

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3995060号
(P3995060)

(45) 発行日 平成19年10月24日(2007.10.24)

(24) 登録日 平成19年8月10日(2007.8.10)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10 3O1Z
BO1J 27/224 (2006.01)	BO1J 27/224 M
BO1J 27/24 (2006.01)	BO1J 27/24 M
CO1B 7/04 (2006.01)	CO1B 7/04 A

請求項の数 3 外国語出願 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平8-242318	(73) 特許権者 595123069
(22) 出願日 平成8年9月12日(1996.9.12)	ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト
(65) 公開番号 特開平9-117674	BASF Aktiengesellsc haft
(43) 公開日 平成9年5月6日(1997.5.6)	ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル ートビヒシャフェン(番地なし)
審査請求日 平成15年7月29日(2003.7.29)	D-67056 Ludwigshaf en, Germany
(31) 優先権主張番号 19533484.1	(74) 代理人 100061815
(32) 優先日 平成7年9月12日(1995.9.12)	弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)	(74) 代理人 100094798
	弁理士 山崎 利臣
	(74) 代理人 230100044
	弁護士 ラインハルト・アインゼル
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単一モード又は多モードの触媒担体又は触媒、その製造方法及び塩素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A)

Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Si_3N_4 及び SiC 又はそれらの混合物の群から
選択される無機粉末

15 ~ 70 容量%、

ここで成分 A) の粉末の平均粒子寸法が、平均粒子寸法から 0 ~ 30 % により偏移する粒
子の 80 % の粒子寸法で、300 ~ 100,000 nm であり、

B) ポリエチレンもしくはポリプロピレンポリマー、又はエチレン、プロピレン、1-
ブテンもしくはイソブテンのコポリマー、又はポリスチレンコポリマー、又はポリメチル
メタクリレートコポリマー、又はポリエチレンオキシドコポリマー、又はエチレンビニル
アセテートコポリマー、又は

B₁) ポリオキシメチレンホモポリマー又はコポリマー 50 ~ 100 重量%と

B₂) 平均粒子寸法 1 μm 未満で、均質に B₁) 中に溶解又は分散されたポリマー 0
~ 50 重量%

の混合物 30 ~ 85 容量%、

C) 分散剤 0 ~ 15 容量%

からなる混合物を成形し、

300 ~ 600 での熱分解により成分 B を除去し、引き続き 600 ~ 1400 での前
焼結し、かつ 1 回以上の浸漬、含浸、スプレー含浸、沈着、ハイコーティング、ウォッシュ

ユコーティング又は噴霧乾燥により無機酸と、ナトリウム、カリウム、鉄、銅及びそれらの混合物から選択される金属とからなる群から選択される活性成分を成分 A) に又は前焼結した組成物に施すことにより製造された、BET比表面積 $0.01 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 及び水銀加圧多孔度測定法に基づき測定した平均気孔直径 $50 \sim 300,000 \text{ nm}$ を有する単一モード又は多モード気孔寸法分布を有する単一モード又は多モードの触媒において

- a) 気孔容積の $10 \sim 95\%$ が平均気孔直径の $0.2 \sim 100$ 倍である及び / 又は
- b) 気孔容積の $10 \sim 80\%$ が平均気孔直径の $0.8 \sim 100$ 倍である及び / 又は
- c) 気孔容積の $50 \sim 95\%$ が平均気孔直径の $0.2 \sim 1$ 倍である及び / 又は
- d) 気孔容積の $50 \sim 80\%$ が平均気孔直径の $0.8 \sim 1$ 倍である及び
- e) 気孔寸法分布の半値幅が平均気孔直径の 0.6 倍より小さい

10

ことを特徴とする、非定常状態のディーコン法において塩化水素から塩素を製造するための単一モード又は多モードの触媒。

【請求項 2】

A)

Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Si_3N_4 及び SiC 又はそれらの混合物の群から選択される無機粉末

$15 \sim 70$ 容量%、

ここで成分 A) の粉末の平均粒子寸法が、平均粒子寸法から $0 \sim 30\%$ により偏移する粒子の 80% の粒子寸法で、 $300 \sim 100,000 \text{ nm}$ であり、

