



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월12일
(11) 등록번호 10-1296078
(24) 등록일자 2013년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. C1..)	(73) 특허권자
<i>B01J 21/04</i> (2006.01) <i>B01J 23/46</i> (2006.01)	바스프 에스이
<i>C01B 7/04</i> (2006.01)	독일 루드비히afen, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)
(21) 출원번호 10-2008-7006665	(72) 발명자
(22) 출원일자(국제) 2006년08월22일	슈베르트 올가
심사청구일자 2011년08월22일	독일 67063 루드비히afen 알빈-미타슈-플라츠 11
(85) 번역문제출일자 2008년03월19일	제싱 마르틴
(65) 공개번호 10-2008-0034213	독일 67165 발트제 오스트프로이센슈트라쎄 7
(43) 공개일자 2008년04월18일	(뒷면에 계속)
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/065559	(74) 대리인
(87) 국제공개번호 WO 2007/023162	김성기, 김진희
국제공개일자 2007년03월01일	
(30) 우선권주장	
10 2005 040 286.0 2005년08월25일 독일(DE)	
(56) 선행기술조사문헌	
KR100150449 B1*	
WO2001010550 A1*	
KR1019900004065 B1	
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌	

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 알파 알루미나를 주성분으로 하는 기계적으로 안정한 촉매

(57) 요 약

본 발명은 지지체 물질로서 산화알루미늄을 포함하는 지지체 상에서 1종 이상의 활성 금속을 포함하고, 상기 지지체에서 산화알루미늄은 본질적으로 알파 산화알루미늄으로 이루어진 높은 기계적 안정성을 갖는 기상 반응용 촉매에 관한 것이다.

루테늄, 구리 및/또는 금은 활성 금속으로 바람직하다.

본 발명에 따른 특히 바람직한 촉매는 알파 Al_2O_3 을 포함하는 지지체 상에서 촉매의 총 중량을 기준으로 각 경우에

- 루테늄, 구리 및/또는 금 0.001~10 중량%,
- 1종 이상의 알칼리 토금속 0~5 중량%,
- 1종 이상의 알칼리 금속 0~5 중량%,
- 1종 이상의 희토류 금속 0~10 중량%,
- 팔라듐, 백금, 오스뮴, 이리듐, 은 및 레늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 추가 금속 0~10 중량%를 포함한다.

촉매는 바람직하게는 염화수소의 산화에 사용된다(Deacon 반응).

(72) 발명자

자이데만 로타르

독일 68169 만하임 가르텐펠트슈트라쎄 10

카르헤스 마르틴

독일 67434 노이스타트 에르펜스타인슈트라쎄 12

그라셀러 토마스

독일 67117 림부르거호프 란다우어 슈트라쎄 8

존 마르틴

독일 35102 로라 하인부흐슈트라쎄 11

특허청구의 범위

청구항 1

평균 입경이 10~200 μm 이고, 지지체 상에 1종 이상의 활성 금속을 포함하고, 지지체 물질로서 산화알루미늄을 90 중량% 이상 함유하고, 지지체 내 산화알루미늄은 지지체 내 전체 산화알루미늄을 기준으로 α -산화알루미늄을 90 중량% 이상 함유하는 분말 형태로 높은 기계적 안정성을 갖는 유동상 촉매 상에서, 염화수소를 산소에 의해 촉매적 산화시켜 염소를 제공하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 활성 금속(들)은 원소 주기율표의 7족 내지 11족의 원소들 중에서 선택하는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 활성 금속은 루테늄, 구리 및 금 중의 1종 이상인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

