



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202446481 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：113108064 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl. : *B01J23/83 (2006.01)* *B01J21/04 (2006.01)*
 B01J37/04 (2006.01) *B01J35/61 (2024.01)*
 B01J35/40 (2024.01) *C01B7/04 (2006.01)*

(30)優先權：2023/03/07 日本 2023-034968

(71)申請人：日商三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)
 日本

(72)發明人：新城亮 NIISHIRO, RYO (JP)；曾根秀記 SONE, HIDEKI (JP)；蕨崎未來
 WARABIZAKI, MIKU (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：4 共 37 頁

(54)名稱
氯化氫氧化觸媒及氯化氫氧化觸媒之製造方法

(57)摘要

氯化氫氧化觸媒係用來氧化氯化氫的觸媒。氯化氫氧化觸媒係包含載體與銅、鹼金屬及稀土類元素。載體係以氧化鋁為主要成分。銅、鹼金屬及稀土類元素係由載體載持。在使用 CuK α 線之 X 射線繞射裝置所測定之 X 射線繞射圖案中，相對於氧化鋁結晶之(440)面之波峰強度的前述 X 射線繞射圖案中 2 θ =65.2°之波峰的比率為 0.0015 以上且 0.500 以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 氯化氫氧化觸媒及氯化氫氧化觸媒之製造方法

【中文】

氯化氫氧化觸媒係用來氧化氯化氫的觸媒。氯化氫氧化觸媒係包含載體與銅、鹼金屬及稀土類元素。載體係以氧化鋁為主要成分。銅、鹼金屬及稀土類元素係由載體載持。在使用CuK α 線之X射線繞射裝置所測定之X射線繞射圖案中，相對於氧化鋁結晶之(440)面之波峰強度的前述X射線繞射圖案中 $2\theta=65.2^\circ$ 之波峰的比率為0.0015以上且0.500以下。

【指定代表圖】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 氯化氫氧化觸媒及氯化氫氧化觸媒之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於氯化氫氧化觸媒及氯化氫氧化觸媒之製造方法。

【先前技術】

【0002】

已知在觸媒存在下，可使氯化氫氧化而製造氯。此類觸媒可稱為氯化氫氧化觸媒。

【0003】

例如，已知使銅、鉀及鈰分散於氧化鋁之氯化氫氧化觸媒(例如，參照下述專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]國際公開第2009/041384號

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0005】

然而，專利文獻1中所載之氯化氫氧化觸媒，因長時間的使用(製造氯之裝置的運轉)，而有其形狀崩毀，變成粉末狀(粉化)的情形。如此一來，則會產生堵塞，而變得難以持續製造氯。

【0006】

又，對氯化氫氧化觸媒，被要求有優異的活性。當氯化氫氧化觸媒的活性優異時，其可以增加製造氯時之氯的產率。

【0007】

本發明係提供可以抑制長時間使用後的粉化、觸媒活性優異的氯化氫氧化觸媒及氯化氫氧化觸媒之製造方法。

(解決問題之技術手段)

【0008】

本發明[1]係包含一種氯化氫氧化觸媒，其係用來氧化氯化氫的氯化氫氧化觸媒；其包含：以氧化鋁為主要成分之載體；及由前述載體載持的銅、鹼金屬及稀土類元素；在使用CuK α 線之X射線繞射裝置所測定之X射線繞射圖案中，相對於氧化鋁結晶之(440)面之波峰強度，前述X射線繞射圖案中 $2\theta=65.2^\circ$ 之波峰之比率為0.0015以上且0.500以下。

【0009】

本發明[2]係包含[1]之氯化氫氧化觸媒，其中，前述比率為0.005以上且0.350以下。

【0010】

本發明[3]係包含[1]或[2]之氯化氫氧化觸媒，其中，前述載體為氧化鋁。

【0011】

本發明[4]係包含[1]至[3]中任一項之氯化氫氧化觸媒，其中，前述氯化氫氧化觸媒由粒子所構成，前述氯化氫氧化觸媒之比表面積為 $34\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【0012】

本發明[5]係包含[1]至[4]中任一項之氯化氫氧化觸媒，其中，前述氯化氫氧化觸媒由粒子所構成，前述氯化氫氧化觸媒之平均細孔直徑為10nm以上且19nm以下。

【0013】

本發明[6]係包含[1]至[5]中任一項之氯化氫氧化觸媒，其中，前述氯化氫氧化觸媒由粒子所構成，前述粒子之粒徑的平均值為1.5mm以上且6mm以下。

【0014】

本發明[7]係包含[1]至[6]中任一項之氯化氫氧化觸媒，其中，前述氯化氫氧化觸媒中前述銅的含量為1.5質量%以上且10.0質量%以下，前述氯化氫氧化觸媒中鹼金屬的含量為1.5質量%以上且8.0質量%以下，前述氯化氫氧化觸媒中前述稀土類元素的含量為5.0質量%以上且15.0質量%以下。

【0015】

本發明[8]係包含[1]至[7]中任一項之氯化氫氧化觸媒，其為固定床觸媒。

【0016】

本發明[9]係包含一種氯化氫氧化觸媒之製造方法，其係[1]至[8]中任一項之氯化氫氧化觸媒之製造方法，其係具備：將載體在550℃以上且980℃以下燒成之步驟(1)；使銅、鹼金屬及稀土類元素載持於前述載體之步驟(2)。

【0017】

本發明[10]係包含[9]之氯化氫氧化觸媒之製造方法，其中，在前述步驟(1)，以x小時、y℃，燒成前述載體，其均滿足下述式(1)~式(3)之任一者。

【0018】

$$0.25 \leq x \leq 50 \quad \text{式(1)}$$

$$y \leq -5.7x + 945 \quad \text{式(2)}$$

$$y \geq -5.7x + 620 \quad \text{式(3)}$$

【0019】

本發明[11]係包含[9]或[10]之氯化氫氧化觸媒之製造方法，其中，其滿足下述式(4)及式(5)。

【0020】

$$y \leq -5.7x + 920 \quad \text{式(4)}$$

$$y \geq -5.7x + 840 \quad \text{式(5)}。$$

(對照先前技術之功效)

【0021】

本發明之氯化氫氧化觸媒可以抑制長時間使用後的粉化，其觸媒活性優異。本發明之製造方法可以製造出可抑制長時間使用後的粉化，且觸媒活性優異的氯化氫氧化觸媒。

【圖式簡單說明】

【0022】

圖1係35天之氯化氫氧化試驗後實施例3之氯化氫氧化觸媒的影像處理圖。

圖2係35天之氯化氫氧化試驗後實施例10之氯化氫氧化觸媒的影像處理圖。

圖3係35天之氯化氫氧化試驗後比較例3之氯化氫氧化觸媒的影像處理圖。

圖4係表示依實施例之評價所製作之固定床觸媒反應器的概略剖面圖。

【實施方式】

【0023】

以下依序說明本發明之氯化氫氧化觸媒、及氯化氫氧化觸媒之製造方法。

【0024】

本發明中階段性記載之數值範圍，其在一個數值範圍所記載之上限值或下限值可以被置換成其他階段式記載之數值範圍的上限值或下限值。又，本發明中所記載之數值範圍其數值範圍的上限值或下限值可以被置換成實施例中所示之值。

