



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0033278
(43) 공개일자 2024년03월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 23/83 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
 B01J 35/64 (2024.01) C01B 7/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 B01J 23/83 (2013.01)
 B01J 21/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7006002
- (22) 출원일자(국제) 2022년08월29일
 심사청구일자 2024년02월22일
- (85) 번역문제출일자 2024년02월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/032411
- (87) 국제공개번호 WO 2023/032918
 국제공개일자 2023년03월09일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2021-144292 2021년09월03일 일본(JP)

- (71) 출원인
 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 츄오쿠 야에스 2초메 2방 1코
- (72) 발명자
 니이시로 료
 일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32
 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
 나카가와 유스케
 일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32
 미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 제일특허법인(유)

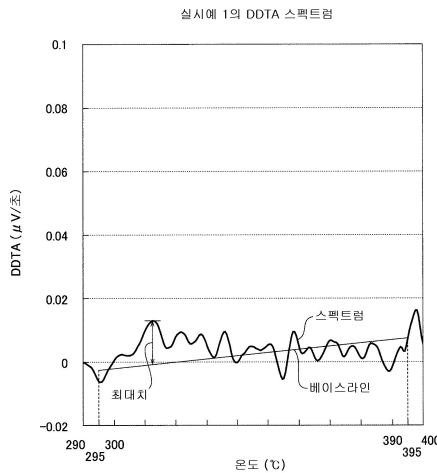
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **염산 산화 촉매 및 염소의 제조 방법**

(57) 요약

염산 산화 촉매는, 염산을 산화시킨다. 염산 산화 촉매는, 담체와, 담체에 담지되는, 구리, 알칼리 금속 및 희토류 원소를 포함한다. 염산 산화 촉매를 시차열 분석하여 얻어지는 스펙트럼의 미분치가, 290~400℃의 범위에서, 베이스라인에 대해서 0.035 μV/초 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/647 (2024.01)

C01B 7/04 (2013.01)

(72) 발명자

소네 히데키

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미
쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내

오가와 미쿠

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미
쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

염산을 산화시키기 위한 염산 산화 촉매이며,

담체와,

상기 담체에 담지되는, 구리, 알칼리 금속 및 희토류 원소를 포함하고,

상기 염산 산화 촉매를 하기의 측정 조건에서 시차열 분석하여 얻어지는 스펙트럼의 미분치가, 290~400℃의 범위에서, 베이스라인에 대해서 0.035 μV/초 이하인, 염산 산화 촉매.

측정 조건

기준 물질: α 알루미늄

분위기: 질소(200mL/분)

시료량: 10mg

승온 속도: 15℃/초

데이터의 샘플링 시간: 2초

청구항 2

제 1 항에 있어서,

질소 흡착법에 의한 BET법으로 구해지는 평균 세공 직경(4V/A)이, 5nm 이상, 30nm 이하인, 염산 산화 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 담체가, 알루미늄을 함유하는, 염산 산화 촉매.

청구항 4

제 1 항에 기재된 염산 산화 촉매의 존재하, 염산과 산소를 접촉시키는, 염소의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 염산 산화 촉매를 고정상 촉매로서 사용하는, 염소의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 염산 산화 촉매 및 염소의 제조 방법, 상세하게는, 염산을 산화시키기 위한 염산 산화 촉매, 및 그것을 이용하는 염소의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 염산을 산소에 의해 산화시켜 염소를 얻기 위해서, 염산 산화 촉매가 이용되고 있다.

[0003] 예를 들면, 구리, 칼륨 및 사마륨을 실리카에 분산시킨 염산 산화 촉매가 제안되어 있다(예를 들면, 하기 특허 문헌 1 참조.).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) WO 2009/041384호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 염산 산화 촉매는, 장치의 사용에 의해, 촉매 활성이 크게 저하되어, 염소의 수율이 저하된다는 문제가 있다.

[0006] 본 발명은, 장치의 사용에 의해서도, 촉매 활성의 저하를 억제할 수 있어, 염소의 수율의 저하를 억제할 수 있는 염산 산화 촉매 및 염소의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명 (1)은, 염산을 산화시키기 위한 염산 산화 촉매이며, 담체와, 상기 담체에 담지되는, 구리, 알칼리 금속 및 희토류 원소를 포함하고, 상기 염산 산화 촉매를 하기의 측정 조건에서 시차열 분석하여 얻어지는 스펙트럼의 미분치가, 290~400℃의 범위에서, 베이스라인에 대해서 0.035 μV/초 이하인, 염산 산화 촉매를 포함한다.

