.62	0.07
Avgdev	7.41	6.13	0.05
Max	112.60	116.64	1.18
Min	73.88	85.40	0.83
Δ (Max-Min)	38.72	31.24	0.35

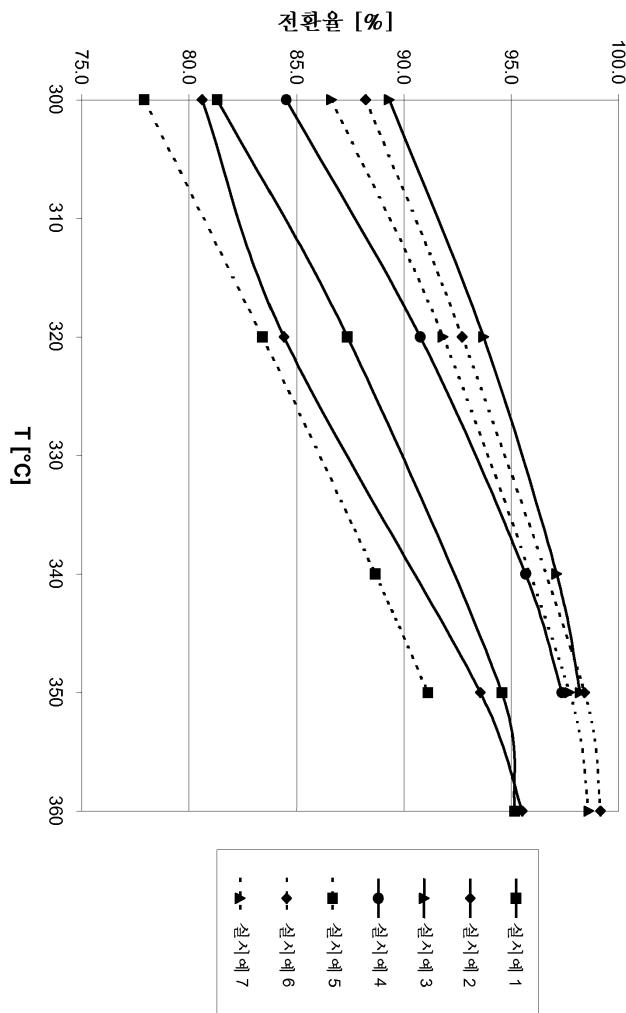
[0131]

[0132] 촉매 상에서의 세슘 분포 및 텅스텐 분포 모두의 표준 편차 및 평균 변차가 실시예 6의 본 발명에 따른 촉매에서 상당히 더 작다는 것을 분명하게 볼 수 있다. 각 경우에서 측정된 농도의 최대값과 최소값 사이의 차이 역시 본 발명에 따른 촉매에서 상당히 더 작다. 또한, 해당 값의 표준 편차 및 평균 편차, 그리고 또한 각 촉매에 있어서의 최대값과 최소값 사이의 차이에 의해 표시되는 바와 같이, 본 발명에 따른 촉매에서의 정규화된 텅스텐 농도에 대한 정규화된 세슘 농도의 비 $c_{\text{norm}}(\text{Cs})/c_{\text{norm}}(\text{W})$ 역시 촉매 단면에 걸쳐 상당히 더 균일하다.