【0025】

在本發明中，組成物中之各成分的量，當組成物中該各成分之物質有複數個存在時，在未特別限定的前提下，意指組成物中所存在之該複數個物質的合計量。

【0026】

在本發明中，2個以上較佳態樣的組合，係為更佳的態樣。

【0027】

在本發明中，「步驟」之用語係不僅是獨立的步驟，即便是在無法與其他步驟明確區別時，如可達成該步驟所期望之目的，則可被包含在此用語中。

【0028】

1. 氯化氫氧化觸媒

氯化氫氧化觸媒係用以氧化氯化氫的觸媒。氯化氫氧化觸媒包含載體與銅、鹼金屬及稀土類元素。

【0029】

1.1 載體

載體係含有氧化鋁作為主要成分。換言之，載體係以氧化鋁為主要成分。氧化鋁具有結晶結構。本實施形態中，氧化鋁包含 α -氧化鋁、 γ -氧化鋁。本實施形態中，載體可容許無法避免混入之雜質的微量混入。載體中之氧化鋁的含有比例係例如為99.0質量%以上，較佳為99.5質量%以上。載體中之氧化鋁的含有比例可藉由後述之X射線繞射圖案而計算出。

【0030】

載體較佳為僅含有氧化鋁。換言之，載體較佳係由氧化鋁所構成。亦即，載體較佳為氧化鋁。

【0031】

1.2 銅、鹼金屬及稀土類元素

銅、鹼金屬及稀土類元素為氯化氫氧化觸媒中之活性成分。銅、鹼金屬及稀土類元素被載體載持。

【0032】

作為鹼金屬，可列舉如鋰、鈉、鉀、銣、銫、銣，較佳可列舉如鉀。

【0033】

作為稀土類元素，可列舉如釷及釷、鐳系元素(15種)之17種，較佳可列舉如鐳系元素，更佳可列舉如鐳、釷、鐳、鐳、釷，再更佳可列舉如釷。

【0034】

氯化氫氧化觸媒中之銅的含量係例如為1.0質量%以上，較佳為1.5質量%以上，更佳為2.0質量%以上。氯化氫氧化觸媒中之銅的含量係例如為12.0質量%以下，較佳為10.0質量%以下，更佳為9.0質量%以下，再更佳為6.0質量%以下。

【0035】

氯化氫氧化觸媒中之銅的含量較佳為1.0質量%至10.0質量%，更佳為1.5質量%至10.0質量%，再更佳為2.0質量%至9.0質量%，特佳為2.0質量%至6.0質量%。

【0036】

相對於氯化氫氧化觸媒之鹼金屬含量例如為1.0質量%以上，較佳為1.2質量%以上，更佳為1.5質量%以上，又，例如為12.0質量%以下，較佳為10.0質量%以下，更佳為8.0質量%以下，再更佳為3.5質量%以下。

【0037】

鹼金屬相對於氯化氫氧化觸媒之含量例如宜為1.0質量%至12.0質量%，較佳為1.2質量%至10.0質量%，更佳為1.5質量%至8.0質量%，特佳為1.5質量%至3.5質量%。

【0038】

氯化氫氧化觸媒中之稀土類元素的含量係例如為1.0質量%以上，較佳為3.0質量%以上，更佳為5.0質量%以上，再更佳為10質量%以上，又，例如為20.0質量%以下，較佳為18.0質量%以下，更佳為15.0質量%以下。

【0039】

氯化氫氧化觸媒中之稀土類元素的含量較佳為1.0質量%至20.0質量%，更佳為3.0質量%至18.0質量%，再更佳為5.0質量%至18.0質量%，特佳為5.0質量%至15.0質量%，極佳為10.0質量%至15.0質量%。

【0040】

相對於銅100質量份之鹼金屬含量例如為20質量份以上，較佳為30質量份以上，更佳為40質量份以上，又，例如為200質量份以下，較佳為150質量份以下，更佳為100質量份以下，再更佳為90質量份以下。鹼金屬相對於銅100質量份的含量例如為20質量份至200質量份，較佳為30質量份至150質量份，更佳為40質量份至100質量份，特佳為40質量份至90質量份。

【0041】

相對於銅100質量份之稀土類元素含量例如為20質量份以上，較佳為30質量份以上，更佳為100質量份以上，又，例如為350質量份以下，較佳為300質量份以下。相對於銅100質量份之稀土類元素含量較佳為20質量份至350質量份，更佳為30質量份至350質量份，再更佳為100質量份至300質量份。

【0042】

若銅、鹼金屬及稀土類元素之含量為上述範圍，則有銅、鹼金屬及稀土類元素容易複合化，氯化氫氧化觸媒之觸媒活性高的傾向。

【0043】

相對於氯化氫氧化觸媒之銅、鹼金屬及稀土類元素之總量，係例如為5質量%以上，較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上，又，例如為25質量%以下。

【0044】

1.3 X射線繞射圖案中氧化鋁結晶之波峰強度的比率

在X射線繞射裝置所測定之氯化氫氧化觸媒之X射線繞射圖案中，相對於氧化鋁結晶之(440)面的波峰強度，氯化氫氧化觸媒之X射線繞射圖

案中 $2\theta=65.2^\circ$ 之波峰之比率為0.0015以上且0.500以下。X射線繞射圖案係使用CuK α 線之X射線繞射裝置來加以測定。

【0045】

氧化鋁結晶之(440)面之波峰，係源自於 γ -氧化鋁結晶之波峰。氧化鋁結晶之(440)面之波峰，係例如X射線繞射圖案中鑑定為 $2\theta=67.5^\circ$ 或其附近之波峰。

【0046】

在本說明書中， $2\theta=65.2^\circ$ 之波峰係包含 $2\theta=65.2^\circ$ 附近的波峰。換言之，X射線繞射裝置所測定之氯化氫氧化觸媒之X射線繞射圖案中，相對於氧化鋁結晶之(440)面之波峰強度，氯化氫氧化觸媒之X射線繞射圖案中 $2\theta=65.2^\circ$ 或其附近之波峰的比率為0.0015以上且0.500以下。

【0047】

X射線繞射圖案中 $2\theta=65.2^\circ$ 或其附近之波峰係可推測為源自於 α -氧化鋁之(214)面。此被記載於ICDD PDF No. 71-1684。

【0048】

(440)面之波峰強度及 $2\theta=65.2^\circ$ 之波峰係將利用X射線繞射裝置之X射線繞射分析所得之圖藉由最小平方法來予以擬合，進行基線修正，以從最大波峰值至基線為止的高度而求得。藉由上述X射線繞射裝置之X射線繞射的測定將在之後的實施例中詳述。

【0049】

若上述比率未滿0.0015，則氯化氫氧化觸媒之觸媒活性變得不充分。上述被推測係因以下要因所致。載體中 α -氧化鋁之含量變成過少，如此一來， α -氧化鋁及 γ -氧化鋁之界面的面積降低。界面上存在大量晶格缺陷(例如氧缺陷)，銅、鹼金屬及稀土類元素有效地載持於前述界面。當界面之

