

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)(51) Int. Cl.⁷
B01J 35/06(45) 공고일자 2005년07월01일
(11) 등록번호 10-0498787
(24) 등록일자 2005년06월23일(21) 출원번호 10-2001-0059189
(22) 출원일자 2001년09월25일(65) 공개번호 10-2002-0030015
(43) 공개일자 2002년04월22일

(30) 우선권주장 00850158.7 2000년10월06일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 악조 노벨 엔.브이.
네덜란드 엔엘-6800 에스비 아르넬 피.오.박스 9300(72) 발명자 안나-카린, 델브
스웨덴,에스이-41674웨테보르그,보발스트랜드스가탄2보젠나,토카즈
스웨덴,에스이-44239쿤갈브,하콩스가탄4매츠,니스트롬
스웨덴,에스이-44252이테르비,단네마크스가탄31(74) 대리인 강석용
강명구

심사관 : 이종국

(54) 촉매담체 제조용 수성 슬러리, 촉매담체, 촉매 및 이의 제조방법 또는 촉매의 용도

요약

본 발명은 실리카졸, 마이크로 섬유 및 충전재 함유 슬러리로 함침된 섬유 종이를 포함하는 촉매 담체에 관계하며, 상기 마이크로 섬유는 Sedigraph 방법으로 측정시 200 내지 30,000 nm의 평균 입자크기를 가지며, 상기 충전재는 Sedigraph 방법으로 측정시 300 내지 10,000 nm의 평균 입자크기를 가짐을 특징으로 한다. 본 발명은 또한 촉매 담체 제조방법, 이를 위해 유용한 슬러리, 이러한 촉매 담체를 포함한 촉매 및 촉매의 용도에 관계한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 촉매 담체, 이의 제조방법, 이의 제조에 사용되는 슬러리, 이러한 담체를 포함하는 촉매, 및 과산화수소 제조용 촉매 담체에 관계한다.

수많은 화학공정은 고체 촉매와 접촉하는 기상 또는 액상에서의 반응이 관련된다. 이러한 촉매는 촉매 활성물질이 침적되는 담체를 포함한다. 담체는 촉매의 취급을 용이하게 하며 부피에 대한 표면비율을 높게 만드는 역할을 한다. 담체는 입자 형태(촉매 반응기에 배치될 때 무작위로 배향되는)이거나 구조체(촉매 반응기에 배치될 때 무작위성이 제거된)일 수 있다.

구조체는 취급이 용이하며 촉매 활성물질이 침적될 수 있는 담체 재료가 함침된 섬유 종이로부터 제조될 수 있다. WO 97/31710은 충전재, 졸 및 분산매체로 광물 섬유종이를 함침함으로써 촉매 담체를 제조하는 방법을 발표한다.

기체-액체 반응이 관련된 공정에서 촉매는 상당한 기계적 응력을 받으며 충분한 내구성을 갖는 구조체를 제조하기가 곤란하다. 이러한 가스-액체 반응의 일례는 안트라퀴논 또는 그 유도체의 수첨반응으로서, 이것은 안트라퀴논 공정에서 과산화수소 생성에 중요한 단계이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

높은 기계적 강도 및 내구성뿐만 아니라 고 효율을 갖는 촉매 구조체 제조에 사용될 수 있는 촉매 담체 제공이 본 발명의 목적이다.

액체 또는 기체의 존재하에서 촉매 반응을 수행하는데 개선된 공정을 제공하는 것이 본 발명의 또다른 목적이다.

특히 안트라퀴논 공정에 따라 과산화수소를 제조하기 위한 개선된 공정 제공도 본 발명의 목적이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 한 측면은 실리카졸, 마이크로 섬유 및 충전재 함유 수성 슬러리로 함침된 섬유 종이를 포함하는 촉매 담체에 관계하며, 상기 마이크로 섬유는 Sedigraph 방법으로 측정시 200 내지 30,000 nm, 특히 500 내지 10,000 nm의 평균 입자 크기를 가지며, 상기 충전재는 Sedigraph 방법으로 측정시 300 내지 10,000 nm, 특히 1,000 내지 4,000 nm의 평균 입자 크기를 갖는다. sedigraph 방법에서 평균 입자크기는 침전에 의해 결정되며 스톡스 법칙에 따라서 50% 축적 질량 비율에서 구형 직경으로서 평가된다. 마이크로 섬유의 직경에 대한 길이의 평균 비율은 (즉, 길이:직경의 평균 비율은) 3:1 내지 40:1, 특히 6:1 내지 20:1 이다(현미경 영상으로 측정시).