촉매는 각각 촉매의 총 중량을 기준으로

- a) 루테늄, 구리 및 금 중의 1종 이상 0.001~10 중량%,
- b) 1종 이상의 알칼리 토금속 0~5 중량%,
- c) 1종 이상의 알칼리 금속 0~5 중량%,
- d) 1종 이상의 희토류 금속 0~10 중량%,
- e) 팔라듐, 백금, 오스뮴, 아리듐, 은 및 레늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 추가 금속 0~10 중량%를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 활성 금속은 루테늄인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 알파 산화알루미늄은 1000°C 초과의 온도로 감마 산화알루미늄을 가열시키는 단계에 의해 제조되는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 촉매적 산화는 > 350°C의 반응 온도에서 수행하는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 지지체로서 알파 산화알루미늄을 주성분으로 하는 기계적으로 안정한 촉매에 관한 것이다. 본 발명은 또한 산소에 의한 염화수소의 촉매 산화로 염소를 얻기 위한 촉매 및 또한 상기 촉매를 사용하는 염화수소의 촉매 산화 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 1868년 Deacon에 의해 개발된 염화수소의 촉매 산화 방법에 있어서는, 발열성 평형 반응으로 산소에 의해 염화수소를 산화시켜 염소를 형성한다. 염화수소에서의 염소로의 전환은 염소 생성을 염소-알칼리 전기분해에 의한 수산화나트륨 생성과 분리할 수 있다. 그러한 분리는 염소에 대한 세계적 수요가 수산화나트륨에 대한 수요보다 강력하게 성장하고 있기 때문에 대단히 매력적이다. 또한, 염화수소는, 예를 들어 포스겐화 반응에서, 예컨대 이소시아네이트 생성시 부산물로서 대량으로 얻어진다.
- [0003] EP-A 0 743 277은 염화수소의 촉매 산화에 의한 염소의 제조 방법으로서, 루테늄 함유 지지된 촉매를 사용하는 방법을 개시하고 있다. 여기서, 루테늄은 루테늄 클로라이드, 루테늄 옥시클로라이드, 클로로루테네이트 착체, 루테늄 히드록사이드, 루테늄 아민 착체의 형태로 또는 추가로 지지체에 루테늄 착체의 형태로 공급된다. 촉매는 추가 금속으로서 팔라듐, 구리, 크롬, 바나듐, 망간, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속을 포함할 수 있다.
- [0004] GB 1,046,313에 따르면, 염화수소의 촉매 산화 과정 중 루테늄(III) 클로라이드는 산화알루미늄 상에서 촉매로 사용된다.
- [0005] 감마 산화알루미늄은 통상 산화알루미늄 지지체로 사용된다.
- [0006] 감마 산화알루미늄을 주성분으로 하는 촉매를 사용하는 기존 공정의 단점은 촉매의 기계적 강도가 낮다는 것이다. 반응기에서 촉매를 사용하는 동안 추가로 감소한다. 촉매의 기계적 강도가 낮으면 상당한 마모가 발생된다. 마모 및 미세 먼지 형성은 유동상 공정에서 집진장치(cyclone) 및 필터 또는 필터실의 과적을 유도할 수 있다.

발명의 상세한 설명

- [0007] 본 발명의 목적은 산화알루미늄 지지체의 기계적 강도를 향상시키는 것이다. 본 발명의 추가 목적은 특히 염화수소의 촉매 산화를 위하여 기계적 강도 또는 기상 반응이 증가된 촉매를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 목적은 지지체 물질로서 산화알루미늄을 포함하는 지지체 상에서 1종 이상의 활성 금속을 포함하고, 상기 지지체에서 산화알루미늄은 본질적으로 알파 산화알루미늄으로 이루어진 높은 기계적 안정성을 갖는 기상 반응을 위한 촉매에 의해 실현된다.
- [0009] 놀랍게도, 감마 산화알루미늄을 포함하는 지지체에 있어서, 감마 산화알루미늄에서 알파 산화알루미늄으로의 상전이는, 예를 들어 염화수소에서 염소로의 기상 산화에서 발생하는 온도보다 비교적 저온에서 적소에 발생한다 (380~400°C). 상기 방법으로 형성된 결정질 알파 산화알루미늄의 도메인은 촉매 성형체의 강도가 유의적으로 감소되고, 또한 사용된 촉매의 유의적으로 증가된 마모값으로 반영된다.
- [0010] 본 발명에 따라 사용된 지지체는 추가의 지지체 물질과 혼합하는 알파 산화알루미늄을 포함할 수 있다. 적당한 추가 지지체 물질은, 예를 들어 최대 50 중량%의 양으로, 예를 들어 흑연, 이산화규소, 이산화티타늄 및 이산화지르코늄, 바람직하게는 이산화티타늄 및 이산화지르코늄이다. 바람직하게는 지지체는 본질적으로, 예를 들어 90 중량% 이상의 범위의 산화알루미늄으로 이루어지고, 특히 바람직하게는 96 중량% 이상의 산화알루미늄을 포함한다. 지지체에서 산화알루미늄은 지지체 중 총 산화알루미늄을 기준으로 본질적으로, 바람직하게는 90 중량% 이상, 특히 바람직하게는 98 중량% 이상의 알파 산화알루미늄으로 이루어진다. 지지체의 상 조성은 XRD (X-선 회절)에 의해 측정할 수 있다.
- [0011] 통상, 본 발명의 촉매는 200°C 이상, 바람직하게는 320°C 이상, 특히 바람직하게는 350°C 이상의 온도에서 기상 반응을 수행하는데 사용한다. 하지만, 반응 온도는 일반적으로 600°C 이하, 바람직하게는 500°C 이하이다.
- [0012] 활성 금속으로서, 본 발명의 촉매는 임의의 활성 금속 및 또한 촉진제로서 추가의 금속을 포함할 수 있다. 통상 이들은 촉매의 중량을 기준으로 최대 10 중량%의 양으로 촉매에 포함된다.