面積降低時，銅、鹼金屬及稀土類元素則無法有效地安定(固定化)在界面上。因此，銅、鹼金屬及稀土類元素無法有效地載持。其結果氯化氫氧化觸媒之觸媒活性降低。

【0050】

若其比率超過0.500，則氯化氫氧化觸媒之觸媒活性變得不充分。上述被推測係因以下要因所致。被推測因為 α -氧化鋁之結晶的肥大，而 α -氧化鋁之含量變得過多。其結果 α -氧化鋁及 γ -氧化鋁之界面的面積降低。因此，氯化氫氧化觸媒之觸媒活性降低。

【0051】

較佳比率係為0.003以上，更佳為0.005以上，再更佳為0.010以上，尤佳為0.040以上。比率係較佳為0.400以下，更佳為0.350以下，再更佳為0.300，尤佳為0.250以下，最佳為0.200以下。

【0052】

較佳比率係為0.003至0.400，更佳為0.005至0.350，再更佳為0.010至0.300，尤佳為0.040至0.250，最佳為0.04至0.200。又，較佳比率係為0.005至0.200，更佳為0.008至0.180，再更佳為0.010至0.160。

【0053】

若比率為上述下限以上、上限以下，則可進一步提高氯化氫氧化觸媒之觸媒活性。

【0054】

又，由更進一步提高氯化氫氧化觸媒之觸媒活性的觀點，較佳係將根據實施例中所載方法而測定之X射線繞射分析所得之圖藉由最小平方方法來予以擬合，在進行基線修正時， $2\theta=40.8^\circ$ 之波峰強度為1500[Intensity[counts]]以下為佳，更佳的是1000[Intensity[counts]]以

下，再更佳的是 500[Intensity[counts]] 以下，特佳的是 100[Intensity[counts]]以下。

【0055】

比率設為上述範圍，並未特別限定，例如可以採用依序實施後述之氯化氫氧化觸媒之製造方法中之步驟(1)及步驟(2)的方法。

【0056】

1.4 氯化氫氧化觸媒之形狀

氯化氫氧化觸媒之形狀並未特別限定，可以採用任意形狀，例如可列舉如粉體狀、粒狀、顆粒狀或丸粒狀。由抑制氯化氫氧化觸媒之粉化、使觸媒活性提高的觀點，氯化氫氧化觸媒之形狀較佳為粒狀。換言之，較佳係氯化氫氧化觸媒由粒子所構成。氯化氫氧化觸媒較佳為包含大量粒子。粒子的形狀並未特別限定，例如可列舉如球形狀、圓柱形狀及圓筒形狀(或麵條形狀)，較佳可列舉如球形狀。上述形狀係例如可以藉由目視觀察來加以確認。球形狀係包含真球形狀及旋轉橢圓形狀。

【0057】

1.5 氯化氫氧化觸媒之比表面積

氯化氫氧化觸媒之比表面積係例如為 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上，較佳為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上，進一步較佳為 $34\text{m}^2/\text{g}$ 以上，再更佳為 $36\text{m}^2/\text{g}$ 以上，最佳為 $38\text{m}^2/\text{g}$ 以上。氯化氫氧化觸媒之比表面積係例如為 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以下，較佳為 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下，再更佳為 $37.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【0058】

氯化氫氧化觸媒之比表面積係例如為 $15\text{m}^2/\text{g}$ 至 $80\text{m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至 $60\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $60\text{m}^2/\text{g}$ ，再更佳為 $33\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

氯化氫氧化觸媒之比表面積係較佳為 $34\text{m}^2/\text{g}$ 至 $37.5\text{m}^2/\text{g}$ ，又， $38\text{m}^2/\text{g}$ 至 $48\text{m}^2/\text{g}$ 亦較佳。

【0059】

若氯化氫氧化觸媒之比表面積為上述下限以上，則可以增加氯化氫氧化觸媒與氯化氫的接觸面積，而可提高氯的產率。若氯化氫氧化觸媒之比表面積為上述上限以下，則可以抑制氯化氫氧化觸媒之粉化，進而可將氯化氫氧化觸媒作為固定床觸媒來適當使用。

【0060】

氯化氫氧化觸媒之比表面積例如可以使用BET法比表面積測定裝置(BELSORP-max 日本貝爾公司製)來進行測定。

【0061】

1.6 平均細孔直徑

氯化氫氧化觸媒之平均細孔直徑係例如為 1nm 以上，較佳為 5nm 以上，更佳為 10nm 以上，再更佳為 15nm 以上。氯化氫氧化觸媒之平均細孔直徑係例如為 100nm 以下，較佳為 50nm 以下，更佳為 30nm 以下，特佳為 19nm 以下，最佳為 15nm 以下。氯化氫氧化觸媒之平均細孔直徑係例如為 1nm 至 100nm ，較佳為 5nm 至 50nm ，更佳為 10nm 至 30nm ，再更佳為 10nm 至 19nm 。氯化氫氧化觸媒之平均細孔直徑係較佳為 11nm 至 15nm 。氯化氫氧化觸媒之平均細孔直徑係以 16nm 至 18nm 為佳。

【0062】

若平均細孔直徑為上述下限以上，則可以抑制氯化氫及氯的擴散及移動變得遲緩。若平均細孔直徑為上述上限以下，則在氯化氫及氯的擴散變快的同時，則可抑制對於氯化氫氧化觸媒表面之到達頻率的降低。又，氯化氫氧化觸媒之粉化抑制及觸媒活性之均衡性優異。

【0063】

氯化氫氧化觸媒之平均細孔直徑係以氮吸附法之BET法所求得之4V/A而求得。

【0064】**1.7 粒子之粒徑的平均值**

氯化氫氧化觸媒之粒徑的平均值係例如為1mm以上，較佳為1.5mm以上，更佳為2mm以上，再更佳為2.5mm以上，特佳為2.8mm以上。氯化氫氧化觸媒之粒徑的平均值係例如為10mm以下，較佳為6mm以下，更佳為4mm以下，再更佳為3.5mm以下。氯化氫氧化觸媒之粒徑的平均值係例如為1mm至10mm，較佳為1.5mm至6mm，更佳為2mm至4mm，再更佳為2.5mm至3.5mm，特佳為2.8mm至3.5mm。

【0065】

若氯化氫氧化觸媒之粒徑的平均值為上述下限以上，則可以抑制氯化氫氧化觸媒之粉化，進而可將氯化氫氧化觸媒作為固定床觸媒來適當使用。

【0066】

又，若氯化氫氧化觸媒之粒徑的平均值為上限以下，則可以增加氯化氫氧化觸媒與氯化氫之接觸面積，而可提高氯的產率。

【0067】

氯化氫氧化觸媒之粒徑的平均值係100個氯化氫氧化觸媒之粒徑的平均值。具體來說，如氯化氫氧化觸媒之形狀為球狀，則測定100個氯化氫氧化觸媒之個別的直徑，取得該等之平均值。具體來說，利用游標卡尺測定100個氯化氫氧化觸媒之直徑，求取該等之平均值。氯化氫氧化觸媒之粒徑之平均值的測定方法係被記載於後述之實施例。