20

B) ポリエチレンもしくはポリプロピレンポリマー、又はエチレン、プロピレン、1-ブテンもしくはイソブテンのコポリマー、又はポリスチレンコポリマー、又はポリメチルメタクリレートコポリマー、又はポリエチレンオキシドコポリマー、又はエチレンビニリアセテートコポリマー、又は

B₁) ポリオキシメチレンホモポリマー又はコポリマー $50 \sim 100$ 重量%と

B₂) 平均粒子寸法 $1 \mu\text{m}$ 未満で、均質に B₁) 中に溶解又は分散されたポリマー $0 \sim 50$ 重量%

の混合物 $30 \sim 85$ 容量%、

C) 分散剤 $0 \sim 15$ 容量%

からなる混合物を成形し、

30

$300 \sim 600$ での熱分解により成分 B を除去し、引き続き $600 \sim 1400$ で前焼結し、かつ 1 回以上の浸漬、含浸、スプレー含浸、沈着、ハイコーティング、ウォッシュコーティング又は噴霧乾燥により無機酸と、ナトリウム、カリウム、鉄、銅及びそれらの混合物から選択される金属とからなる群から選択される活性成分を成分 A) に又は前焼結した組成物に施すことにより製造されることを特徴とする、請求項 1 に記載の単一モード又は多モードの触媒を製造する方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の触媒を使用することを特徴とする、非定常状態のディーコン法において塩化水素から塩素を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、狭い気孔寸法分布を有する触媒担体及び触媒、それらの製造方法及び使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

米国特許第 5,191,144 号明細書は、熱水合成により製造される、微孔性範囲 ($< 2 \text{ nm}$) 内で変動することができる極めて均一な気孔寸法 $0.2 \sim 1 \text{ nm}$ を有するゼオライトを開示している。小さい気孔寸法に基づき、反応することができる分子の寸法は制限される。 SiO_2 バインダーはゼオライトで使用されるので、これらのゼオライトは 700

50

まで安定であるにすぎず、400 以上では化学的抵抗を有していず、かつこれらの機械的安定性は不十分である。更に、該ゼオライトは強酸性表面を有しており、このことはその使用を酸触媒反応に制限する。

【0003】

Chem. Ind., 10 (1993) 48-49は、高熱分解酸化物 (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) からハロゲン化物をオキシヒドロゲンフレーム内で反応させることによるメソ気孔範囲 (2 ~ 50 nm) 内の触媒担体を製造する方法を開示している。該担体の気孔寸法は10 ~ 70 nmであり、8 nm未満の範囲内の気孔は形成されない。しかしながら、気孔分布は広い。

【0004】

Chem. Ing. Tech., 56 (1984) 455-463は、メラミンをマクロ気孔形成剤として開示している。しかしながら、熱分解すると亀裂形成が生じる。

【0005】

米国特許第3,755,204号明細書は、セラミック粉末、ポリオレフィン (ポリエチレンコポリマー) 及び可塑化剤 (鉱油、ジエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン) の混合物を成形し、熱分解しかつ焼結することにより製造された多孔質セラミック成形体を開示している。熱分解中にセラミック成形体中に生じる亀裂は、可塑化剤を表面活性剤水溶液で抽出することにより回避することができる (西独国特許出願公開第2459475号明細書)。これらは、連続気孔が熱可塑性成形によチャンネル構造として導入されたセラミックハネカム成形体である。

【0006】

西独国特許出願公開第2459475号明細書は、金属粉末、ポリオレフィン及び可塑化剤を配合しかつ可塑化剤を熱分解前に溶剤を使用して混合物から浸出させることよりなる成形された多孔質金属構造を開示している。

【0007】

西独国特許出願公開第4120687号明細書は、ポリオレフィン、可塑剤及びバインダー系と混和不能である添加物を使用して製造された多孔性の金属又はセラミックの焼結部材を開示している。該添加物は、ポリスチレンをベースとするビニル芳香族コポリマーであり、金属とセラミック粒子の間のスペーサとして20 ~ 250 μm の粒子寸法として導入される。添加物粒子寸法の変更は、異なった、但し不特定の気孔寸法が形成されることを可能にする。該気孔寸法分布はバイモードでありかつ広い。それというのも、一面では、添加物の粒子寸法分布により、かつ他面では金属又はセラミック粒子間の間隙空間により気孔が形成されるからである。