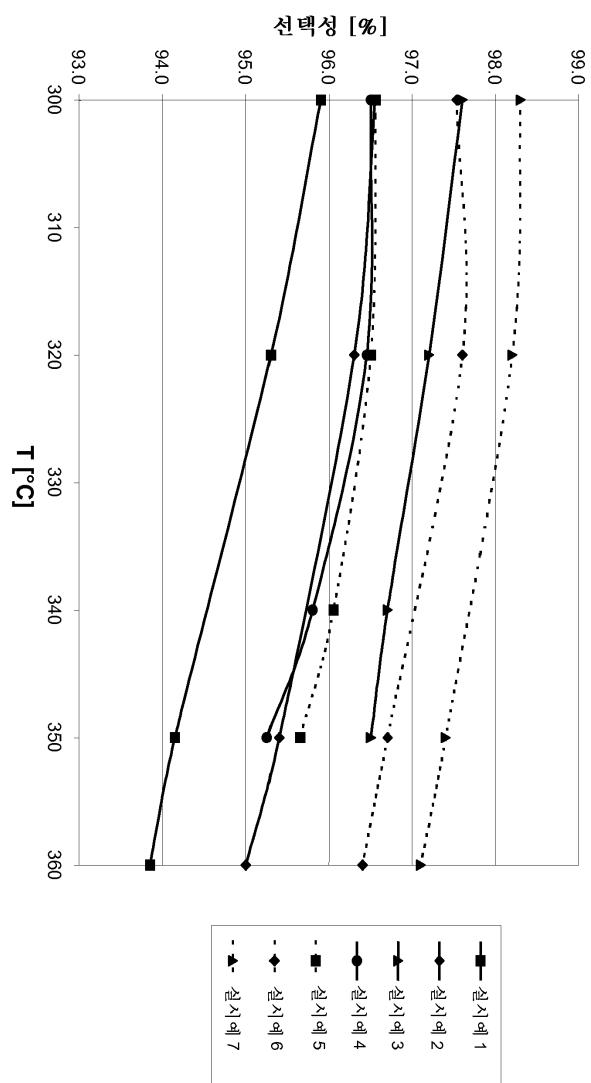
[0133] 이러한 정량 측정들은 전체 촉매에 걸친 원소 세슘 및 텅스텐의 상당히 더 균질한 분포를 확인해준다.