- [0013] 본 발명의 촉매가 염화수소의 촉매 산화에 사용되는 경우(Deacon 공정), 활성 금속은 원소 주기율표의 7족 내지 11족의 원소 중에서 선택한다.
- [0014] 특히 바람직한 활성 금속은 루테늄, 구리 및/또는 금이다.
- [0015] 지지된 구리 또는 루테늄 촉매는 지지체 물질을, 예를 들어 CuCl_2 또는 RuCl_3 의 수용액 및, 적당한 경우, 바람직하게는 염화물의 형태인 도핑용 촉진제로 함침시켜 얻을 수 있다. 촉매의 성형은 지지체 물질의 함침 후, 또는 바람직하게는 함침 전에 수행할 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따른 금 함유 촉매는 가용성 금 화합물의 수용액 형태로 금을 도포한 후 건조 또는 건조 하소에 의해 얻을 수 있다. 금은 바람직하게는 지지체에서 AuCl_3 또는 HAuCl_4 로 공급된다.
- [0017] 염화수소의 촉매 산화를 위한 본 발명의 루테늄 함유 촉매, 구리 함유 촉매 및/또는 금 함유 촉매는 팔라듐, 백금, 오스뮴, 이리듐, 은 및 레늄 중에서 선택된 1종 이상의 새로운 금속의 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 또한 1종 이상의 추가 금속으로 촉매를 도핑할 수 있다. 적당한 도핑용 촉진제는 알칼리 금속, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘, 바람직하게는 리튬, 나트륨 및 칼륨, 특히 바람직하게는 칼륨, 알칼리 토금속, 예컨대 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨, 바람직하게는 마그네슘 및 칼슘, 특히 바람직하게는 마그네슘, 희토류 금속, 예컨대 스칸듐, 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴 및 네오디뮴, 바람직하게는 스칸듐, 이트륨, 란탄 및 세륨, 특히 바람직하게는 란탄 및 세륨, 또는 이의 혼합물, 또한 티타늄, 망간, 몰리브덴 및 주석이다.
- [0018] 염화수소의 산화를 위해 본 발명에 따른 바람직한 촉매는 촉매의 총 중량을 기준으로 각 경우에
- [0019] a) 루테늄, 구리 및/또는 금 0.001~10 중량%, 바람직하게는 1~3 중량%,
- [0020] b) 1종 이상의 알칼리 토금속 0~5 중량%, 바람직하게는 0~3 중량%,
- [0021] c) 1종 이상의 알칼리 금속 0~5 중량%, 바람직하게는 0~3 중량%,
- [0022] d) 1종 이상의 희토류 금속 0~10 중량%, 바람직하게는 0~3 중량%,
- [0023] e) 팔라듐, 백금, 오스뮴, 이리듐, 은 및 레늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 추가 금속 0~10 중량%, 바람직하게는 0~1 중량%
- [0024] 를 포함한다. 제시된 중량은 금속의 중량을 기준으로 하지만, 금속은 통상 지지체 상에 산화물 형태로 존재한다.
- [0025] 루테늄은 활성 금속으로서 상당히 바람직하고, 통상 촉매의 중량을 기준으로 0.001~10 중량%의 양으로 포함된다. 특정 구체예에 있어서, 본 발명의 촉매는 지지체로서 알파 산화알루미늄 상에 루테늄 약 1~3 중량%, 예를 들어 약 1.6 중량%를 포함하고, 추가 활성 금속 및 촉진제 금속 없이, 루테늄과 함께 RuO_2 로 존재한다.
- [0026] 본 발명의 촉매는 지지체 물질을 금속 염의 수용액으로 함침시켜 얻는다. 금과는 별도의 금속은 통상 지지체에 클로라이드, 옥시클로라이드 또는 옥사이드 수용액으로 공급된다. 촉매의 성형은 지지체 물질의 함침 후 또는 바람직하게는 함침 전에 수행될 수 있다. 또한 본 발명의 촉매는 평균 입경이 10~200 μm 의 분말 형태인 유동상 촉매로 사용된다. 고정상 촉매로서는, 통상 촉매 성형체의 형태로 사용된다.
- [0027] 이후, 성형체 또는 분말은, 예를 들어 질소, 아르곤 또는 대기 하에 100~400°C, 바람직하게는 100~300°C의 온도에서 건조 및, 적당한 경우, 하소될 수 있다. 성형체 또는 분말은 바람직하게는 100~150°C에서 우선 건조시킨 후 200~400°C에서 하소시킨다. RuO_2 또는 CuO 등의 옥사이드는 하소 동안 클로라이드로부터 실행된다.
- [0028] 또한 본 발명은 지지체로서 알파 산화알루미늄을 활성 금속(들) 및, 적당한 경우, 1종 이상의 촉진제 금속을 포함하는 1종 이상의 금속 염 용액으로 함침시키는 단계, 및 함침된 지지체를 건조 및 하소시키는 단계에 의해 촉매를 생성하는 방법을 제공한다. 성형된 촉매 입자를 생성하기 위한 성형은 함침 전, 후에 수행할 수 있다. 또한 본 발명의 촉매는 분말 형태로 사용할 수 있다.
- [0029] 적당한 촉매 성형체는 모든 성형, 바람직하게는 펠렛형, 고리형, 실린더형, 성상형, 웨건 바퀴형(wagon wheel) 또는 구형, 특히 바람직하게는 고리형, 실리더형 또는 성상 압출형을 포함한다. 금속 염 증착 이전의 알파 산화알루미늄 지지체의 비표면적은 일반적으로 $0.1\text{~}10 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이다.
- [0030] 알파 산화알루미늄은 1000°C 초과의 온도로 감마 산화알루미늄을 가열하는 단계에 의해 제조할 수 있고, 바람직