【0068】**2. 氯化氫氧化觸媒之製造方法**

以下說明氯化氫氧化觸媒之製造方法的一實施形態。氯化氫氧化觸媒之製造方法係具備步驟(1)與步驟(2)。步驟(1)、步驟(2)係依序實施。

【0069】**2.1 步驟(1)**

在步驟(1)中，燒成載體。另外，以下所記載之載體的物性(包含材料、形狀、比表面積、平均細孔直徑及粒徑的平均值)係作為氯化氫氧化觸媒之原料的載體之物性，而非氯化氫氧化觸媒之物性。具體來說，以下所記載之載體的物性係燒成前之載體的物性。

【0070】

載體係例如以氧化鋁為主要成分，較佳為氧化鋁。就本實施形態而言，例如，載體係以 γ -氧化鋁為主要成分，較佳的是為 γ -氧化鋁。作為載體之形狀，例如可列舉如粉體狀、粒狀、顆粒狀或丸粒狀，較佳係可列舉如粒狀。作為粒子的形狀，例如可列舉如球形狀、圓柱形狀及圓筒形狀(或麵條形狀)，較佳係可列舉如球形狀。上述形狀係例如可藉由目視觀察來進行確認。球形狀包含真球形狀及旋轉橢圓形狀。

【0071】**2.1.1 載體**

載體之比表面積係例如為 $90\text{m}^2/\text{g}$ 以上，較佳為 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $110\text{m}^2/\text{g}$ 以上。又，載體之比表面積係例如為 $210\text{m}^2/\text{g}$ 以下，較佳為 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $190\text{m}^2/\text{g}$ 以下。又，載體之比表面積係例如為 $90\text{m}^2/\text{g}$ 至 $210\text{m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $110\text{m}^2/\text{g}$ 至 $190\text{m}^2/\text{g}$ 。若載體之比表面積為上述下限以上，則可增加與氯化氫之接觸面積，其可提

高氯的產率。若載體之比表面積為上述上限以下，則可抑制氯化氫氧化觸媒之粉化，進而可作為固定床觸媒來適當使用。載體之比表面積之測定方法係與氯化氫氧化觸媒之比表面積之測定方法相同。或者，載體之比表面積可以採用型錄值。

【0072】

載體之平均細孔直徑係例如為1nm以上，較佳為2nm以上，更佳為4nm以上。載體之平均細孔直徑係例如為20nm以下，較佳為18nm以下，更佳為16nm以下。載體之平均細孔直徑係例如為1nm至20nm，較佳為2nm至18nm，更佳為4nm至16nm。如載體之平均細孔直徑為上述下限以上，則可以抑制氯化氫及氯之擴散及移動變慢。如載體之平均細孔直徑為上述上限以下，則可抑制在氯化氫及氯之擴散加快的同時，對於氯化氫氧化觸媒表面之到達頻率之下降。又，氯化氫氧化觸媒之粉化的抑制及觸媒活性的平衡性優異。

【0073】

載體之平均細孔直徑之測定方法係與氯化氫氧化觸媒之平均細孔直徑之測定方法相同。或者，載體之平均細孔直徑可以採用型錄值。

【0074】

載體之粒徑的平均值係例如為1mm以上，較佳為1.2mm以上，更佳為1.4mm以上，再更佳為1.8mm以上。載體之粒徑的平均值係例如為10mm以下，較佳為6mm以下，更佳為4mm以下，再更佳為3.5mm以下。載體之粒徑的平均值係例如為1mm至10mm，較佳為1.2mm至6mm，更佳為1.4mm至4mm，再更佳為1.6mm至3.5mm，特佳為1.8mm至3.5mm。如載體之粒徑的平均值為上述下限以上，則可以抑制氯化氫氧化觸媒之粉末化，進而可作為固定床觸媒來適當使用。若載體之粒徑的平均值為上述

上限以下，則可增加氯化氫與氯化氫氧化觸媒之接觸面積，而可以提高氯的產率。

【0075】

載體之體積密度例如為0.2g/ml以上，較佳為0.4g/ml以上，更佳為0.6g/ml以上。載體之體積密度例如為5.0g/ml以下，較佳為3.0g/ml以下，更佳為1.0g/ml以下，載體之g/ml係例如為0.2g/ml至5.0g/ml，較佳為0.4g/ml至3.0g/ml，更佳為0.6g/ml至1.0g/ml。

【0076】

若載體之體積密度為上述下限以上，則可抑制氯化氫氧化觸媒之粉化，進而可以作為固定床觸媒來適當使用。若載體之體積密度為上述上限以下，則可以增加氯化氫與氯化氫氧化觸媒之接觸面積，可提高氯的產率。載體之體積密度之測定方法係被記載於後述之實施例。或者，載體之體積密度可以採用型錄值。

【0077】

載體之粒徑的平均值之測定方法係與氯化氫氧化觸媒之粒徑的平均值之測定方法相同。或者，載體之粒徑的平均值可以採用型錄值。

【0078】

2.1.2 燒成

在步驟(1)中，將載體在550℃以上、980℃以下進行燒成。燒成溫度較佳為580℃以上，更佳為620℃以上，再更佳為660℃以上，特佳為680℃以上，最佳為820℃以上。燒成溫度較佳為945℃以下，更佳為920℃以下，再更佳為880℃以下，特佳為830℃以下。燒成溫度較佳為580℃至930℃，更佳為620℃至880℃，再更佳為660℃至830℃。燒成溫度較佳為680℃至820℃，又，較佳為830℃至920℃。另外，亦可使燒成溫度階段式上

升。如燒成溫度為上述之下限以上、上限以下，則可提升氯化氫氧化觸媒之觸媒活性，而可提高氯的產率。

【0079】

燒成時間係例如為0.25小時以上，較佳為0.5小時以上，更佳為0.75小時以上。燒成時間係例如為50小時以下，較佳為30小時以下，更佳為15小時以下，再更佳為12小時以下。燒成時間係例如為0.25小時至50小時以下，較佳為0.25小時至30小時，更佳為0.25小時至15小時以下，再更佳為0.5小時至12小時，特佳為0.75小時至12小時。若燒成溫度為上述之下限以上、上限以下，則可以提升氯化氫氧化觸媒之觸媒活性，而可提高氯的產率。

【0080】

2.1.3 燒成時間及燒成溫度之關係

在步驟(1)，依x小時、y℃，燒成載體，其均滿足下述式(1)~式(3)。

$0.25 \leq x \leq 50$ 式(1)

$y \leq -5.7x + 945$ 式(2)

$y \geq -5.7x + 620$ 式(3)

【0081】

若滿足式(1)~式(3)之任一者，則可以提升氯化氫氧化觸媒之觸媒活性，而可提高氯的產率。

【0082】

較佳係滿足下述式(4)及式(5)。

$y \leq -5.7x + 920$ 式(4)

$y \geq -5.7x + 840$ 式(5)

【0083】

若滿足式(4)及式(5)之任一者，則可進一步提升氯化氫氧化觸媒之觸媒活性，而可更進一步提高氯的產率。

【0084】

載體之燒成係例如在大氣環境下或非活性氣體環境下實施。載體之燒成係在大氣壓下或減壓下實施。載體之燒成由製造成本的觀點，較佳係在大氣環境下、大氣壓下實施。

【0085】

藉由載體之上述燒成，則由 γ -氧化鋁所構成之載體係成為包含 α -氧化鋁、 γ -氧化鋁之載體。 α -氧化鋁係藉由在載體之X射線繞射圖案中 $2\theta=65.2^\circ$ 或其附近之波峰來進行鑑定。