[0008] 측정 조건

[0009] 기준 물질: α 알루미나

[0010] 분위기: 질소(200mL/분)

[0011] 시료량: 10mg

[0012] 승온 속도: 15℃/초

[0013] 데이터의 샘플링 시간: 2초

[0014] 본 발명 (2)는, 질소 흡착법에 의한 BET법으로 구해지는 평균 세공 직경(4V/A)이, 5nm 이상, 30nm 이하인, (1)에 기재된 염산 산화 촉매를 포함한다.

[0015] 본 발명 (3)은, 상기 담체가, 알루미나를 함유하는, (1) 또는 (2)에 기재된 염산 산화 촉매를 포함한다.

[0016] 본 발명 (4)는, (1) 또는 (2)에 기재된 염산 산화 촉매의 존재하, 염산과 산소를 접촉시키는, 염소의 제조 방법을 포함한다.

[0017] 본 발명 (5)는, 상기 염산 산화 촉매를 고정상 촉매로서 사용하는, (4)에 기재된 염소의 제조 방법을 포함한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 염산 산화 촉매 및 염소의 제조 방법은, 장치의 사용에 의해서도, 촉매 활성의 저하를 억제할 수 있어, 염소의 수율의 저하를 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은, 실시예 1의 촉매를 시차열 분석하여 얻어지는 스펙트럼의 미분치와, 온도의 관계의 그래프를 나타낸다.

도 2는, 실시예 2의 촉매를 시차열 분석하여 얻어지는 스펙트럼의 미분치와, 온도의 관계의 그래프를 나타낸다.

도 3은, 비교예 1의 촉매를 시차열 분석하여 얻어지는 스펙트럼의 미분치와, 온도의 관계의 그래프를 나타낸다.

도 4는, 사용예 및 비교 사용예에 있어서의 고정상 촉매 반응기의 개략 단면도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] [염산 산화 촉매]