본 발명은 또한 위에서 언급된 슬러리로 섬유 종이를 함침시키는 단계를 포함하는 촉매 담체 제조방법에 관계한다.

본 발명은 또한 촉매 담체 제조용 슬러리에 관계한다.

상기 입자크기범위와 길이:직경 비율의 범위내에 속하는 마이크로 섬유의 존재는 특히 유동 액체-기체 혼합물과 장기간 접촉해서 사용하는 경우에 촉매 담체의 구조적 강도 및 내구성을 개선시킨다.

적당한 마이크로 섬유는 유리섬유, 세라믹 섬유 또는 헬로이사이트, 펠리고스카이트, 규회석과 같은 광물 섬유에서 선택될 수 있다.

실리카는 바인더로서 작용하며 촉매 활성물질이 침적된 최종 촉매 담체에서 담체 재료에 고표면적을 제공하는 역할을 한다.

평균 입자크기가 5 내지 100nm, 특히 10 내지 70nm인 수성 실리카졸이 선호된다. 선호되는 실리카졸은 넓은 입자크기 분포를 가져야 한다. 졸의 입자크기 분포의 상대적 표준 편차는 15% 이상, 특히 30% 이상, 최대 140% 이다. 입자 크기 분포의 상대적 표준 편차는 입자크기 분포의 표준편차와 수평균 입자크기의 비율에 해당하며 동적 광 산란법을 사용하여 측정될 수 있다. 또한 상이한 평균 입자크기 또는 입자크기 분포를 갖는 실리카졸 혼합물이 사용될 수 있다. 넓은 입자크기 분포를 갖는 실리카졸의 평균 입자크기는 실리카졸 건조 중량당 동일한 표면적(Sears 적정법으로 측정된)의 구형 입자를 가진 단일분산 실리카졸의 입자 직경으로 정의된다. 실리카졸은 음이온성, 양이온성 또는 비이온성일 수 있다. 선호되는 실리카졸은 음이온성이며 암모늄, 칼륨 또는 나트륨 이온을 써서 pH 7 이상에서 안정화된다. 슬러리에서 실리카졸의 양(SiO_2 로서 측정된)은 40 내지 90%, 특히 50 내지 80%이다(건조 중량으로서).

적합한 충전재는 벤토나이트, 스멕타이트 또는 카올린과 같은 탈크 또는 점토재료에서 선택될 수 있다. 충전재 입자의 선호되는 형상은 동일 차원에 가깝다. 즉, 형상은 큰 신장이 없다. 충전재 입자의 직경에 대한 평균 길이의 비율은(즉, 길이:직경의 평균 비율은) 현미경 영상으로 측정시 3:1 미만, 특히 2:1 미만이다. 충전재의 존재는 침전 개시 전 슬러리의 수명을 증가시키고 최종 촉매 담체의 내구성과 기계적 강도를 향상시킨다.

슬러리에서 마이크로 섬유와 충전재의 총량은 10 내지 60%, 특히 20 내지 50% 이다(건조중량). 마이크로 섬유에 대한 충전재의 중량비율(즉, 충전재:마이크로 섬유의 중량 비율)은 0 내지 3:1, 특히 1:3 내지 2:1 이다.

함침된 섬유 종이에서 섬유의 대부분은 함침 슬러리에 사용되는 마이크로 섬유보다 길며, 예컨대 0.001 내지 0.030 mm, 특히 0.002 내지 0.015mm의 섬유 직경과 1mm 이상, 특히 3mm 이상의 길이를 가진다. 섬유 길이의 상한값은 중요하지 않지만 최대 100 mm 이거나 심지어 1000 mm 가 될 수도 있다. 섬유종이는 광물 섬유 또는 유리 섬유로 제조된다. 이러한 섬유종이는 WO 97/31710 및 US 4,391,667에 발표된다.