【0086】

換言之，藉由載體之燒成，在X射線繞射圖案中，相對於載體之(440)面之波峰，載體之 $2\theta=65.2^\circ$ 之波峰的比率成為上述所期望之範圍。

【0087】

2.2 步驟(2)

步驟(2)係接續步驟(1)而實施。在步驟(2)中，使銅、鹼金屬及稀土類元素載持於載體。具體而言，使銅、鹼金屬及稀土類元素載持於依上述條件燒成後之載體。作為載持方法，例如，將包含上述活性成分之化合物的含活性成分水溶液與載體摻配並混合，其後，使之進行乾燥。化合物係包含銅、鹼金屬及稀土類元素之氯化物及/或氧化物。在加熱之前，視需要亦可將混合物的環境予以減壓。乾燥溫度係例如為 25°C 以上，較佳為 50°C 以上，例如為 250°C 以下，較佳為 150°C 以下，依此而加熱上述混合物。乾燥時間並未被限定。

【0088】

其後，也可冷卻混合物。冷卻溫度係例如為 50°C 以下，也可為 40°C 以下，可為 0°C 以上，也可為 10°C 以上。冷卻溫度包含室溫。室溫係 20°C 至 25°C 。冷卻時間並未被限定。亦可在減壓下冷卻混合物。

【0089】

藉此，其可製造出氯化氫氧化觸媒。

【0090】

3. 氯化氫氧化觸媒之用途

氯化氫氧化觸媒可以使用在批次式及流通式之任一者。氯化氫氧化觸媒較佳係使用在流通式者。作為流通式者，例如可列舉如固定床、流動床及移動床。作為流通式者，較佳可列舉如固定床。換句話說，氯化氫氧化觸媒較佳係為固定床觸媒。

【0091】

作為固定床觸媒之氯化氫氧化觸媒係例如可被填充在固定床之反應器。另外，氯化氫氧化觸媒係在反應器內形成氯化氫氧化觸媒層。

【0092】

使用氯化氫氧化觸媒以氧化氯化氫，係例如在上述反應器內，使氯化氫與氧接觸。藉由氯化氫的氧化，可製造出氯。在製造氯的同時，副產出水。

[實施例]

【0093】

以下，示出實施例、比較例，以進一步詳細敘述本發明，但是本發明並未限定於該等。

【0094】

燒成前之載體的物性記載如下。

<載體>

γ -氧化鋁(1)：球形狀粒子、比表面積 $122\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直徑(4V/A)10.4nm、粒徑之平均值3.2 μm 、體積密度0.71g/ml(以上，比表面積、平均細孔直徑、粒徑之平均值及體積密度分別可藉由後述的測定方法以計算出。以下相同。)

γ -氧化鋁(2)：球形狀粒子、比表面積 $173\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直徑(4V/A)6.9nm、粒徑之平均值1.9 μm 、體積密度0.85g/ml

氧化矽：球形狀粒子、商品名為CARiACT Q15、富士silysia公司製、比表面積 $556\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直徑(4V/A)12.3nm、粒徑之平均值3.1 μm 、體積密度0.42g/ml

【0095】

<氯化氫氧化觸媒之製造>

[實施例1]

首先，利用電氣爐(YAMATO科學公司：FO 510)，將由 γ -氧化鋁(1)所構成之載體在大氣環境下、以10小時、600℃燒成。藉此實施步驟(1)。

【0096】

另外，依據表1中所載配方，混合水、氧化鈰(III)(富士軟片和光純藥公司製，99.9%)、氯化銅(II)二水合物(富士軟片和光純藥公司製，試藥特級)、氯化鉀(富士軟片和光純藥公司製，試藥特級)及鹽酸(富士軟片和光純藥公司製，和光一級，35.0~37.0%)，製備成含活性成分水溶液。水係以蒸餾水製造裝置(ADVANTEC東洋公司：RFD240NA)將自來水蒸餾至導電率成為 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下之後才使用。

【0097】

在將含活性成分水溶液與經燒成之載體混合之後，依據表2中所載條件實施減壓、升溫、乾燥、冷卻，使銅、鉀及鈰載持於燒成後之載體。藉此實施步驟(2)。

【0098】

藉此，製造出氯化氫氧化觸媒。將氯化氫氧化觸媒中之銅、鉀及鈰的組成比(質量%)示於表3至表4。

【0099】

[實施例2~實施例13、比較例1及比較例2]

與實施例1同樣地，依序實施步驟(1)、步驟(2)，製造氯化氫氧化觸媒。其中，將含活性成分水溶液中之銅、鉀及鈰之含量、載體種類及/或步驟(1)中之載體的燒成溫度及時間變更成表1、3及4中所載。

【0100】

[比較例3]

與實施例1同樣地，製造氯化氫氧化觸媒。其中，不實施步驟(1)，又，作為載體，取代 γ -氧化鋁(1)而變更為氧化矽。

【0101】

[比較例4]

與實施例1相同地，製造氯化氫氧化觸媒。其中，作為載體，取代 γ -氧化鋁(1)而變更為氧化矽。

【0102】

[比較例5]

與實施例1同樣地，嘗試氯化氫氧化觸媒之製造。其中，在步驟(1)的燒成中，以5小時、1100℃燒成載體，將 γ -氧化鋁(1)轉化成 α -氧化鋁。因

此，未能充分將銅、鉀及鈔載持於載體上。亦即，比較例5無法製造出氯化氫氧化觸媒。

【0103】

<評價>

針對實施例1至實施例13、及比較例1至比較例5之各個氯化氫氧化觸媒，評價以下項目。該等之結果示於表3至表4。

【0104】

<相對於氧化鋁結晶之(440)面之波峰強度之 $2\theta=65.2^\circ$ 之波峰之比率>

以瑪瑙研鉢粉碎氯化氫氧化觸媒，製備粉末。接著，將粉末均等地放入玻璃試料板(深度0.2mm，品項：D1T25N，RIKAKU公司製)之凹部。使用其他玻璃板，以粉末表面成為平坦的方式進行壓縮並成形。藉此，製作玻璃試料板。

【0105】

將玻璃試料板安裝在廣角X射線繞射裝置(裝置：MiniFlex600-C，RIKAKU公司製，測定軟體：SmartLab Studio II)上。具體而言，將玻璃試料板安裝在廣角X繞射裝置中之試料室內的標準試料台。廣角X繞射裝置及條件如下所述。

【0106】

接著，先根據下述測定條件進行廣角X射線繞射輪廓測定。藉由廣角X射線繞射輪廓測定而得到繞射輪廓。此處，利用X射線繞射分析所得到之圖藉由最小平方法予以擬合，進行基線修正。在 $2\theta=40.8^\circ$ 附近所出現之波峰的最大值為3[Intensity[counts]]。

【0107】

從經基線修正過之圖，讀取 $2\theta=65.2^\circ$ 附近出現波峰時該波峰的最大值。另一方面，於 $2\theta=65.2^\circ$ 附近並未確認到明確的波峰時，讀取 $2\theta=65.2^\circ$ 的強度。