- [0021] 본 발명의 염산 산화 촉매는, 염산을 산화시키기 위한 촉매이다. 이하, 염산 산화 촉매를, 간단히 촉매라고 한다.
- [0022] [촉매의 물성]
- [0023] 촉매의 형상은, 입(粒)상이다. 즉, 촉매는, 다수의 입으로 이루어진다. 한편, 입상은, 입자상, 과립상을 포함한 다. 입의 형상 및 크기는, 한정되지 않는다.
- [0024] 촉매는, 세공을 갖는다. 그리고, 질소 흡착법에 의한 BET법으로 구해지는 평균 세공 직경(4V/A)은, 예를 들면, 1nm 이상, 바람직하게는, 5nm 이상이며, 또한 예를 들면, 100nm 이하, 바람직하게는, 30nm 이하이다. 평균 세공 직경(4V/A)이 상기한 하한 이상이면, 반응물 및 생성물의 확산, 이동이 느려지는 것을 억제할 수 있다. 평균 세공 직경(4V/A)이 상기한 상한 이하이면, 확산을 빠르게 하면서, 촉매 표면으로의 도달 빈도가 낮아지는 것을 억제할 수 있다. 질소 흡착법에 의한 BET법의 상세는, 후의 실시예에서 기재한다.
- [0025] [담체, 구리, 알칼리 금속, 희토류 원소]
- [0026] 이 촉매는, 담체와, 구리, 알칼리 금속 및 희토류 원소(활성 성분)를 포함한다.
- [0027] [담체]
- [0028] 담체는, 촉매의 형상을 유지한다. 담체는, 상기한 촉매와 동일한 평균 세공 직경을 갖는다. 담체의 재료로서는, 예를 들면, 알루미늄, 실리카 알루미늄, 타이타니아, 및 지르코니아를 들 수 있다. 담체는, 바람직하게는, 촉매 수명을 길게 하는 관점에서, 알루미늄을 포함한다. 그와 같은 담체로서, 구체적으로는, 알루미늄, 및 실리카 알루미늄을 들 수 있다. 한편, 실리카 알루미늄에 있어서의 알루미늄의 비율은, 예를 들면, 1질량% 이상, 바람직하게는, 5질량% 이상이며, 또한 75질량% 이하, 바람직하게는, 45질량% 이하, 보다 바람직하게는, 25질량% 이하이다.
- [0029] 담체가 알루미늄을 포함하면, 촉매를 장기에 걸쳐 사용하더라도, 알루미늄과 활성 성분 사이의 상호작용에 의해, 활성 성분의 산일(散逸)(휘산)을 억제할 수 있다. 그 때문에, 촉매 수명을 길게 할 수 있다. 한편, 상기한 활성 성분의 산일(휘산)은, 23℃, 101325Pa(상온 상압)하에서 고체인 활성 성분의, 고온의 사용 온도(290~400℃의 범위를 포함한다)에 있어서의 용해에 기인한다고 추측된다. 용해는, 후술하는 DDTA에 의해 관찰된다.
- [0030] 담체의 재료로서, 보다 바람직하게는, 알루미늄을 들 수 있다.
- [0031] 한편, 담체의 재료로서, 상기한 촉매 수명의 장기화의 관점에서, 실리카는 부적당해지는 경우가 있다. 담체의 재료가 실리카이면, 실리카와 활성 성분 사이의 상호작용이 현저히 약해지기 쉬워, 활성 성분의 산일(휘산)을 억제할 수 없는 경우가 있다. 따라서, 상기한 활성 성분의 용해가, 290~400℃에 있어서도, DDTA에 의해 명확하게 관찰되는 경우가 있다(비교예 1, 도 3 참조).
- [0032] [활성 성분]
- [0033] 구리, 알칼리 금속 및 희토류 원소는, 촉매의 활성 성분으로서, 담체에 분산(담지)되어 있다. 구리, 알칼리 금속 및 희토류 원소는, 담체 표면 상에, 고체 상태로 존재한다. 한편, 구리, 알칼리 금속 및 희토류 원소의 각각 및 그들의 조합에 대해서는, 예를 들면, WO 2009/041384호에 상세하게 기술된다.
- [0034] 알칼리 금속으로서는, 예를 들면, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 프란슘을 들 수 있고, 바람직하게는, 칼륨을 들 수 있다.
- [0035] 희토류 원소로서는, 스칸듐 및 이트륨과, 란타노이드(15종류)의 17종류를 들 수 있고, 바람직하게는, 란타노이드, 보다 바람직하게는, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 란타뮴, 유로뮴, 사마륨을 들 수 있고, 더 바람직하게는, 사마륨을 들 수 있다.
- [0036] 촉매에 있어서의 구리, 알칼리 금속 및 희토류 원소의 각각의 비율은, 예를 들면, 1질량% 이상, 25질량% 이하이다. 촉매에 있어서의 구리, 알칼리 금속 및 희토류 원소의 총량의 비율은, 예를 들면, 5질량% 이상, 50질량% 이하이다. 구리 100질량부에 대한 알칼리 금속의 질량 비율은, 예를 들면, 20질량부 이상, 바람직하게는, 30질량부 이상이며, 또한 예를 들면, 200질량부 이하, 바람직하게는, 180질량부 이하이다. 구리 100질량부에 대한 희토류 원소의 질량 비율은, 예를 들면, 20질량부 이상, 바람직하게는, 30질량부 이상이며, 또한 예를 들면, 350질량부 이하, 바람직하게는, 300질량부 이하이다.
- [0037] 구리 100질량부에 대한 희토류 원소의 질량 비율이 상기한 상한 이하이면, 촉매의 내구성을 향상시킬 수 있다.