【0008】

欧州特許出願公開第444708号明細書は、緻密な金属成形部材の製造方法を開示しかつ欧州特許出願公開第44475号明細書は熱可塑性組成物の成形を介する緻密なセラミック成形体を開示している。

【0009】

欧州特許出願公開第413231号明細書は、緻密な無機の焼結成形部材の製造方法を開示しており、該方法は、焼結可能な粉末及びバインダーとしてポリオキシメチレン又は主成分のオキシメチレン単位を含有するコポリマーの生の成形材料を押出又は射出成形法により成形することよりなる。該バインダーは迅速に除去され、亀裂を生じること、またガス状酸又は三フッ化ホウ素での処理によるこれらの生の部材の変形を生じることもない。該バインダー不含の多孔質部材は極めて低い機械的安定性を有し、かつ充実密度に焼結される。この方法は、緻密な、セラミック又は金属製構造材料又は複雑な形状を有する機能材料を製造するために使用され、これらは触媒担体又は触媒のためには適当でない。

【0010】

この製造方法を使用して、テフロン (欧州特許出願公開第513500号明細書)、ポリイミド又は可塑化不能なポリマー (欧州特許出願公開第517025号明細書) のような焼結可能な有機ポリマーも緻密な部品に加工することができる。

10

20

30

40

50

【0011】

独国特許出願公開第4120645号明細書から、公知方法を使用して極めて微細な粉末又はセラミック粉末（粒子寸法約1 μ m）から一定の気孔分布を有する機械的に安定な部品を再現可能に製造することは極めて困難であることが公知である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、前記の欠点を排除するための解決手段を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、本発明により、

A)

Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Si_3N_4 及び SiC 又はそれらの混合物の群から
選択される無機粉末

15～70容量%、

ここで成分A)の粉末の平均粒子寸法が、平均粒子寸法から0～30%により偏移する粒子の80%の粒子寸法で、300～100,000nmであり、

B) ポリエチレンもしくはポリプロピレンポリマー、又はエチレン、プロピレン、1-ブテンもしくはイソブテンのコポリマー、又はポリスチレンコポリマー、又はポリメチルメタクリレートコポリマー、又はポリエチレンオキシドコポリマー、又はエチレンビニルアセテートコポリマー、又は

B_1) ポリオキシメチレンホモポリマー又はコポリマー50～100重量%と

B_2) 平均粒子寸法1 μ m未満で、均質に B_1)中に溶解又は分散されたポリマー0～50重量%

の混合物30～85容量%、

C) 分散剤0～15容量%

からなる混合物を成形し、

300～600 での熱分解により成分Bを除去し、引き続き600～1400 で前焼結し、かつ1回以上の浸漬、含浸、スプレー含浸、沈着、ハイコーティング、ウォッシュコーティング又は噴霧乾燥により無機酸と、ナトリウム、カリウム、鉄、銅及びそれらの混合物から選択される金属とからなる群から選択される活性成分を成分A)に又は前焼結した組成物に施すことにより製造された、BET比表面積0.01～250m²/g及び水銀加圧多孔度測定法に基づき測定した平均気孔直径50～300,000nmを有する単一モード又は多モード気孔寸法分布を有する新規のかつ改良された単一モード又は多モードの触媒において、

a) 気孔容積の10～95%が平均気孔直径の0.2～100倍である及び/又は

b) 気孔容積の10～80%が平均気孔直径の0.8～100倍である及び/又は

c) 気孔容積の50～95%が平均気孔直径の0.2～1倍である及び/又は

d) 気孔容積の50～80%が平均気孔直径の0.8～1倍である及び

e) 気孔寸法分布の半値幅が平均気孔直径の0.6倍より小さい

ことにより、及びまた

A)

Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Si_3N_4 及び SiC 又はそれらの混合物から
選択される無機粉末

15～70容量%、

ここで成分A)の粉末の平均粒子寸法が、平均粒子寸法から0～30%により偏移する粒子の80%の粒子寸法で、300～100,000nmであり、

B) ポリエチレンもしくはポリプロピレンポリマー、又はエチレン、プロピレン、1-ブテンもしくはイソブテンのコポリマー、又はポリスチレンコポリマー、又はポリメチルメタクリレートコポリマー、又はポリエチレンオキシドコポリマー、又はエチレンビニルアセテートコポリマー、又は