하게는 상기 방법으로 제조된다. 통상 2~24시간 동안 하소된다.

- [0031] 또한 본 발명은 본 발명의 촉매 상에서 산소에 의해 염화수소를 촉매 산화시켜 염소를 얻는 방법을 제공한다.
- [0032] 이러한 경우, 염화 수소 스트림 및 산소 함유 스트림을 산화 구역에 공급하고 염화수소는 촉매의 존재 하에서 부분적으로 산화되어 염소를 형성하며, 따라서 염소, 미반응된 산소, 미반응된 염화수소 및 수증기 함유 생성물 기체 스트림을 얻는다. 이소시아네이트의 제조를 위한 공장에서 유래할 수 있는 염화수소 스트림은 포스젠 및 일산화탄소 등의 불순물을 포함할 수 있다.
- [0033] 반응 온도는 통상 150~500°C의 범위이고, 반응 압력은 통상 1~25 bar, 예컨대 4 bar의 범위이다. 반응 온도는 바람직하게는 > 300°C, 특히 바람직하게는 350°C~400°C이다. 또한, 초화학량론적 양으로 산소를 사용하는 것이 유리하다. 예컨대, 1.5배 내지 4배의 산소 과잉이 일반적이다. 선택적으로 손실될 염려가 없기 때문에, 비교적 고압에서, 이에 따라 대기압 하에서 보다 긴 체류 시간으로 반응을 수행하여 경제적으로 유리할 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 염화수소의 촉매 산화가 수행되는 일반적인 반응 장치는 고정상 반응기 또는 유동상 반응기이다. 염화수소의 산화는 1 이상의 단계로 수행할 수 있다.
- [0035] 촉매상 또는 유동상 촉매는 본 발명의 촉매 이외에 추가의 적당한 촉매 또는 추가의 불활성 물질을 포함할 수 있다.
- [0036] 염화수소의 촉매 산화는 1~25 bar, 바람직하게는 1~5 bar 및 200~500°C, 바람직하게는 300~400°C의 반응기 온도에서 이동상 또는 고정상 공정, 바람직하게는 고정상 공정으로, 특히 바람직하게는 셀-튜브 반응기에서 뱃치식 또는 바람직하게는 연속식으로 단열식 또는 바람직하게는 등온적 또는 대량 등온적으로 수행할 수 있다.
- [0037] 등온적 또는 대량 등온적 조절에 있어서, 추가 중간 냉각과 함께 일렬로 연결된 복수의 반응기, 예컨대 2~10 반응기, 바람직하게는 2~6, 특히 바람직하게는 2~5 반응기, 특히 2 또는 3 반응기를 또한 사용할 수 있다. 산소는 제1 반응기의 상류의 염화수소와 함께 모두 첨가되거나 또는 다수의 반응기에 걸쳐 분포될 수 있다. 개별 반응기의 이러한 일렬의 배열은 또한 하나의 장치와 합해질 수 있다. 고정상 공정의 하나의 구체예에 있어서, 촉매 활성이 유동 방향으로 증가된 구조화 촉매상이 사용된다. 