섬유 종이 함침에 사용되는 슬러리는 액체, 특히 물에 교반하에서 실리카졸, 마이크로 섬유 및 충전재를 첨가하여 제조되며, 35 내지 75%, 특히 45 내지 70% 건조 함량을 갖는 균질 슬러리가 생성된다. 섬유 종이는 슬러리 분무 또는 침지에 의해 함침되고 물을 증발시켜 건조되고 실리카졸은 120°C 이하, 특히 20 내지 100°C에서 모든 물을 제거하기에 충분한 시간 동안 겔화된다. 알루미늄, 지르코늄, 마그네슘, 칼슘 또는 암모니아의 아세트산염 또는 질산염을 첨가함으로써 겔화가 가속될 수 있다. 필수적이지는 않지만 pH 조절을 위해서 알카리금속의 규산염, 황산염, 인산염 또는 탄산염이나 산을 첨가할 수 있다. 함침 및 건조단계는 섬유 종이상 고체 함량을 증가시키기 위해서 한번, 두 번 또는 수회 반복될 수 있다. 함침 및 건조 단계 후 함침된 섬유 종이를 산화대기에서 450 내지 850°C, 특히 500 내지 750°C의 고온으로 존재할 수 있는 모든 유기물을 제거하기에 충분한 시간동안 약 0.2 내지 5 시간동안 가열할 수 있다. 함침 및 건조된 섬유 종이는 충전재 및 마이크로 섬유가 없이 실리카졸을 써서 추가로 함침되고 건조되면 최종 촉매 담체의 성질이 향상된다.

함침된 섬유 중이는 평탄하거나 주름질 수 있으며 함침 전 또는 후에 원형, 싸인파형, 사각형, 사다리꼴, 또는 삼각형의 단면을 가지며 직경이 0.5 내지 10mm, 특히 1 내지 3 mm인 관통 채널이 제공된 구조체로 형성될 수 있다. 예컨대 WO 97/31710 또는 US 4552748에 발표된 대로 병렬 관통채널이 있는 구조체(단일체)에 함침 또는 비함침 섬유종이로 된 평탄하고 주름진 쉬이트를 조합할 수 있다. 예컨대 화학 반응기에서 사용시 반응물의 주흐름에 평행한 관통채널과 상기 방향에 수직인 통로 또는 정적 믹서에서처럼 비-평행 채널이 제공된 다른 모양의 구조체를 제조할 수도 있다. 평행한 관통 채널이 있는 구조체가 가장 선호된다.

위에서 기술된 대로 제조된 촉매담체는 충전재 및 마이크로 섬유로 보강된 다공성 실리카 구조를 가진다. 1000℃에서 연소시킨 후 (모든 물과 유기물질을 제거하기 위해서) SiO_2 로서 측정된 실리콘의 총함량은 70 내지 92%, 특히 75 내지 88중량%이며, 연소후 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 로 측정된 칼슘과 마그네슘의 총함량은 24% 미만, 특히 18중량%미만이다. 연소후 Al_2O_3 로서 측정된 알루미늄의 총함량은 1 내지 30%, 특히 2 내지 20중량%이고, 연소후 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 로서 측정된 나트륨, 칼륨 및 철의 총함량은 3% 미만, 특히 2중량% 미만이다. 비표면적(BET-방법)은 10 내지 300 m^2/g , 특히 30 내지 200 m^2/g 이다. 이러한 촉매 담체는 화학공정에서 장기간 사용하는 동안 내구성과 탁월한 기계적 강도를 보여준다.

본 발명은 0.1 내지 50중량%, 특히 0.2 내지 25중량%의 양으로 촉매활성물질이 침적된 촉매담체를 포함하는 포화촉매에 관계한다. 적당한 촉매활성물질은 주기율표 8B족 및 1B족 금속(금속 산화물 또는 황화물 형태로)에서 선택되며, 특히 니켈, 팔라듐, 백금, 코발트, 로듐, 루테튬, 금, 은 또는 이의 혼합물에서 선택되고 니켈, 팔라듐, 백금 및 금과 팔라듐을 50% 이상 포함하는 혼합물이 특히 선호된다.

본 발명은 촉매 담체상에 촉매 활성물질을 침적시키는 단계를 포함하는 구조화된 촉매 제조방법에도 관계한다. 침적단계는 촉매담체를 촉매활성 금속용액으로 함침시키고 함침된 담체를 환원제로 처리함으로써 금속을 침전시키는 단계를 포함하는 공지 방법에 의해 수행된다. 적당한 방법은 US 4521531 또는 EP 878235에 발표된다.

또한 본 발명은 촉매를 액체 또는 기체와 접촉시키는 과정이 관련되는 화학공정에서 구조화된 촉매의 용도에 관계한다. 하나 이상의 구조화된 촉매 블록이 반응기에서 베드를 형성하고 이를 통해서 반응물이 함께 흐른다. 이러한 공정의 예는 질산염, 아질산염을 수용액에서 질소로 환원시키는 수첨반응과 부동화 된 바이오촉매(효소, 세포)형태의 구조화된 촉매를 써서 수행된 반응을 포함한다.