【0108】

根據經基線修正過之圖，將 $2\theta=67.5^\circ$ 附近出現波峰之最大值作為 γ -氧化鋁之波峰強度，亦即，氧化鋁結晶之(440)面之波峰強度。

【0109】

然後，計算出相對於氧化鋁結晶之(440)面之波峰強度的X射線繞射圖案中 $2\theta=65.2^\circ$ 之波峰的比率。結果示於表3至表4。

【0110】

<光學條件>

狹縫系統：可變+固定狹縫系統

入射平行光狹縫：平行光狹縫 2.5°

HIS：10mm

SS：13.0mm(Open)

受光平行光狹縫：平行光狹縫 2.5°

單色化：K β 過濾器($\times 1.5$)

DS： 1.25°

RS：13.0mm(Open)

【0111】

<測定條件>

掃描軸： $2\theta/\theta$

掃描模式：1D(掃描)

能量模式：標準

起始：20°

結束：80°

步進：0.01°

速度：5°/min

管電壓：40kV

管電流15mA

【0112】

＜燒成前之載體及氯化氫氧化觸媒之粒徑的平均值＞

任意選定100個氯化氫氧化觸媒之粒子，利用數位游標卡尺(MITSUTOYO公司：CD-15CX)測定各個粒子之粒徑(直徑)之後，求取該等之平均值，以作為氯化氫氧化觸媒之粒徑的平均值。有關燒成前之載體的平均值，亦與氯化氫氧化觸媒相同地進行操作，並求得。

【0113】

＜燒成前之載體及氯化氫氧化觸媒之比表面積＞

採用BET法比表面積測定裝置(BELSORPmax，日本貝爾公司製)測定燒成前之載體及氯化氫氧化觸媒之個別之比表面積。

【0114】

在氯化氫氧化觸媒之比表面積的測定時，於施行後述之前處理之前，在大氣環境下利用電氣爐(YAMATO科學公司：FO 510)於200℃加熱3小時。將經加熱過之氯化氫氧化觸媒填充至測定裝置之測定容器。測定裝置及測定條件係如下所述。

【0115】

測定裝置：BERSORP-max(MICROTRACBEL公司製)

測定條件：前處理：30℃、1kPa、4小時。測定溫度：-196℃

【0116】

燒成前之載體的比表面積亦與氯化氫氧化觸媒之比表面積相同地進行測定。其中，將前處理之溫度從30℃變更為180℃。

【0117】

＜燒成前之載體及氯化氫氧化觸媒之平均細孔直徑＞

以依據氮吸附法之BET法求得氯化氫氧化觸媒之平均細孔直徑(4V/A)。另外，預先於大氣環境下利用電氣爐(YAMATO科學公司：FO 510)在200℃加熱3小時之後，填充至測定裝置之測定容器。測定裝置及測定條件係如下所述。

【0118】

測定裝置：BERSORP-max(MICROTRACBEL公司製)

測定條件：前處理：30℃、1kPa、4小時。測定溫度：-196℃

【0119】

燒成前之載體的平均細孔直徑亦與氯化氫氧化觸媒之平均細孔直徑同樣地進行測定。

【0120】

＜氯化氫氧化觸媒之體積密度＞

在200ml量筒中，以容積成為40ml的方式，填充氯化氫氧化觸媒，接著，測定填充之氯化氫氧化觸媒的質量： $M(g)$ 。然後，依據下式計算出載體之體積密度。

$$\text{體積密度}(g/ml)=M(g)/40(ml)$$

【0121】

有關燒成前之載體的平均細孔直徑，亦與氯化氫氧化觸媒同樣地求取。

【0122】**< 氯的產率 >**

對實施例1~實施例13及比較例1~比較例4之各個氯化氫氧化觸媒加熱之同時，使其接觸到氯化氫及氧，以製造氯。

【0123】

其詳細如圖4所示般，將氯化氫氧化觸媒36mL(表觀容量)填充於直徑1.6cm之直管(反應器之一例)2，製作成觸媒區域4。觸媒區域4之長度(直管2延伸方向的長度)為3cm。藉此，製造出具備直管2、氯化氫氧化觸媒3、熱電偶6、鞘管7之固定床觸媒反應器1。熱電偶6係可測定氯化氫氧化觸媒3之溫度。熱電偶6係相對於直管2可在上下方向上移動。鞘管7係用以保護熱電偶6。鞘管7係具備有底的圓筒形狀。鞘管7之外徑為0.4mm。又，在固定床觸媒反應器1中，觸媒區域4係被配置在直管2之長邊方向的中央。

【0124】

又，將把觸媒區域4收納在內部之加熱爐5被設置於固定床觸媒反應器1。加熱爐5係可以調節溫度的電氣爐。加熱爐5係具備有程式：在開始使用時之初期設定溫度至使用中氯化氫氧化觸媒3之溫度降低時，以氯化氫氧化觸媒3的溫度變得與開始使用時之初期設定溫度相同的方式，其可將加熱爐5內部升溫。

【0125】

固定床觸媒反應器1中，以氯化氫及氧之速度分別為45ml/min、22.5ml/min，使氯化氫及氧從固定床觸媒反應器1之上端部朝向下端部流通。以氯化氫氧化觸媒3之溫度成為表4中所載之反應溫度的方式，設定

加熱爐5之溫度。另外，有關比較例3及比較例4，係分別將氯化氫及氧的速度設為90ml/min、90ml/min。

【0126】

然後，求取經過50小時後之氯的產率。具體而言，在使用時間經過50小時後，使所生成的氣體，於將碘化鉀(關東化學，氧化劑測定用)溶解在水中所製備之0.3mol/l之碘化鉀溶液300ml中吸收10分鐘。其後，針對此碘化鉀溶液，使用0.1mol/l硫代硫酸鈉溶液(關東化學)，測定所生成之氯的量，以求得氯的產率。

【0127】

<觸媒壽命>

有關實施例3、實施例10至實施例12、比較例1、比較例3、比較例4，以上述條件開始進行反應之後，經過35天後，取出氯化氫氧化觸媒，以目視觀察，確認氯化氫氧化觸媒之粉化程度(包含有無粉化)。

【0128】

透過粉化程度以評價觸媒壽命。其基準係如下所述。

○：未確認到粉化。

△：些許確認到粉化。

×：確認到粉化。

【0129】

經過35天後之實施例3之氯化氫氧化觸媒的影像處理圖示於圖1。

經過35天後之實施例10之氯化氫氧化觸媒的影像處理圖示於圖2。

經過35天後之比較例3之氯化氫氧化觸媒的影像處理圖示於圖3。

【0130】

[表1]

			氯化氫氧化觸媒之配方(質量%)			
			實施例1~11、 比較例1、2、5	實施例12、13	比較例3	比較例4
活性成分 含有水溶液	水		36.0	36.0	49.7	49.7
	鹽酸		9.5	11.8	5.5	5.5
	氯化銅(II)二水合物		7.8	5.1	7.4	7.4
	氯化鉀		3.3	2.2	3.1	3.1
	氧化釷(III)		6.6	6.6	3.1	3.1
載體	γ-氧化鋁(1)	有	36.8	-	-	-
	γ-氧化鋁(2)	有	-	38.3	-	-
	氧化矽	有	-	-	-	31.2
	氧化矽	無	-	-	31.2	-

【0131】

[表2]