상기 촉매상의 구조는 촉매 지지체를 활성 조성물로 상이하게 함침 또는 촉매상을 불활성 물질로 상이하게 희석시켜 실현될 수 있다. 사용될 수 있는 불활성 물질은, 예컨대 이산화티타늄, 이산화지르코늄 또는 이의 혼합물, 산화알루미늄, 동석, 세라믹, 유리, 흑연 및 스테인레스 철을 포함하는 고리형, 실린더형 또는 구형이다. 바람직하게는 불활성 물질은 촉매 성형체와 유사한 외부 치수를 갖는다.
- [0038] 단일 통로에서 염화수소의 전환은 15~90%, 바람직하게는 40~85%로 한정될 수 있다. 미반응된 염화수소는, 분리된 후, 부분적으로 또는 온전하게 염화수소의 촉매 산화로 재순환될 수 있다. 반응기 유입구에서 염화수소 대 산소의 부피비는 일반적으로 1:1 내지 20:1, 바람직하게는 1.5:1 내지 8:1, 특히 바람직하게는 1.5:1 내지 5:1 이다.
- [0039] 형성된 염소는 이후 염화수소의 촉매 산화에서 얻어진 생성물 기체 스트림으로부터 통상적인 방식으로 분리할 수 있다. 일반적으로 분리는 복수 단계, 즉 염화수소의 촉매 산화에서의 생성물 기체 스트림으로부터 미반응된 염화수소의 단리 및, 적당한 경우, 재순환, 염소 및 산소로 본질적으로 이루어진 생성된 잔류 기체 스트림의 건조 및 건조된 스트림으로부터의 염소의 분리를 포함한다.
- [0040] 본 발명은 하기 실시예에 의해 예시된다.

실시예

- [0041] Montecatini 방법에 의한 마모의 측정 및 미분의 비율:
- [0042] 마모 테스트는 유동성 물질(예, 촉매)에 유동상/고체상에서 실시하는 기계적 응력을 촉진하고 강도 양상을 기술하는 미분비(PF) 및 마모값(AT)을 형성한다.
- [0043] 마모 장치는 가스 샘 방지(gastight) 및 고체 샘 방지(solid-tight) 방식으로 유리관과 연결된 노즐 판(노즐 직경 = 0.5 mm)을 포함한다. 원뿔형 구조의 강철관은 유리관 상에 고정되어 있고, 그렇지 않은 경우, 가스 샘 방지 및 고체 샘 방지 방식으로 고정되어 있다. 상기 장치는 4 bar의 압착된 에어 공급기에 연결되어 있다. 벨브를 낮추면 장치의 상류의 압력이 2 bar 절대압으로 감소된다.
- [0044] 촉매 60.0 g을 장치에 도입한다. 실험을 실시하기 위해 압착된 공기량은 350 l/h이다. 장치 자체는 대기 조건

(1 bar, 20°C)에서 조절된다. 노즐에서의 높은 기체 속도로 인한, 입자/입자 및 입자/벽 충돌에 의해 입자의 연마 및 분쇄를 실시한다. 배기된 고체는 관 밴드를 통해 필터지 골무로 이동하고(기공 크기: 10~15 μm) 정제된 유동 기체는 실험실의 배출 공기 시스템으로 이동한다.