본 발명의 한 측면에서 촉매는 액상에 존재하는 유기화합물, 예컨대 액체 용매에 용해된 유기화합물은 수첨반응에서 사용되고, 촉매와 접촉하는 기상에서 수소와 반응된다. 이러한 공정의 예는 열분해 가솔린의 수소처리, 니트로벤젠은 아닐린으로 수첨반응, 지방 경화이다.

본 발명의 또다른 측면은 유기용매에서 안트라퀴논 또는 그 유도체를 교대로 산화 및 수첨반응시키는 안트라퀴논 공정에서 과산화수소를 제조하는 방법에 관계하며, 용액과 기체 수소는 구조화된 촉매 베드를 통해 흐른다.

수첨반응은 10 내지 1500 kPa, 특히 200 내지 600 kPa 의 압력과 0 내지 100 °C, 특히 40 내지 70°C의 온도에서 수행된다. 특히 2-알킬-9,10-안트라퀴논과 이의 4수화물 형태와 같은 알킬화 된 안트라퀴논이 사용된다. 유용한 알킬-안트라퀴논의 예는 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 2-헥센일안트라퀴논, 알킬안트라퀴논의 공용 혼합물, 2-아밀안트라퀴논 혼합물과 이의 4수화물 유도체이다. 실시 용액은 퀴논 용매와 히드로퀴논 용매를 포함한다. 적당한 퀴논 용매는 방향족, 지방족 또는 나프텐계 탄화수소, 예컨대 벤젠, t-부틸벤젠이나 트리메틸 벤젠과 같은 알킬화 또는 폴리알킬화 벤젠, t-부틸톨루엔이나 메틸나프탈렌과 같은 알킬화 톨루엔 또는 나프탈렌을 포함한다. 적합한 히드로퀴논 용매는 알킬 포스페이트, 알킬포스페이트, 노닐 알콜, 알킬시클로헥산올 에스테르, N,N-디알킬카보아미드, 테트라알킬 우레아, N-알킬-2-피롤리돈을 포함한다. 선호되는 히드로퀴논 용매는 미국특허 4800073, 4800074에 발표되며 N,N'-디알킬 치환된 알킬렌우레아와 같은 고리형 우레아와 알킬치환된 카프로락탐을 포함한다.

안트라퀴논에 대한 추가 세부사항은 Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Ed., 1993, Vol. 13, pp 961-995, US 4552748 및 US 5063043에서 발견된다.

본 발명에 따른 촉매는 과산화수소 제조를 위한 안트라퀴논 공정에서 수첨 단계에서처럼 상당한 기계적 응력을 받을지라도 높은 활성과 장기간 안정성을 가진다.

실시예

물에 실리카졸과 하나 이상의 추가 첨가제를 첨가하고 균질 슬러리가 수득될 때까지 혼합물을 교반시킴으로써 수성 슬러리 A~F 가 제조된다. 기준으로서 순수한 실리카졸이 샘플 G에서 사용된다. 모든 샘플에서 실리카졸은 음이온성이고 50 중량%의 SiO_2 함량, pH 8.5~10, 10 내지 200 nm 의 넓은 입자크기분포, 35nm의 평균 입자크기와 42%의 상대적 표준편차를 가진다.

A. 16 kg 물, 84 kg 실리카졸, 11 kg 의 알루미늄실리케이트 조성을 갖는 세라믹 마이크로 섬유가 슬러리로 혼합된다. 1000 내지 5000nm의 섬유 직경과 10 이상의 길이:직경 비율을 갖는 세라믹 섬유가 사용된다. 안정성과 균일성은 보통이지만 슬러리가 섬유 종이체를 함침시키는데 사용된다.

B. A 와 동일한 실리카졸 84kg, 30kg 실리카졸 "12" 및 30kg 규회식 광물 섬유가 슬러리로 혼합된다. 실리카졸 "12"은 40 중량% SiO_2 함량을 가지며 평균 입자크기가 12nm이고 단일분산성이다. 평균 입자크기가 4300nm이고 길이:직경 비율이 8:1인 광물 섬유가 사용된다. 안정성과 균일성은 보통이지만 슬러리가 섬유 종이체를 함침하는데 사용된다.

C. 광물 섬유는 평균 입자크기가 20,000nm이고 길이:직경 비율이 6:1인 것을 제외하고는 B의 경우와 동일한 슬러리 조성이 사용되었다. 안정성 및 균일성은 보통이지만 이 슬러리는 섬유 종이체를 균일하게 함침시키지 못한다.