減壓	室溫、0.023MPa
升溫	90℃、0.041MPa、1小時
乾燥	90℃、0.023MPa、2小時
冷卻	室溫、0.023MPa、0.5小時

【0132】

[表3]

				實施 例1	實施 例2	實施 例3	實施 例4	實施 例5	實施 例6	實施 例7	實施 例8	實施 例9
燒 成 前 之 載 體	材料			γ-氧 化鋁 (1)	γ-氧 化鋁 (1)	γ-氧 化鋁 (1)	γ-氧 化鋁 (1)	γ-氧 化鋁 (1)	γ-氧 化鋁 (1)	γ-氧 化鋁 (1)	γ-氧 化鋁 (1)	γ-氧 化鋁 (1)
	物性	比表面積	m ² /g	122	122	122	122	122	122	122	122	122
		平均細 孔直徑	nm	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4
		粒徑之 平均值	mm	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
		體積密度	g/ml	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71
步 驟 (1) 之 條 件	燒成	溫度	℃	600	700	700	800	800	850	850	850	900
		時間	h	10	1	10	5	10	1	5	10	1
	式(1)	是否滿足 $0.25 \leq x \leq 50$		滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足
	式(2)	-5.7x+945		888	939	888	917	888	939	917	888	939
		是否滿足 $y \leq -5.7x+945$		滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足
	式(3)	-5.7x+620		563	614	563	592	563	614	592	563	614
		是否滿足 $y \geq -5.7x+620$		滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足
	式(4)	-5.7x+920		863	914	863	892	863	914	892	863	914
		是否滿足 $y \leq -5.7x+920$		滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足
氮 化 氫 氧 化 觸 媒	活性成分 之組成比	銅	質量%	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		鉀	質量%	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
		鈐	質量%	11	11	11	11	11	11	11	11	11
	比率*1		-	0.0232	0.0849	0.0267	0.1994	0.0222	0.0620	0.0471	0.1515	0.0115
	比表面積		m ² /g	44.7	42.4	39.5	40.3	40.1	38.2	40.0	34.5	37.5
	平均細孔直徑		Nm	13.6	11.4	11.5	16.4	15.3	17.7	18.6	16.6	18.0
	粒徑之平均值		Mm	3.31	3.1	3.4	3.29	3.3	3.1	3.3	3.41	3.2
評 價	50小時使用後氯產率		%	70.8	70.1	70.4	71.3	74.3	76.8	74.2	75.9	77.2
	觸媒壽命(35天使用後之粉化)			-	-	○	-	-	-	-	-	-

*1 比率=(2θ=65.2°之波峰/氧化鋁結晶之(440)面之波峰強度)

【0133】

[表4]

				實施 例10	實施 例11	實施 例12	實施 例13	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4	比較 例5
燒 成 前 之 載 體	材料			γ-氧 化鋁 (1)	γ-氧 化鋁 (1)	γ-氧 化鋁 (2)	γ-氧 化鋁 (2)	γ-氧 化鋁 (1)	γ-氧 化鋁 (1)	氧化 矽	氧化 矽	γ-氧 化鋁 (1)
	物性	比表面積	m ² /g	122	122	173	173	122	122	556	556	122
		平均細 孔直徑	nm	10.4	10.4	6.9	6.9	10.4	10.4	12.3	12.3	10.4
		粒徑之 平均值	mm	3.2	3.2	1.9	1.9	3.2	3.2	3.1	3.1	3.2
		體積密度	g/ml	0.71	0.71	0.85	0.85	0.71	0.71	0.42	0.42	0.71
步 驟 (1) 之 條 件	燒成	溫度	℃	900	950	700	800	500	1000	-	850	1100
		時間	h	5	1	10	5	10	5		10	5
	式(1)	是否滿足 $0.25 \leq x \leq 50$		滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	滿足	-	滿足	滿足
		-5.7x+945		917	939	888	917	888	917		888	917
	式(2)	是否滿足 $y \leq -5.7x+945$		滿足	否	滿足	滿足	滿足	否		滿足	否
		-5.7x+620		592	614	563	592	563	592		563	592
	式(3)	是否滿足 $y \geq -5.7x+620$		滿足	滿足	滿足	滿足	否	滿足		滿足	滿足
		-5.7x+920		892	914	863	892	863	892		863	892
	式(4)	是否滿足 $y \leq -5.7x+920$		否	否	滿足	滿足	滿足	否		滿足	否
		-5.7x+840		812	834	783	812	783	812		783	812
	式(5)	是否滿足 $y \geq -5.7x+840$		滿足	滿足	否	否	否	滿足		滿足	滿足
氯 化 氫 氧 化 觸 媒	活性成分 之組成比	銅	質量 %	5.5	5.5	4	4	5.5	5.5	7	7	無法 充分 載持 活性 成分 ^{*2}
		鉀	質量 %	3.3	3.3	2.4	2.4	3.3	3.3	4.2	4.2	
		鈐	質量 %	11	11	12	12	11	11	7	7	
	比率 ^{*1}		-	0.0427	0.0484	0.185	0.0498	0.00127	0.526	-	-	-
	比表面積		m ² /g	36.8	33.5	47.3	38.2	51.6	15.8	85.2	71.8	-
	平均細孔直徑		nm	19.9	17.6	12.1	14.7	12.8	14.8	22.8	23.5	-
	粒徑之平均值		mm	3.0	3.42	1.82	1.89	3.1	3.47	2.9	3.09	-
評 價	50小時使用後氯產率			%	71.6	69.1	79.4	79.1	66.0	55.0	66.2	56.4
	觸媒壽命(35天使用後之粉化)				△	△	○	-	○	-	×	×

*1 比率=(2θ=65.2°之波峰/氧化鋁結晶之(440)面之波峰強度) *2：因載體轉化成α-氧化鋁所致。

另外，上述發明係以本發明之例示實施形態所提供，惟此僅係單純之例示性，並不得作為限定性之解釋。在該技術領域所屬技術領域中具有通常知識者明顯可知本發明之變形例係被包含在後述之申請專利範圍。

(產業上之可利用性)

本發明之氯化氫氧化觸媒及氯化氫氧化觸媒之製造方法係可利用在氯的製造上。

【符號說明】

【0134】

1:固定床觸媒反應器

- 2:直管
- 3:氯化氫氧化觸媒
- 4:觸媒區域
- 5:加熱爐
- 6:熱電偶
- 7:鞘管

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種氯化氫氧化觸媒，其係用來氧化氯化氫的觸媒；其包含：

以氧化鋁為主要成分之載體；及

由前述載體載持的銅、鹼金屬及稀土類元素；

在使用CuK α 線之X射線繞射裝置所測定之X射線繞射圖案中，相對於氧化鋁結晶之(440)面之波峰強度，前述X射線繞射圖案中 $2\theta=65.2^\circ$ 之波峰之比率為0.0015以上且0.500以下。

【請求項2】 如請求項1之氯化氫氧化觸媒，其中，前述比率為0.005以上且0.350以下。

【請求項3】 如請求項1或2之氯化氫氧化觸媒，其中，前述載體為氧化鋁。

【請求項4】 如請求項1或2之氯化氫氧化觸媒，其中，前述氯化氫氧化觸媒由粒子所構成，

前述氯化氫氧化觸媒之比表面積為 $34\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【請求項5】 如請求項1或2之氯化氫氧化觸媒，其中，前述氯化氫氧化觸媒由粒子所構成，