10

20

30

40

50

B₁) ポリオキシメチレンホモポリマー又はコポリマー 50 ~ 100 重量%と

B₂) 平均粒子寸法 1 μm 未満で、均質に B₁) 中に溶解又は分散されたポリマー 0 ~ 50 重量%
の混合物 30 ~ 85 容量%、

C) 分散剤 0 ~ 15 容量%

からなる混合物を成形し、

300 ~ 600 での熱分解により成分 B を除去し、引き続き 600 ~ 1400 で前焼結し、かつ 1 回以上の浸漬、含浸、スプレー含浸、沈着、ハイコーティング、ウォッシュコーティング又は噴霧乾燥により無機酸と、ナトリウム、カリウム、鉄、銅及びそれらの混合物から選択される金属とからなる群から選択される活性成分を成分 A) に又は前焼結した組成物に施すことによりなり、その際バインダーの熱分解的除去後の触媒が、BET 比表面積 0.01 ~ 250 m²/g 及び水銀圧多孔度測定法により測定した気孔寸法分布 50 ~ 300,000 nm を有する前記触媒の製造方法、及びまた

該単一モード又は多モードの触媒を、非定常状態のディーコン法において塩化水素から塩素を製造するために使用することにより解決されることが判明した。

【0014】

本発明による触媒は、有利にはゼオライトではなくかつ BET 比表面積 0.01 ~ 250 m²/g、有利には 0.1 ~ 200 m²/g、特に有利には 0.5 ~ 120 m²/g 及び水銀加圧多孔度測定法に基づき測定した平均気孔直径 50 ~ 300,000 nm、有利には 100 ~ 50,000 nm、特に有利には 150 ~ 25,000 nm を有する単一モード又は多モード、即ちバイモード、トリモード、テトラモード又はそれ以上のモード、有利にはバイモード、トリモードの気孔寸法分布を有し、かつ

a) 気孔容積の 10 ~ 95%、有利には 30 ~ 95%、特に有利には 50 ~ 95% が平均気孔直径の 0.2 ~ 100 倍である及び / 又は

b) 気孔容積の 10 ~ 80%、有利には 30 ~ 80%、特に有利には 50 ~ 80% が平均気孔直径の 0.8 ~ 100 倍である及び / 又は

c) 気孔容積の 50 ~ 95%、有利には 70 ~ 95%、特に有利には 80 ~ 95% が平均気孔直径の 0.2 ~ 1 倍である及び / 又は

d) 気孔容積の 50 ~ 80%、有利には 60 ~ 80%、特に有利には 65 ~ 80% が平均気孔直径の 0.8 ~ 1 倍である及び

e) 気孔寸法分布の半値幅が平均気孔直径の 0.6 倍より小さい、即ち 0.001 ~ 0.59 倍、有利には 0.005 ~ 0.4 倍、特に有利には 0.1 ~ 0.35 倍である。

【0015】

本発明による触媒のうちで有利であるのは、条件 a) と b) 又は a) と c) 又は a) と d) 又は b) と c) 又は b) と d) 又は C) と d) が同時に満足されているもの、特に有利であるのは、条件 a)、b) 及び c)、又は a)、b) 及び d)、又は a)、c) 及び d)、又は b)、c) 及び d) が同時に満足されているものであり、特に有利であるのは、4つの全ての条件 a)、b)、c) 及び d) が同時に満足されるものである。

【0016】

本発明の触媒は、以下のようにして製造することができる：

有利には加熱装置を備えた混合装置、例えばニーダー、押出機又は剪断ローラー押出機内で、成分 A)、無機、金属、有機粉末及び / 又は活性成分、次いで成分 C) の分散剤を、又は先ず成分 C)、次いで成分 A) を、又は成分 A) と C) を一緒に、80 ~ 250、有利には 100 ~ 220、特に有利には 120 ~ 200 で熔融状態の成分 B) のポリマーに加える。初期(激しく)混合した組成物を、例えば造粒、プレス、ローリング、連続注型、押出又は射出成形により、特に射出成形により、120 ~ 250、有利には 140 ~ 220、特に有利には 150 ~ 200 でかつ 500 ~ 2000 パール、有利には 600 ~ 1800 パール、特に有利には 700 ~ 1600 パールの圧力で成形することができる。この場合、40 ~ 160、有利には 60 ~ 150、特に有利には 80 ~ 140 の射出成形機温度での成形工程で、任意の所望の形状、例えば個々の部品の堆積