도면

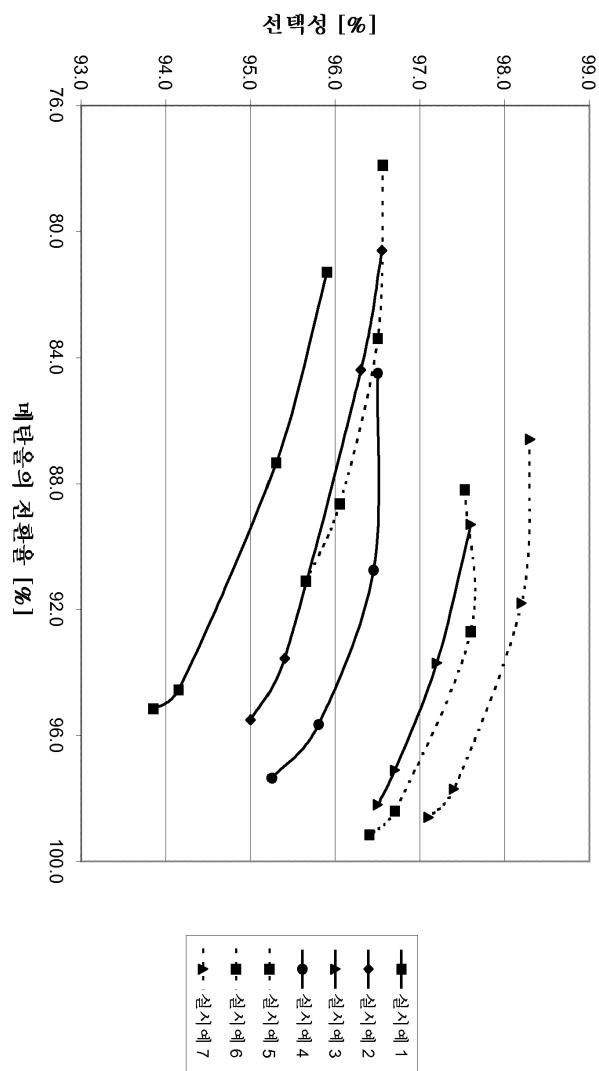
도면1



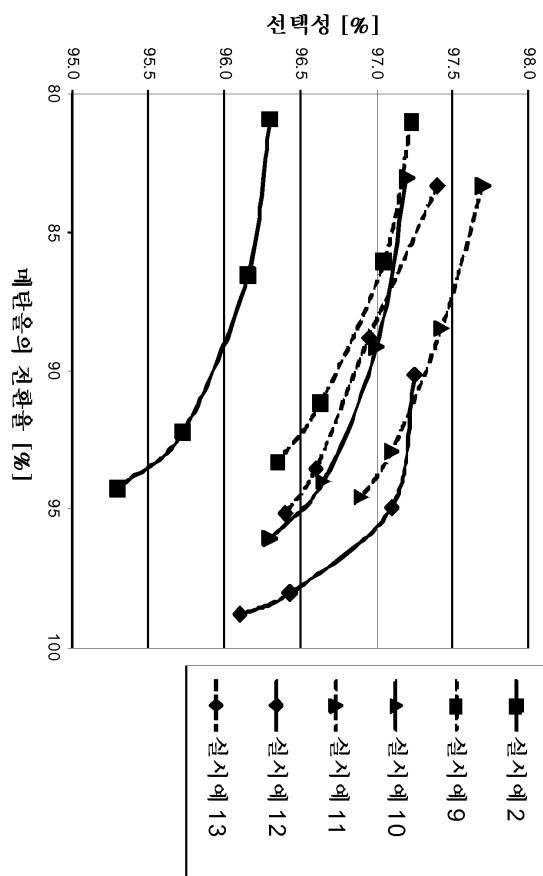
도면2



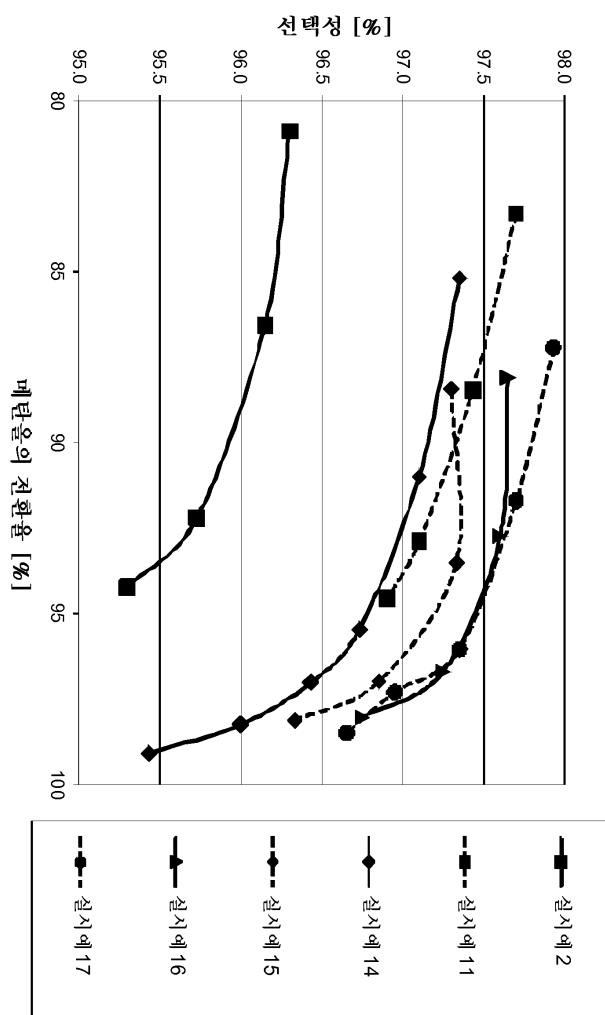
도면3



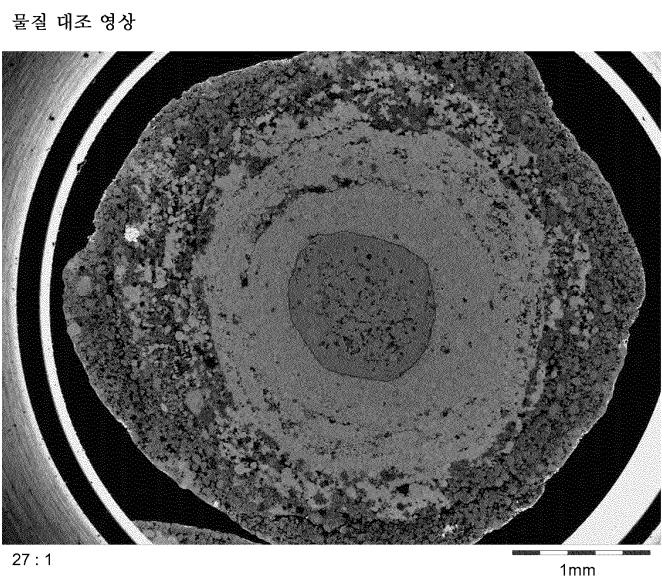