- [0038] [촉매의 시차열 분석의 스펙트럼의 미분치]
- [0039] 촉매를 시차열 분석하여 얻어지는 스펙트럼의 미분치는, 290~400℃의 범위에서, 베이스라인에 대해서 0.035 μV/초 이하이다.
- [0040] 미분치가 0.035 μV/초를 초과하면, 촉매의 장기의 사용에 있어서, 상기한 활성 성분의 산일(휘산)이 억제되지 않아, 염소의 수율의 저하를 억제할 수 없다. 특히, 촉매를 고정상에 이용할 때에, 촉매의 장기의 사용에 의해, 핫 스팟의 이동을 억제할 수 없고, 그 결과, 염소의 수율의 저하를 억제할 수 없다.
- [0041] 핫 스팟은, 도 4에 나타내는 바와 같이, 촉매(3)가 고정상으로서 구비되는 고정상 촉매 반응기(1)에 형성되는 촉매 영역(4)에 있어서, 염산 산화 반응에 있어서의 촉매 활성화에 기초하여 생기는 고온점이다. 촉매 영역(4)은, 염소 및 산소의 유통 방향을 따른다.
- [0042] 핫 스팟의 이동은, 상기한 고온점이, 유통 방향의 하류 측으로 이동하는 것이다. 고온점은, 촉매 영역(4)에 있어서 가장 촉매 활성이 높은 부분이다. 한편, 촉매의 사용의 초기의 고온점은, 통상, 유통 방향에 있어서의 촉매 영역(4)의 대략 중앙부에 위치한다. 상기한 이동에 의해, 촉매의 사용의 초기에 고온점이었던 부분은, 촉매의 장기의 사용에 의한 활성 성분의 산일(휘산) 등에 기인해서, 촉매 활성이 저하되어, 온도 저하를 초래한다. 한편, 촉매의 장기간의 사용에 의해, 고온점은, 초기의 고온점으로부터 유통 방향의 하류 측으로 점차 시프트하고, 최종적으로는, 고온점이, 유통 방향에 있어서의 촉매 영역(4)의 하류 측의 단부에 이르러, 그 후, 그 이상 이동하지 않고, 그 결과, 촉매 영역(4) 전체의 촉매 활성화는, 현저히 저하된다. 그 때문에, 핫 스팟의 이동을 억제하는 것은, 촉매 영역(4) 전체의 촉매 활성화의 현저한 저하를 억제할 수 있는 것을 의미한다.
- [0043] 또한, 상기한 미분치가 0.035 μV/초를 초과하는 경우에는, 시차열 분석에 있어서의 스펙트럼이, 큰 용융 피크를 갖는다. 용융 피크는, 활성 성분의 산일(휘산)을 야기한다고 추측되고, 즉, 촉매의 촉매 활성화의 현저한 저하를 의미한다.
- [0044] 이에 반해, 미분치는, 바람직하게는, 0.030 μV/초 이하, 보다 바람직하게는, 0.025 μV/초 이하, 더 바람직하게는, 0.020 μV/초 이하, 특히 바람직하게는, 0.015 μV/초 이하이다. 미분치가 상기한 상한 이하이면, 상기한 활성 성분의 산일(휘산)이 충분히 억제되어, 염소의 수율의 저하를 확실히 억제할 수 있다. 또한, 촉매를 고정상에 이용했을 때의 핫 스팟의 이동을 보다 한층 억제할 수 있어, 촉매 활성화의 현저한 저하를 억제할 수 있다.
- [0045] 시차열 분석은, 하기의 측정 조건에서 실시된다.
- [0046] 측정 조건
- [0047] 기준 물질: α 알루미나
- [0048] 분위기: 질소(200mL/분)
- [0049] 시료량: 10mg
- [0050] 승온 속도: 15℃/초
- [0051] 데이터의 샘플링 시간: 2초
- [0052] 한편, 촉매의 시차열 분석의 스펙트럼의 미분치는, 촉매의 DDTA의 스펙트럼으로서 취득된다.
- [0053] 베이스라인은, 295℃에 대응하는, 290℃ 내지 300℃의 스펙트럼의 미분치의 평균치(단위: μV/초)와, 395℃에 대응하는, 390℃ 내지 400℃의 스펙트럼의 미분치(단위: μV/초)를 잇는 직선이다(도 1 내지 도 3 참조).
- [0054] 미분치는, 상기한 베이스라인으로부터, 290~400℃에 있어서의 스펙트럼의 미분 곡선까지의 길이이다.
- [0055] 한편, 본 발명에서는, 베이스라인으로부터 290~400℃에 있어서의 스펙트럼의 미분 곡선의 미분치의 최대치가, 0.035 μV/초 이하라고 바꾸어 말할 수도 있다.
- [0056] 보다 바람직하게는, 290~400℃에 있어서의 스펙트럼은, 도 1 및 도 2에 나타내는 실시예 1 및 실시예 2와 같은 노이즈를 포함하지만, 도 3에 나타내는 비교예 1과 같은 명확한 피크를 포함하지 않는다.
- [0057] 상기한 미분치의 최대치는, 이하의 수순 [1]-수순 [3]에 따라서 구해진다.
- [0058] 수순 [1] 상기한 촉매의 시차열 분석에 의해, DDTA 스펙트럼을 취득한다.
- [0059] 수순 [2] DDTA 스펙트럼에 기초하여, 차트에 상기한 베이스라인을 긋는다.