10

20

30

40

50

物、又は例えばラッシヒリング、サドル、星形リングの形の一体成形体、穿孔した及び／又はリブ付き幾何学的成形体、例えばリング、球、直方体、立方体、円錐体、角錐体、プリズム、八面体、円筒体、角錐台、及び円錐台のような触媒を、一般に更に成形することなく製造することが可能である。

【0017】

120～280、特に有利には180～200で一体成形体を製造するために、車輪形成形体、ハネカム形成形体、窓枠形成形体を押出成形することができる。

【0018】

成形工程後に得られた生の成形体は、300～600、有利には350～600、特に誘導体00～600で処理し、かつ引き続き、一般に600～1400、有利には600～1100、特に有利には600～800で酸化条件(空気)、不活性ガス(N_2 , Ar, He)又は還元条件(N_2/H_2 , Ar/ H_2)下で前焼成することにより、それらの最終的強度及び気孔分布を有する触媒に変換することができる。前焼成工程は一般に安定性及び多孔質成形体の硬度を著しく増大する。800で前焼成した試料の切断硬度は、一般に1～8kg(800)、有利には1.5～7kg(800)、特に有利には2～6kg(800)である。1100で前焼成した試料の場合には、20kgまでの切断硬度が達成される。吸水量は、一般に0.05～5ml/g、有利には0.1～3ml/g、特に有利には0.1～1ml/gであるので、一般に、硬度の重要な減損を伴うことなく、本発明による触媒に一層活性の成分を施すことができる。計算した活性成分吸収により、該触媒は、使用後に活性成分を再含浸することにより容易にリサイクルすることができる。厳密に単一モードの気孔寸法分布に加えて、またこのようにして多モード(バイモード、トリモード、テトラモード及びそれ以上のモード)の気孔寸法分布を製造することができる。この方法は、高強度及び高熱又は化学的安定性を有する触媒を製造することを可能にする。成形体の考えられる形状は、造粒、ローリング、プレス、押出又は射出成形により製造することができるあらゆる形状である。該成形体は、触媒反応器内ではらの材料として又は一体成形体の形で使用することができる。

【0019】

本発明による触媒のBET比表面積は、一般に0.01～250 m^2/g 、有利には0.1～150 m^2/g 、特に有利には1～100 m^2/g 、殊に2～8 m^2/g (800)である。

【0020】

平均気孔寸法は、一般に、単に使用される粉末粒子間の間隙空間により成分A)、無機、金属、有機粉末及び／又は活性成分の粒子寸法により決定される。従って、平均気孔寸法及び気孔寸法分布は、使用される平均気孔寸法及び粒子寸法分布に左右される。このようにして、市販の金属又はセラミック粉末は、本発明による触媒のような、機械的に安定な、亀裂不含の、単一もしくは多モード多孔質材料を製造することを可能にする。従って、狭い気孔寸法分布を、所望に応じてメソ気孔又はマクロ気孔版にセットすることができ、かつ一般に硬度に単分散性の気孔分布をもたらす。

【0021】

多モードの触媒を得たい場合には、多モード寸法分布又は内部多孔性を有する粉末を使用する。

【0022】

本発明に基づき使用される成分A)の粉末の平均粒子寸法は、一般に、平均粒子寸法から0～30%、有利には0～20%、特に有利には0～10%により偏移する粒子の80%、有利には90%、特に95%の粒子寸法で、5nm～500,000nm、有利には300～100,000nm、特に有利には500～50,000nmのナノ範囲の結晶質粉末であってもよい。

【0023】

適当な成分A)は、以下のものである：

Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Si_3N_4 及びSiC又はそれらの混合物の群から

10

20

30

40

50

選択される無機粉末。

【0024】

特に有利には無機粉末としてはSiC、Si₃N₄及びそれらの混合物から選択されるものが使用される。

【0025】

担体無しの触媒を製造すべき場合には、成分A)は活性成分III)だけ、及び所望により、IV)テフロン又はポリイミドの群から選択される有機粉末からなっている。

【0026】

適当な成分B)は、以下のものからなる：

ポリエチレンもしくはポリプロピレンポリマー、又はエチレン、プロピレン、1-ブテン
10
もしくはイソブテンのコポリマー、又はポリエチレンメチルメタクリレートコポリマー、
又はポリエチレンオキシドコポリマー、又は