도면4



도면5

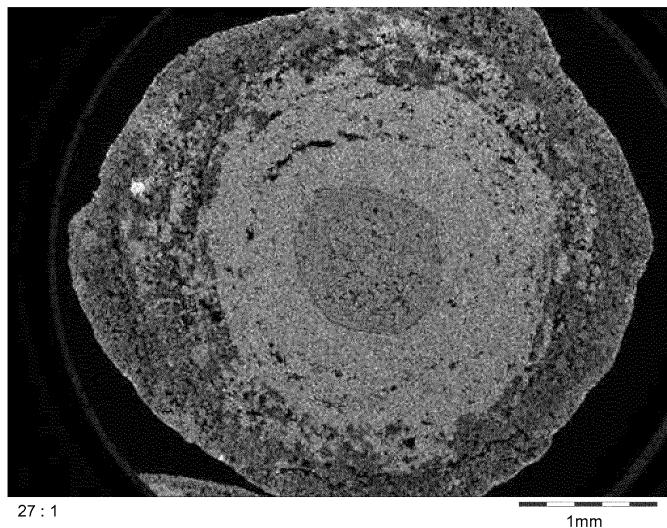


도면6a



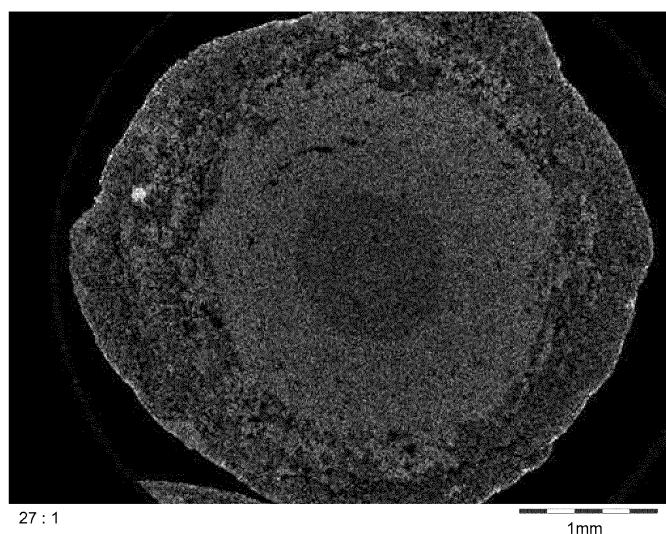
도면6b

Cs의 EDX 맵(평)



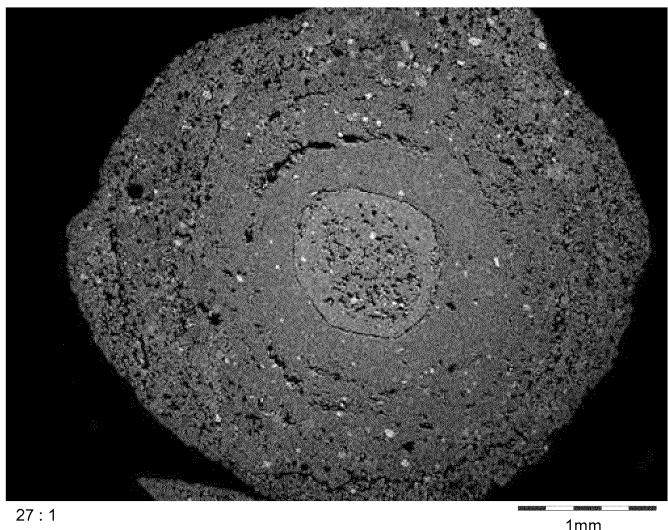
도면6c

W의 EDX 맵(평)