D. A와 동일한 실리카졸 6kg, B와 동일한 규회석 광물 섬유 0.6kg, 0.4kg의 펠리고스카이트 광물섬유가 혼합되어 슬러리가 된다. 100nm의 섬유 직경과 10의 길이:직경 비율을 갖는 펠리고스카이트가 사용되었다. 안정성 및 균일성이 양호하며 섬유 종이체 함침에 슬러리가 사용될 수 있었다.

E. A와 동일한 실리카졸 100 kg, B와 동일한 규회석 광물 섬유 10 kg, 카울린 충전재 20kg이 혼합되어 슬러리가 된다. 2000 nm의 평균 입자크기를 갖는 카울린 충전재가 사용되었다. 안정성 및 균일성이 양호하며 섬유 종이체 함침에 슬러리가 사용될 수 있었다.

F. 카울린 충전재가 400 nm의 평균 입자크기를 갖는 점을 제외하고는 E와 동일한 슬러리 조성이 사용되었다. 안정성 및 균일성이 양호하며 섬유 종이체 함침에 슬러리가 사용될 수 있었다.

G. 회석이냐 첨가제 없이 A와 동일한 실리카졸이 사용되었다. 안정성 및 균일성이 탁월하고 종이 섬유체 함침에 사용될 수 있다.

슬러리샘플	A	B	C	D	E	F	G
고체 함량 중량%	47.5%	55%	55%	56%	60%	60%	50%

US 4552748에 발표된 대로 직경이 1-3mm인 병렬 관통채널을 갖는 구조체(단일체)에 평탄하고 주름진 광물 섬유 종이 쉬이트가 조합된다. 광물 섬유 종이 구조체를 침지시키고 70 내지 360분간 40 내지 90℃에서 공기 건조시키고 최대 500 내지 600℃까지 120 내지 300분간 공기중에 가열함으로써 촉매담체를 제조하는 데 상기 샘플이 사용되었다.

샘플 A의 경우에 침지 및 건조가 한번 반복되었고 샘플 G의 경우에 침지 및 건조가 3회 반복되었다.

각 함침된 편에 대해 BET 표면적 및 조성이 측정되었다. 15 mm 직경의 봉을 편에 압착함으로써 기계적 강도가 "탁월", "양호", "보통", "불량"으로 분류된다. 손실된 고체 물질로 인한 손상이 탐지될 수 있을 때까지 단일체를 통해 기체 및 액체를 통과시켜 부식률이 측정되었다. 벤치 스케일 반응기에서 안트라퀴논 공정의 실시용액 수침반응에서 촉매 활성도가 측정되었다. 수침반응 이전에 단일체에 동일한 양의 팔라듐이 침적된다. 결과는 표 1에 도시된다.

표 1.

샘플	BET (m ² /g)	SiO ₂ (중량%)	Al ₂ O ₃ (중량%)	CaO+ MgO (중량%)	Na ₂ O+ K ₂ O + Fe ₂ O ₃ (중량%)	기계적 강도	부식률 (기준G)	촉매 활성도 (기준G)
A	55	85%	10%	3%	< 1%	탁월	50%	75%
B	50	77%	2%	19%	< 1%	탁월	< 35%	85%
C ¹⁾	--	77%	2%	19%	< 1%	-	-	-
D	--	83%	4%	10%	1%	보통	(high)	-
E	40	79%	10%	8%	1%	양호	< 25%	110%
E-plus ²⁾	40	78%	10%	9%	1%	불량	-	100%
F ³⁾	-	79%	10%	8%	1%	보통	-	-
G	71	-	-	-	-	탁월	100%	100%

1) 비교적 가는 채널의 일부가 막혀서 테스트될 수 없었다.

2) 부식률이 테스트되지 않는다.

3) 부식률 또는 촉매 활성도가 테스트되지 않았다.

슬러리에 침지와 구조체 건조 사이에 실온에서 8분간 3.3중량% 아세트산 마그네슘 수용액에서 침지된 것을 제외하고는 "E"와 동일하게 "E-plus"샘플이 제조되었다.