B₁)欧州特許出願公開第444475号明細書から公知であるような、ポリオキシメチ
レンホモポリマー又はコポリマー50～100重量%、有利には70～90重量%、特に
有利には80～88重量%及び

B₂)平均粒子寸法1μm未満で、B₁)中に均質に溶解された又はB₁)中に分散された
ポリマー、有利にはポリ-1,3-ジオキソラン、ポリ-1,3-ジオキサン、ポリ-1
1,3-ジオキセパン、特に有利にはポリ-1,3-ジオキセパン0～50重量%、10～
30重量%、特に有利には12～25重量%

の混合物。

20

【0027】

有機バインダーは、また、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、
ポリエチレンメチルメタクリレートのような1種以上の熱可塑性樹脂とポリエチレン
グリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンブタンジオールホルマール、フタル
酸エステル、エチレン-ビニルアセテート及びモンタンエステルワックスのような1種
以上の可塑剤との混合物からなっていてよい。

【0028】

適当なポリアセタールバインダーは、例えば、有利には10,000～50,000の分子
量を有するポリオキシメチレンである。ホルムアルデヒド又はトリオキサンのホモポリマ
ーとは別に、別の適当なバインダーは、トリオキサンと、例えば環式エーテル例えばエチ
30
レンオキシド、及び1,3-ジオキソラン又はホルマール例えば1,3-ジオキセパンと
のコポリマーもしくはそれらの混合物、又はホモポリマーのポリ-1,3-ジオキソラン
、ポリ-1,3-ジオキサン、又はポリ-1,3-ジオキセパンであり、この場合コポリ
マーの量は一般にポリマーの10～30重量%である。

【0029】

更に、これらは熱可塑性バインダー、例えばポリエチレン、ポリメチルメタクリレートも
しくはポリエチレン、及び分散剤もしくは滑剤例えばポリエチレングリコール、ステアリン
酸、脂肪アルコール、ポリビニルピロリドンもしくはポリビニルアルコールのような助
剤を含有することができる。助剤の量は一般に全材料の0.1～12重量%である。

【0030】

適当な成分C)は、欧州特許出願公開第444475号明細書から公知であるような分散
剤、例えば有機カルボン酸、アミン、アミド又はマレインイミド、ステアリン酸、ポリビ
ニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリ
40
コール、ポリエチレンオキシド及びモンタンワックス、有利には有機カルボン酸、アミン
、アミド又はマレインイミド、ポリエチレングリコール及びポリエチレンオキシド、特に
有利には有機カルボン酸、アミン、マレインイミド、ポリエチレングリコール及びポリエ
チレンオキシドである。

【0031】

本発明による触媒担体又は触媒を製造する(一緒に混合する)ために使用される混合物は
、一般に成分A)15～70重量%、有利には30～70重量%、特に有利には50～6

50

5重量%、成分B) 30~85重量%、有利には30~70重量%、特に有利には35~50重量%及び成分C) 0~15重量%、有利には1~12重量%、特に有利には2~8重量%を有するか又はなってもよい。

【0032】

適当な担体材料は、A I , I I 及びI V のセラミック、金属又は有機粉末である。

【0033】

担体無しの触媒の場合には、活性成分を直接粉末として使用することができ、又は、担体触媒の場合には、これら₁を無機粉末I)、金属粉末I I)、有機粉末I V)もしくはそれらの混合物に施し、引き続き担体材料に施すか又は担体材料と一緒に配合することができる。

10

【0034】

更に、例えば Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、Cもしくはそれらの混合物の無機もしくは有機遷移もしくはホイスカーを、本発明による組成物に添加することができる。

【0035】

本発明による製造方法においては、成分A)を一般に分散剤C)を用いて解凝集化し、かつこうして均一な寸法にした出発粉末を比較的高い成分A)含量で有機バインダー〔成分B)〕に練込む。有機バインダーは、粉末粒子間の一般に均一な寸法のかつ規則的に配置された間隙空間に充満される。凝集物形成の結果として成分A)の出発粉末内に存在するほぼ100 μ m周辺のマクロ気孔は、一般に解凝集化により排除される。狭い単一モード粒子寸法分布を有する粉末を使用することにより、有機バインダー及び有機分散液の除去により、粉末粒子間に極めて均一な寸法の気孔が残る。一般に、平均気孔直径は使用粉末の平均粒子直径の25%である(〔単位：dm/kg〕参照)。多モードの粒子寸法分布を使用する場合又は多孔質粉末を使用する際には、多モード(バイモード、トリモード、テトラモード又はそれ以上のモード)の気孔分布を製造することもでき、この際には気孔寸法は粉末粒子間の間隙空間により及び粉末粒子の内部多孔度により決定される。