- [0060] 수순 [3] 베이스라인으로부터 가장 긴 거리인 DDTA 스펙트럼을 특정하고, 그 거리를, 극대치($\mu V/초$)로서 취득한다.
- [0061] [촉매의 제조 방법, 염산의 산화]
- [0062] 다음으로, 촉매의 제조 방법을 설명한다.
- [0063] 우선, 담체와, 활성 성분(구리, 알칼리 금속 및 희토류 원소)을 준비한다.
- [0064] 활성 성분은, 예를 들면, 그들의 염화물, 산화물 등의 화합물을 포함하는 활성 성분 함유 수용액으로서 준비된다. 활성 성분 함유 수용액은, 산성수(구체적으로는, 염산 수용액)를 함유하고 있고, 활성 성분 함유 수용액에서는, 산성수에, 상기한 화합물이 용해되어 있다.
- [0065] 그 후, 담체와 활성 성분 함유 수용액을 배합하고, 그 후, 가열 및 건조시킨다. 가열 전에, 필요에 따라, 그들의 분위기를 감압할 수도 있다.
- [0066] 그 후, 담체에 활성 성분이 분산된 입상의 촉매를 얻는다.
- [0067] [촉매의 용도]
- [0068] 촉매는, 예를 들면, 배치식, 유통식(고정상, 유동상, 이동상)의 어느 것에도 이용되고, 바람직하게는, 유통식, 보다 바람직하게는, 고정상에 이용된다.
- [0069] 촉매는, 예를 들면, 고정상의 반응기에 충전된다.
- [0070] 촉매를 이용하여 염산을 산화시키기 위해서는, 예를 들면, 상기한 반응기 내에 있어서 염산과 산소를 접촉시킨다. 촉매가 고정상에 이용되는 경우, 염산의 공급 속도 및 산소의 공급 속도는, 한정되지 않는다. 염산의 산화에 의해, 염소가 제조된다. 그 때문에, 염소의 제조 방법에서는, 염산 산화 촉매의 존재하, 염산과 산소를 접촉시킨다.
- [0071] 이에 의해, 염산이 산소에 의해 산화되어, 염소를 생성함(염소의 제조)과 함께, 물이 부생된다.
- [0072] [효과]
- [0073] 이 촉매를 상기 조건에서 시차열 분석하여 얻어지는 스펙트럼의 미분치가, 290~400℃의 범위에서, 베이스라인에 대해서 0.035 $\mu V/초$ 이하이다. 이것은, 담체에 담지되는 활성 성분(구리, 알칼리 금속 및 희토류 원소)의 290~400℃의 범위에 있어서의 용해를 억제하는 것을 의미한다. 따라서, 이 촉매는, 장기의 사용에 의해서도, 염소의 수율의 저하를 억제할 수 있다.
- [0074] 또한, 촉매의 평균 세공 직경이 5nm 이상, 30nm 이하이면, 반응물 및 생성물이 확산, 이동하기 쉬운 반응장이 형성되어, 높은 염소 수율을 얻을 수 있다.
- [0075] 이 촉매에 있어서, 담체가 알루미늄이나를 포함하면, 알루미늄과 활성 성분 사이의 상호작용에 의해, 활성 성분의 산일(휘산)을 억제할 수 있으므로, 촉매 수명을 길게 할 수 있다.
- [0076] 특히, 촉매를 고정상에 이용할 때에, 촉매의 장기의 사용에 의해서도, 핫 스팟의 이동을 억제할 수 있고, 그 결과, 염소의 수율의 저하를 억제할 수 있다.
- [0077] [변형예]
- [0078] 필요에 따라, 촉매를 고온에서 가열(전처리, 소성)할 수 있다. 가열은, 대기 분위기하, 또는 산소와 질소의 혼합 가스 분위기하에서 실시된다. 가열 온도는, 예를 들면, 200℃ 이상, 바람직하게는, 300℃ 이상이며, 또한 예를 들면, 600℃ 이하, 바람직하게는, 500℃ 이하이다. 또한, 가열 시간은, 예를 들면, 1시간 이상, 바람직하게는, 2시간 이상이며, 또한 예를 들면, 10시간 이하, 바람직하게는, 5시간 이하이다.
- [0079] **실시예**
- [0080] 이하에 실시예, 비교예를 나타내어, 본 발명을 더 상세하게 기술하지만, 본 발명은, 그들로 한정되지 않는다. 이하의 기재에 있어서 이용되는 배합 비율(함유 비율), 물성치, 파라미터 등의 구체적 수치는, 상기의 「발명을 실시하기 위한 구체적인 내용」에 있어서 기재되어 있는, 그들에 대응하는 배합 비율(함유 비율), 물성치, 파라미터 등 해당 기재의 상한치(「이하」, 「미만」)으로서 정의되어 있는 수치 또는 하한치(「이상」, 「초과」)로서 정의되어 있는 수치)로 대체할 수 있다. 한편, 「부」 및 「%」는, 특별히 언급이 없는 한, 질량 기준이다.