도면6d

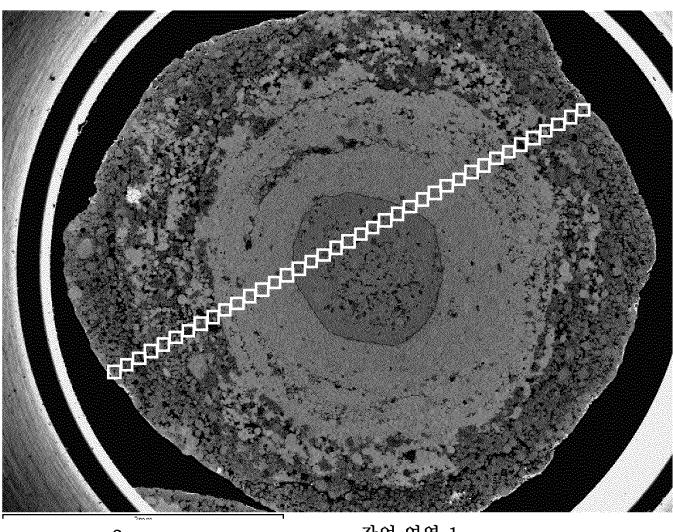
Al의 EDX 맵핑



27 : 1

1mm

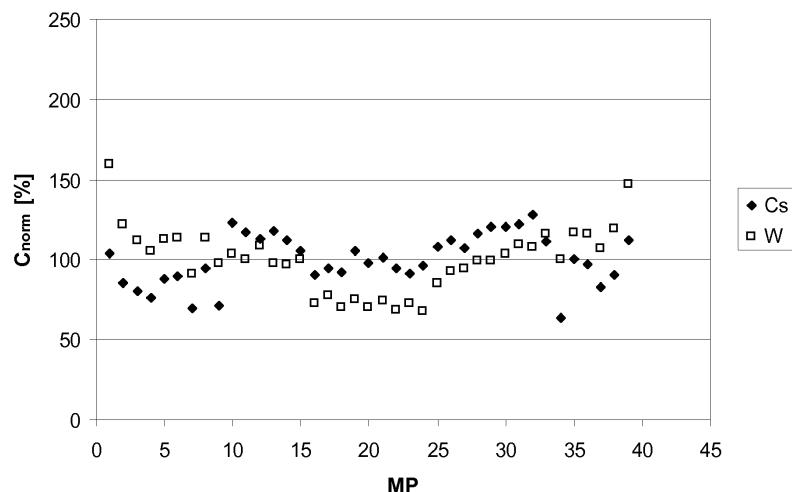
도면6e



2 mm

작업 영역 1

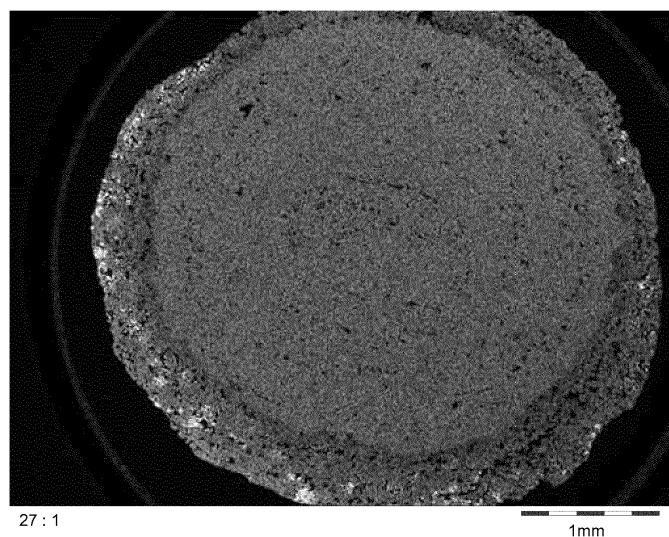
도면6f



MP는 측정 스팟을 나타냄

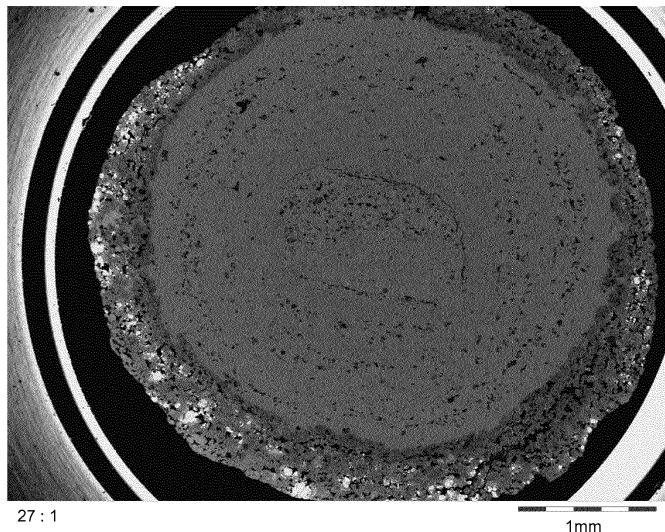