발명의 효과

슬러리에 마이크로 섬유를 포함시킨 샘플은 크게 저하된 부식률을 보인다. 샘플 E의 경우에서처럼 초기 기계적 강도가 낮은 샘플에서도 부식률이 낮다. 또한 마이크로 섬유가 구조에 포함될 때 높은 촉매 활성도가 유지될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

실리카졸, 마이크로 섬유 및 충전재를 포함하는 슬러리로 함침된 섬유 중이를 포함하는 촉매 담체에 있어서, 마이크로 섬유가 Sedigraph 방법으로 측정시 200 내지 30,000 nm의 평균 입자크기를 가지며 충전재가 Sedigraph 방법으로 측정시 300 내지 10,000 nm의 평균 입자크기를 가짐을 특징으로 하는 촉매 담체.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 마이크로 섬유가 Sedigraph 방법으로 측정시 500 내지 10,000 nm 의 평균 입자크기를 가짐을 특징으로 하는 촉매 담체.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 마이크로 섬유의 길이:직경 평균 비율이 현미경 영상에서 측정 시 3:1 내지 40:1 임을 특징으로 하는 촉매 담체.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 마이크로 섬유가 유리 섬유, 세라믹 섬유, 광물 섬유 또는 이의 혼합물에서 선택됨을 특징으로 하는 촉매 담체.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 마이크로 섬유가 헬로이사이트, 펠리고스카이트, 규회석 또는 이의 혼합물에서 선택됨을 특징으로 하는 촉매 담체.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 충전재가 Sedigraph 방법으로 측정시 1000 내지 4000 nm 의 평균 입자크기를 가짐을 특징으로 하는 촉매 담체.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 충전재 입자의 길이:직경 평균 비율이 현미경 영상에서 측정 시, 길이/직경의 비를 기준으로 3:1 미만 임을 특징으로 하는 촉매 담체.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 충전재가 탈크, 벤토나이트, 스멕타이트형 점토, 카올린 또는 이의 혼합물에서 선택됨을 특징으로 하는 촉매 담체.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, 함침될 종이에 있는 섬유가 함침 슬러리에 사용되는 마이크로 섬유보다 길이가 긴 것을 특징으로 하는 촉매 담체.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 관통 채널이 제공된 구조체 형태의 촉매 담체.

청구항 11.

실리카졸, 마이크로 섬유 및 충전재를 포함하는 슬러리로 섬유 종이를 함침하는 단계를 포함하는 제 1 항 내지 10 항 중 한 항에 따른 촉매 담체 제조방법에 있어서, 마이크로 섬유가 Sedigraph 방법으로 측정시 200 내지 30,000 nm의 평균 입자크기를 가지며 충전재가 Sedigraph 방법으로 측정시 300 내지 10,000 nm의 평균 입자크기를 가짐을 특징으로 하는 촉매 담체 제조방법.

청구항 12.

실리카졸, 마이크로 섬유 및 충전재를 포함하는 제 1 항 내지 10 항 중 한 항에 따른 촉매 담체 제조용 수성슬러리에 있어서, 마이크로 섬유가 Sedigraph 방법으로 측정시 200 내지 30,000 nm의 평균 입자크기를 가지며 충전재가 Sedigraph 방법으로 측정시 300 내지 10,000 nm의 평균 입자크기를 가짐을 특징으로 하는 촉매 담체 제조용 수성슬러리.

청구항 13.

촉매 활성 물질이 침적된 제 1 항 내지 10 항 중 한 항에 따른 촉매 담체를 포함한 촉매.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 촉매 활성물질이 니켈, 팔라듐, 백금, 코발트, 로듐, 루테튬, 금, 은 또는 이의 혼합물에서 선택됨을 특징으로 하는 촉매.

청구항 15. 삭제

청구항 16.

제 13 항의 촉매와 접촉하는 액상 유기화합물을 기상 수소로 수첨반응시키는 방법.

청구항 17.

유기 용매 실시용액에서 안트라퀴논 또는 이의 유도체를 교대로 산화 및 수첨반응시키는 안트라퀴논 공정에 따른 과산화수소 제조방법에 있어서, 실시용액과 수소기체가 제 13 항의 촉매 베드를 통과함을 특징으로 하는 과산화수소 제조방법.

청구항 18.

제 11항에 있어서, 마이크로 섬유의 길이:직경 평균 비율이 3:1 내지 40:1임을 특징으로 하는 촉매담체 제조방법.

청구항 19.

제 11 항에 있어서, 마이크로 섬유가 Sedigraph 방법으로 측정시 500 내지 10,000nm의 평균 입자크기를 가짐을 특징으로 하는 촉매담체 제조방법.

청구항 20.

제 11 항에 있어서, 함침될 종이에 있는 섬유가 함침 슬러리에 사용되는 마이크로 섬유보다 길이가 긴 것을 특징으로 하는 촉매 담체.