[0045] 증착된 고체는 1시간 후(미분 PF의 비율 측정) 그리고 5시간 후(마모 AT 측정)에 칭량한다.

[0046] 실시예 1:

[0047] Sasol(Puralox[®] SCCa 30/170)로부터의 미세분말 감마 산화알루미늄 지지체를 우선 알파 Al_2O_3 으로 전환시켰다.

지지체는 평균 입경이 약 50 μm 인 입자로 이루어진다. 이러한 경우, Puralox[®] SCCa 30/170 2000g을 5시간 동안 1200~1300°C에서 가열하였다. 얻어진 지지체 1500 g을 수성 RuCl_3 수화 용액으로 함침시켰다(물 480 g 중 Ru 41.8 중량%에 상응한 RuCl_3 수화물 55.56 g). 지지체의 물 흡수는 약 0.38 mL/g 이었다. 90%의 물 흡수로 함침 후, 함침된 지지체는 6시간 동안 120°C에서 건조된 후 2시간 동안 350°C에서 하소되었다. 이러한 방법으로 생성된 촉매는 알파 Al_2O_3 상에서 약 2%의 RuO_2 를 포함한다. 촉매의 가장 중요한 특성은 하기 표 1에 요약하고 있다.

[0048] 비교예 C1:

[0049] 감마 산화알루미늄 지지체 Puralox[®] SCCa 30/170은 사전 열 처리없이 촉매를 생성하는데 직접 사용되었다. 약 1434 g의 지지체를 수성 RuCl_3 수화액으로 함침시켰다(물 1045 g 중 Ru 36.5%에 상응하는 RuCl_3 수화물 54.1 g). 지지체의 물 흡수는 약 0.81 mL/g 이었다. 90%의 물 흡수에 함침되는 지지체는 6시간 동안 120°C에서 건조되고 2시간 동안 350°C에서 하소되었다. 이러한 방법으로 생성된 촉매는 감마 Al_2O_3 상에 약 2%의 RuO_2 를 포함한다. 촉매의 가장 중요한 특성은 하기 표 1에 요약하고 있다.

표 1

[0050]	실시예	RuO_2 함량 [중량%]	BET 표면적 [m^2/g]	Montecatini 법 에 의한 마모 [g/60 g]	Montecatini 법 에 의한 미분비 [g/60 g]	XRD에 의해 측정 된 상 조성
	1	1.98	4	3.6	1.4	알파 Al_2O_3
	C1	2.10	163	8.4	2.8	감마 Al_2O_3

[0051] 실시예 2 및 비교예 2

[0052] Deacon 반응기를 실시예 1 및 실시예 C1 유래의 촉매를 사용하여 유동상 방식으로 조정하였다. Deacon 반응기는 직경 4 cm, 높이 1 m의 관으로 이루어져 있고 촉매 600 g을 포함하였다. 380~400°C 및 반응기 압력 4 bar에서, 200 표준 L/h 의 HCl 및 100 표준 L/h 의 O_2 를 반응기에 공급하고; HCl 전환율은 60~80%였다. 1000 시간 동안 반응기를 조정한 후, 촉매를 제거하였다. 사용된 촉매의 촉매 특성은 하기 표 2에 요약하고 있다.

표 2

[0053]	실시예	RuO_2 함량 [중량%]	BET 표면적 [m^2/g]	Montecatini 법 에 의한 마모 [g/60 g]	Montecatini 법 에 의한 미분비 [g/60 g]	XRD에 의해 측정 된 상 조성
	1	2.0	2.8	3.8	1.2	알파 Al_2O_3
	C1	1.9	120	20.5	16	감마 Al_2O_3 + 알파 Al_2O_3

[0054] 마모값과 미분비 값에서 명확하게 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 촉매는 지지체로서 감마 산화알루미늄 상에 상응한 촉매와 비교하였을 때 유의적으로 높은 기계적 안정성을 갖는다. 이것은 새롭게 생성된 촉매 뿐 아니라, 특히 사용된 촉매의 경우에도 마찬가지이다.