도면7a

물질 대조 영상



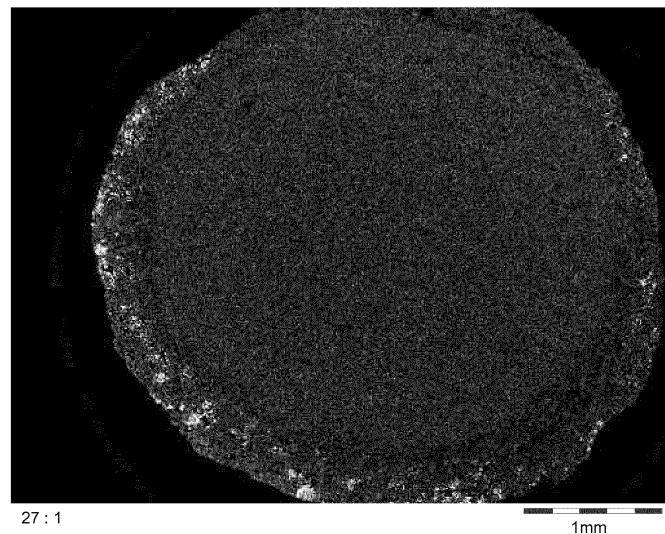
도면7b

Cs의 EDX 맵핑



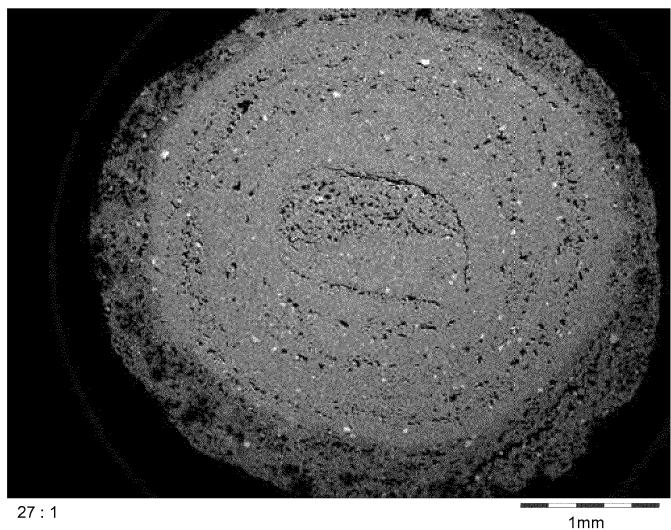
도면7c

W의 EDX 맵핑



도면7d

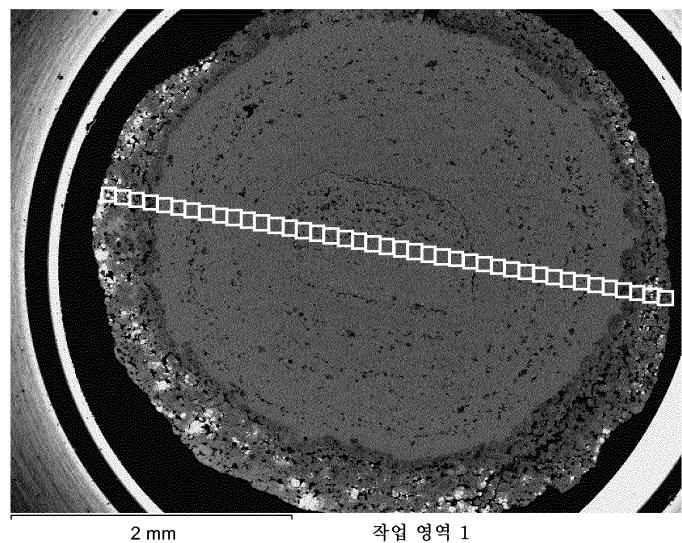
Al의 EDX 맵핑



27 : 1

1mm