- [0081] 실시예 1
- [0082] 표 1에 기재된 처방에 따라서, 물, 활성 성분 및 염산 수용액을 혼합하여, 활성 성분 함유 수용액을 조제했다.
- [0083] 그 후, 표 1에 기재된 처방에 따라서, 활성 성분 함유 수용액과, 알루미늄으로 이루어지고, 구 형상인 담체를 혼합했다. 그 후, 표 2에 나타내는 조건에서, 감압, 승온, 건조, 냉각을 실시하여, 촉매를 얻었다. 촉매에 있어서의 활성 성분(구리, 칼륨 및 사마륨)의 비율(질량%)을 표 3에 나타낸다.
- [0084] 실시예 2 및 비교예 1
- [0085] 표 3에 기재되는 활성 성분의 비율이 되도록, 활성 성분 함유 수용액에 있어서의 활성 성분의 비율, 및 담체의 종류를 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 처리한 촉매를 얻었다.
- [0086] <평가>
- [0087] 실시예 1, 2 및 비교예 1의 각각의 촉매에 대하여, 이하의 사항을 평가했다. 그들 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0088] (촉매의 평균 세공 직경)
- [0089] 질소 흡착법에 의한 BET법으로 촉매의 평균 세공 직경(4V/A)을 구했다. 촉매는, 미리, 대기 분위기를 하, 전기로에서 200℃, 3시간의 소성을 실시하고 나서, 측정 장치의 측정 용기에 충전했다. 측정 장치 및 측정 조건은, 이하와 같다.
- [0090] 측정 장치: BERSORP-max(마이크로트랙벨사제)
- [0091] 측정 조건: 전처리: 30℃, 1kPa, 4시간. 측정 온도: -196℃
- [0092] (시차열 분석의 스펙트럼의 미분치의 최대치의 산출)
- [0093] 촉매를 시차열 분석하여 얻어지는 스펙트럼의 미분치를 구했다. 즉, 촉매의 DDTA 스펙트럼을 취득했다. 측정 장치 및 측정 조건은, 이하와 같다.
- [0094] 측정 장치: TG-DTA TG8120(리가쿠사제)
- [0095] 측정 조건:
- [0096] 기준 물질: α 알루미늄
- [0097] 분위기: 질소(200mL/분)
- [0098] 시료량: 10mg
- [0099] 승온 속도: 15℃/초
- [0100] 데이터의 샘플링 시간: 2초
- [0101] 실시예 1의 촉매의 DDTA 스펙트럼을 도 1에 나타낸다. 실시예 2의 촉매의 DDTA 스펙트럼을 도 2에 나타낸다. 비교예 1의 촉매의 DDTA 스펙트럼을 도 3에 나타낸다.
- [0102] <사용예 및 비교 시험예>
- [0103] 실시예 1, 2 및 비교예 1의 각각의 촉매를, 가열하면서, 염산 및 산소에 접촉시켜, 염소를 제조했다.
- [0104] 상세하게는, 도 4에 나타내는 바와 같이, 직경 1.6cm의 직관(반응기의 일레)(2)에, 촉매(3) 6mL(겉보기 용량)를 충전하여, 촉매 영역(4)을 작성했다. 촉매 영역(4)의 길이(직관(2)이 연장되는 방향의 길이)는, 3cm였다. 이에 의해, 직관(2)과, 촉매(3)와, 열전대(6)와, 시스관(7)을 구비하는 고정상 촉매 반응기(1)를 제조했다. 열전대(6)는, 촉매(3)의 온도를 측정 가능하다. 열전대(6)는, 직관(2)에 대해서 상하 방향으로 이동 가능하다. 시스관(7)은, 열전대(6)를 보호한다. 시스관(7)은, 바닥이 있는 원통 형상을 갖는다. 시스관(7)의 외경은, 0.4mm이다.
- [0105] 또한, 고정상 촉매 반응기(1)에 있어서, 촉매 영역(4)은, 직관(2)의 길이 방향의 중앙에 배치되었다.
- [0106] 또한, 촉매 영역(4)을 내부에 수용하는 가열로(5)를 고정상 촉매 반응기(1)에 마련했다. 가열로(5)는, 온도 조절 가능한 전기로이다. 가열로(5)는, 사용 개시 시의 초기 설정 온도로부터, 사용 중에 촉매(3)의 온도가 저하되었을 때, 촉매(3)의 온도가, 사용 개시 시의 초기 설정 온도와 동일해지도록, 가열로(5) 내부를 승온하는 프로그램을 구비한다.