前述氯化氫氧化觸媒之平均細孔直徑為10nm以上且19nm以下。

【請求項6】 如請求項1或2之氯化氫氧化觸媒，其中，前述氯化氫氧化觸媒由粒子所構成，

前述粒子之粒徑的平均值為1.5mm以上且6mm以下。

【請求項7】 如請求項1或2之氯化氫氧化觸媒，其中，前述氯化氫氧化觸媒中前述銅的含量為1.5質量%以上且10.0質量%以下，

前述氯化氫氧化觸媒中鹼金屬的含量為1.5質量%以上且8.0質量%以下，

前述氯化氫氧化觸媒中前述稀土類元素的含量為5.0質量%以上且15.0質量%以下。

【請求項8】 如請求項1或2之氯化氫氧化觸媒，其為固定床觸媒。

【請求項9】 一種氯化氫氧化觸媒之製造方法，其係請求項1至8中任一項之氯化氫氧化觸媒之製造方法，其係具備：

在550℃以上、980℃以下燒成載體之步驟(1)；及

使銅、鹼金屬及稀土類元素載持於前述載體之步驟(2)。

【請求項10】 如請求項9之氯化氫氧化觸媒之製造方法，其中，在前述步驟(1)，以x小時、y℃燒成前述載體，

其均滿足下述式(1)~式(3)之任一者，

$$0.25 \leq x \leq 50 \quad \text{式(1)}$$

$$y \leq -5.7x + 945 \quad \text{式(2)}$$

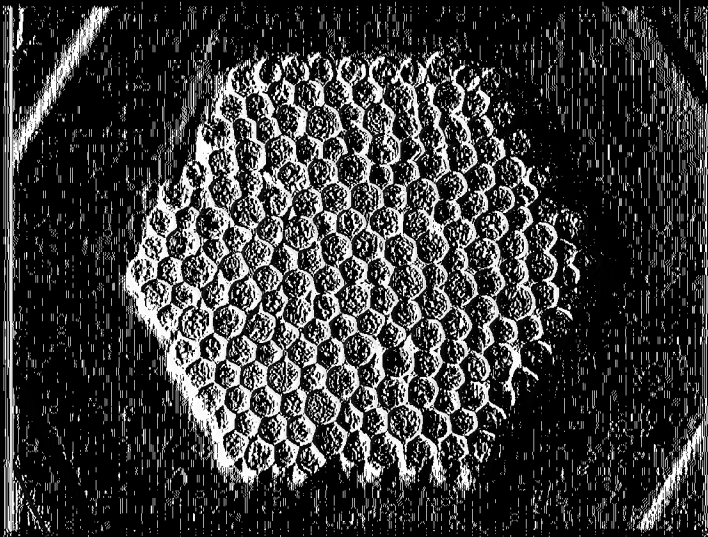
$$y \geq -5.7x + 620 \quad \text{式(3)}。$$

【請求項11】 如請求項10之氯化氫氧化觸媒之製造方法，其中，滿足下述式(4)及式(5)，

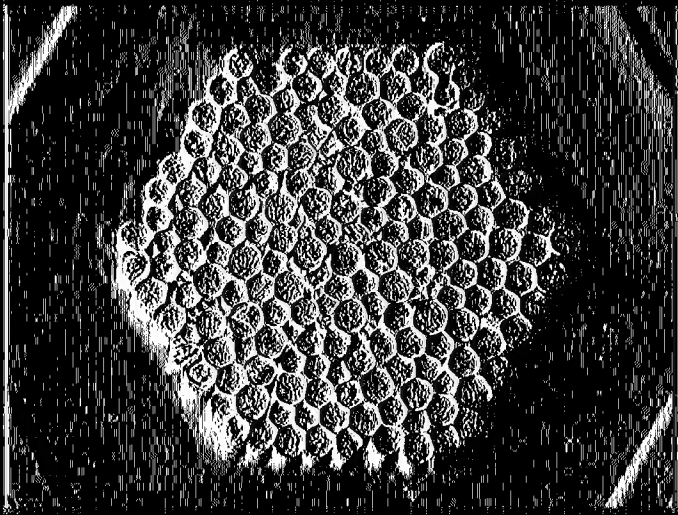
$$y \leq -5.7x + 920 \quad \text{式(4)}$$

$$y \geq -5.7x + 840 \quad \text{式(5)}。$$

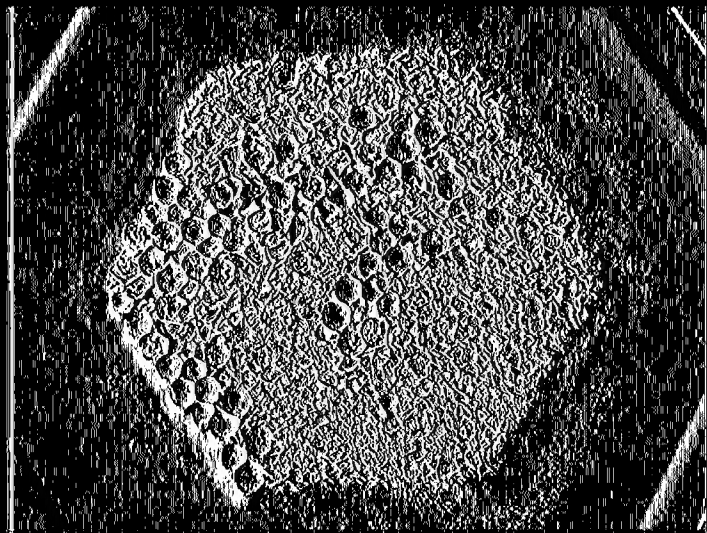
(發明圖式)



(圖1)



(圖2)



【圖3】

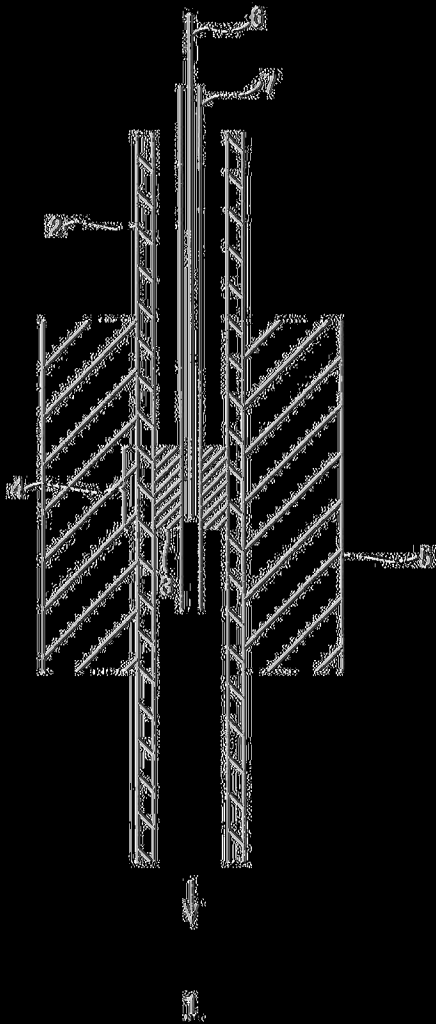


圖 4