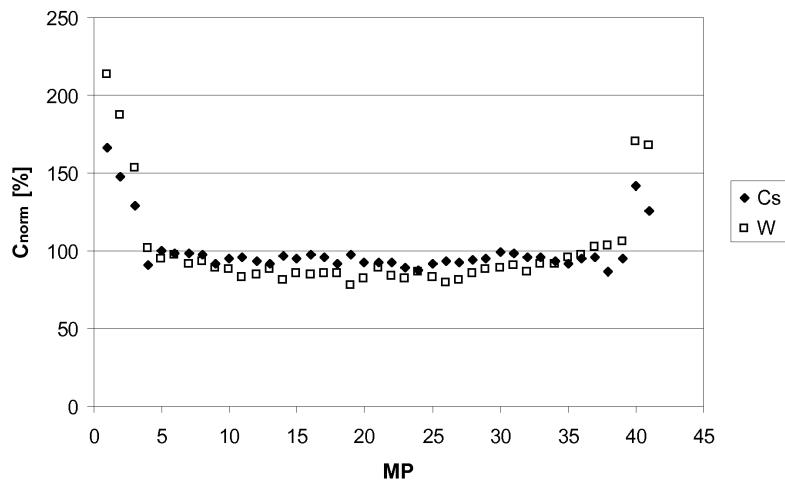
도면7e



2 mm

작업 영역 1

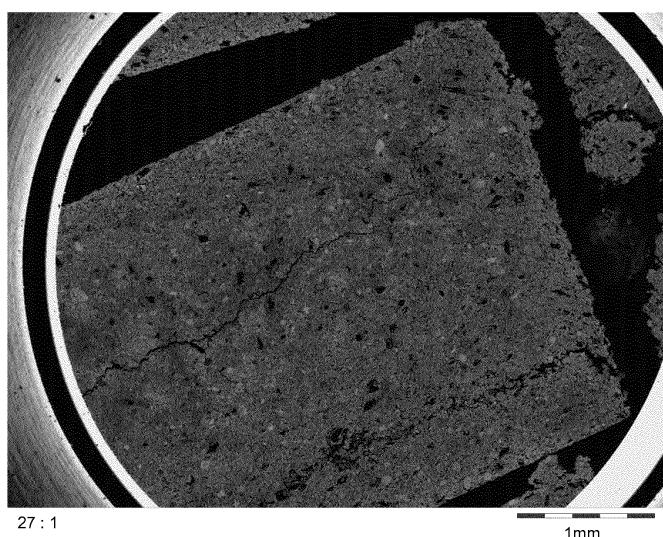
도면7f



MP는 측정 스팟을 나타냄

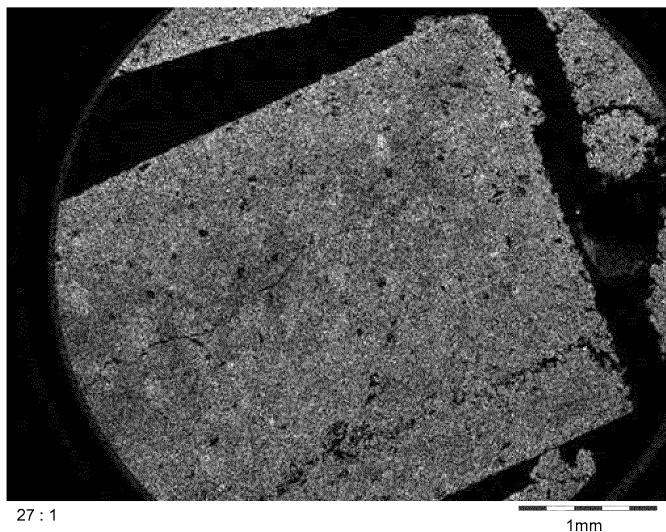
도면8a

물질 대조 영상



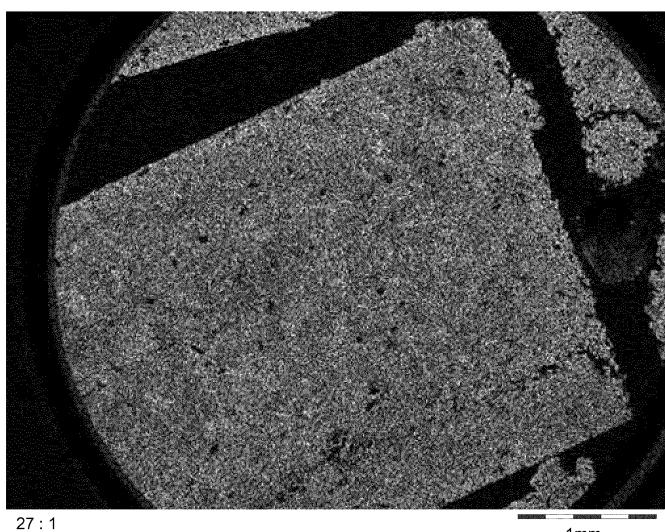
도면8b