- [0107] 고정상 촉매 반응기(1)에, 염산 및 산소를, 각각, 45mL/분의 속도, 고정상 촉매 반응기(1)의 상단부로부터 하단부를 향하여 유통시켰다. 촉매(3)의 온도가 표 4에 기재된 반응 온도가 되도록, 가열로(5)의 온도를 설정했다.
- [0108] 그리고, 50시간 경과 후, 및 1500시간 경과 후의 각각의 염소의 수율을 구했다. 한편, 염소의 수율은, WO 2009/041384호의 기재에 기초하여 구했다.
- [0109] <사용예 및 비교 사용예의 평가>
- [0110] 사용예 1 내지 사용예 5와, 비교 사용예 1에 관하여, 하기의 사항을 평가했다. 그 결과를 표 4에 기재한다.
- [0111] <핫 스폿의 이동>
- [0112] 핫 스폿의 하측(유통 방향의 하류 측)의 이동의 유무 및 그 이동 거리는, 열전대(6)를 상하 방향으로 이동시켜 촉매(3)의 온도 분포를 측정하는 것에 의해, 구했다.
- [0113] <가열로의 설정 온도차>
- [0114] 50시간의 사용 시에 있어서의 가열로 설정 온도와, 1500시간의 사용 시에 있어서의 가열로 설정 온도의 차를 구했다.
- [0115] 이 차가 크면, 1500시간 사용 후의 촉매 활성의 저하가 큰 것을 의미한다.

표 1

표 1

촉매의 처방		[질량부]
활성 성분 함유 수용액	증류수	36.2
	35% HCl	9.7
	Sm ₂ O ₃	3.1
	CuCl ₂ · 2H ₂ O	7.2
	KCl	3.1
담체	알루미나	37.0
	실리카	-

[0116]

표 2

표 2

감압	실온, 0.023MPa
승온	90℃, 0.041MPa, 1시간
건조	90℃, 0.023MPa, 2시간
냉각	실온, 0.023MPa, 0.5시간

[0117]

표 3

	담체	Cu (질량%)	K (질량%)	Sm (질량%)	베이스라인에 대한 시차 열분석의 스펙트럼의 미분치의 최대치 ($\mu\text{V}/\text{초}$)	평균 세공 직경 (nm)
실시예 1	알루미나	6	3.6	6	0.014	12
실시예 2	알루미나	5.5	3.3	11	0.025	12
비교예 1	실리카	7	4.2	7	0.074	23

[0118]

표 4

표 4 촉매의 고정상 으로서의 사용 예	촉매 특매	염산 공급 속도 (mL/min)	산소 공급 속도 (mL/min)	반응 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	반응 시간 (h)	염소 수율 (%)	염소 수율비	햇 스폿		가열로 설정 온도의 차($^{\circ}\text{C}$)
								이동 유무	이동 거리 (cm)	
사용예 1	실시예 1	45	45	360	50	51.6	0.99	없음	없음	358.5
	1500				358.5					
사용예 2	실시예 1	45	22.5	390	50	51.4	1.01	없음	없음	390.5
	1500				390.5					
사용예 3	실시예 1	45	22.5	415	50	65.6	0.98	없음	없음	414.9
	1500				415.1					
사용예 4	실시예 2	45	22.5	360	50	55.3	0.99	없음	없음	339.5
	1500				338.5					
사용예 5	실시예 2	45	22.5	390	50	69.7	1.00	없음	없음	390.0
	1500				389.0					
비교 사용예 1	비교예 1	90	90	360	50	66.2	0.94	있음	1.0	343.0
	비교예 1				1500					347.5

[0119]

[0120] 한편, 상기 발명은, 본 발명의 예시의 실시형태로서 제공했지만, 이것은 단순한 예시에 지나지 않고, 한정적으로 해석해서는 안 된다. 당해 기술 분야의 당업자에 의해 분명한 본 발명의 변형예는, 후기 청구의 범위에 포함된다.

산업상 이용가능성

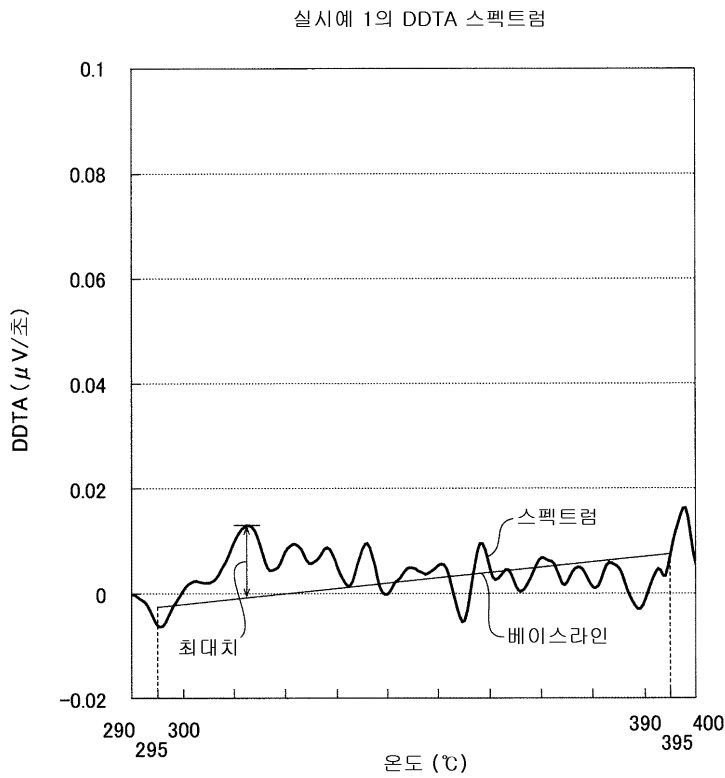
[0121] 염산 산화 촉매는, 염소의 제조 방법에 이용된다.

부호의 설명

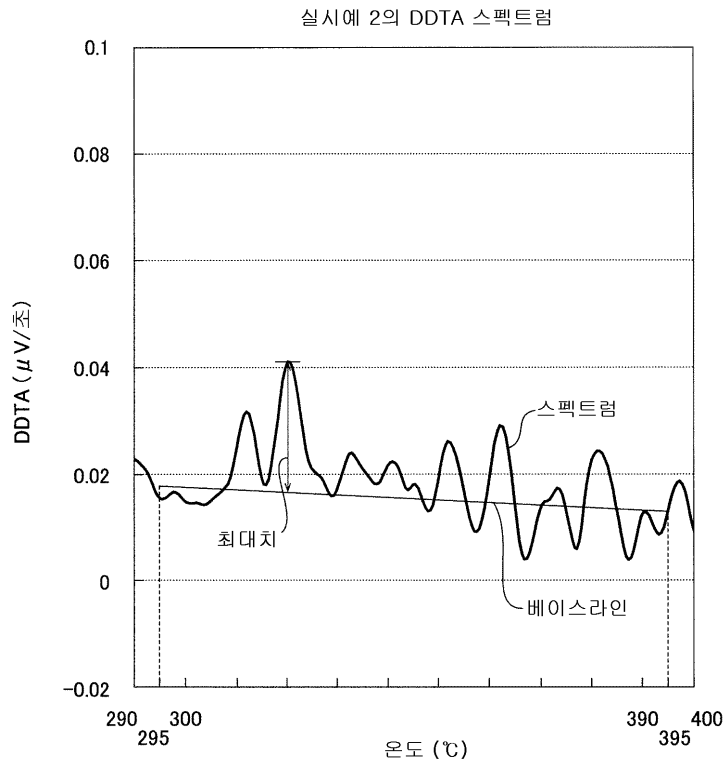
- [0122] 1 고정상 촉매 반응기
- 3 촉매

도면

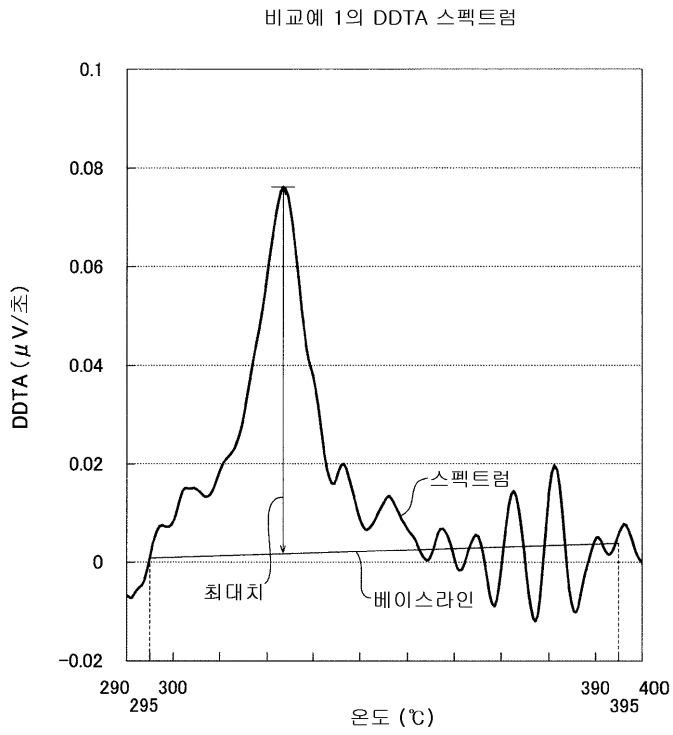
도면1



도면2



도면3



도면4