Cs의 EDX 맵평



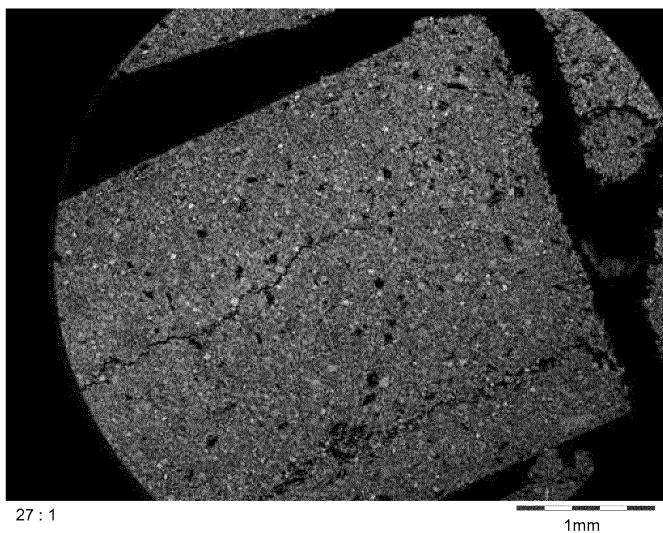
도면8c

W의 EDX 맵평



도면8d

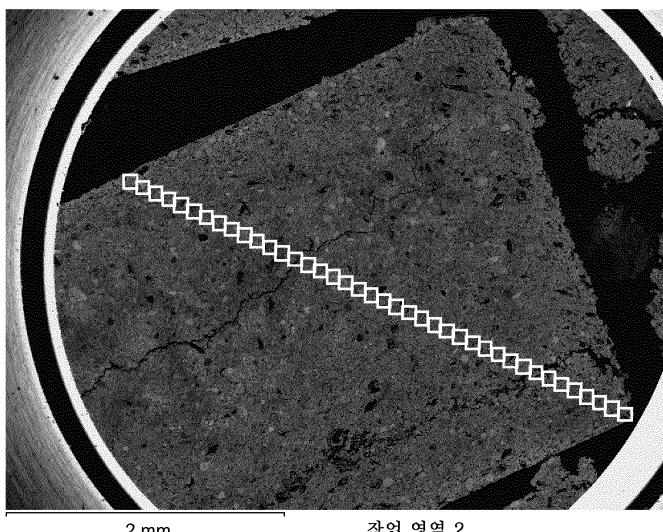
Al의 EDX 맵평



27 : 1

1mm

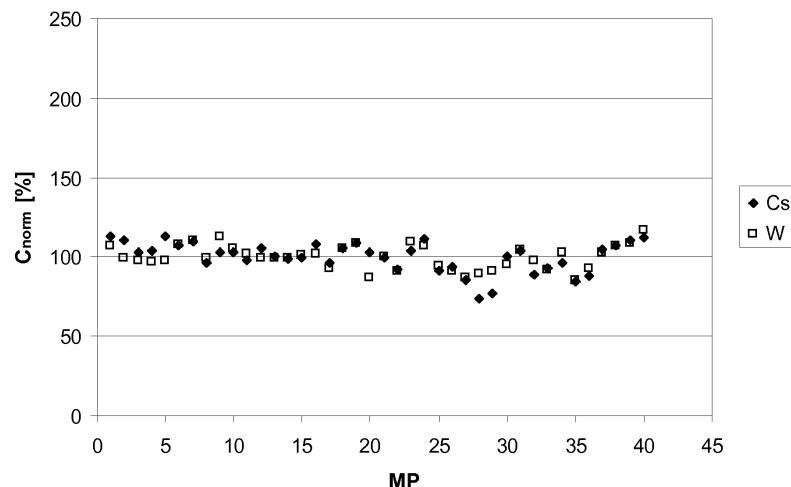
도면8e



2 mm

작업 영역 2

도면8f



MP는 측정 스팟을 나타냄