20

【0036】

本発明による触媒は、不均一の担体触媒又は担体無し触媒であってもよい。担体無しの触媒は不活性多孔質セラミック又は金属触媒担体に触媒活性成分もしくは触媒活性成分の先駆物質を浸漬、含浸、噴霧含浸、噴霧乾燥、沈着、ハイコーティング、ウォッシュコーティングにより被覆することにより製造することができる。

30

【0037】

更に、本発明は、

A)

Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Si_3N_4 及び SiC 又はそれらの混合物の群から選択される無機粉末

15~70容量%、

ここで成分A)の粉末の平均粒子寸法が、平均粒子寸法から0~30%により偏移する粒子の80%の粒子寸法で、300~100,000nmであり、

B) ポリエチレンもしくはポリプロピレンポリマー、又はエチレン、プロピレン、1-ブテンもしくはイソブテンのコポリマー、又はポリスチレンコポリマー、又はポリメチルメタクリレートコポリマー、又はポリエチレンオキシドコポリマー、又はエチレンビニルアセテートコポリマー、又は

40

B₁) ポリオキシメチレンホモポリマー又はコポリマー50~100重量%と

B₂) 平均粒子寸法1 μ m未満で、均質にB₁)中に溶解された又はB₁)中に分散されたポリマー0~50重量%

の混合物30~85容量%、

C) 分散剤0~15容量%

からなる混合物を成形し、

300~600での熱分解により成分Bを除去し、引き続き600~1400で前焼結し、かつ1回以上の浸漬、含浸、スプレー含浸、沈着、ハイコーティング、ウォッシュ

50

ユコーティング又は噴霧乾燥により無機酸と、ナトリウム、カリウム、鉄、銅及びそれらの混合物から選択される金属とからなる群から選択される活性成分を成分A)に又は前焼結した組成物に施すことにより製造された、単一モード又は多モードの触媒に関し、その際バインダーの熱分解的除去後の触媒は、BET比表面積 $0.01 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び水銀圧多孔度測定法により測定した気孔寸法分布 $50 \sim 300, 000 \text{ nm}$ を有する。

【0040】

本発明による方法により製造される触媒は、比較的高い機械的強度を有し、かつ従って特に流動床反応のために適当である。

【0042】

従って、本発明はまた、単一モード又は多モードの触媒を使用することによる非定常状態のディーコン(Deacon)法において塩化水素から塩素を製造する方法に関する。 10

【0043】

本発明はまた、単一モード又は多モードの触媒を使用することによる、非定常状態のディーコン法において塩化水素から塩素を製造する方法に関する。

【0044】

前記において、適用される触媒は、本発明による触媒である。

【0045】

【実施例】

20

例1

第I表に記載のセラミック粉末1を、平均分子量 $150,000$ を有するトリオキサンとブタンジオールホルマール2.5重量%のポリオキシメチレンコポリマー(POM/PBDF)からなるポリアセタールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均分子量 $50,000$ を有するポリブタンジオールホルマール20重量%及び分子量 800 を有するポリエチレングリコール5重量%(使用粉末に対して)と一緒に 180°C で押出成形して、直径 4 mm を有する押出物を製造し、該押出物をマッフル炉内で N_2 雰囲気下で 600°C で1時間熱分解し、次いで空気中で種々の温度で前焼結した。操作パラメータは、第I表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第IIIa及びb表に示されている。 30

【0046】

例2

第I表に記載のセラミック粉末2を二軸シグマニーダー内で 220°C で分子量 $150,000$ 及び密度 0.95 g/ml を有するポリエチレン及び分子量 400 を有するポリエチレンオキシドを添加して混練した。グラニュールをマッフル炉内で N_2 下で 600°C で1時間熱分解し、次いで空気中で 800°C で2時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第IIIa及びb表に示されている。

【0047】

例3

40

第I表に記載のセラミック粉末3を二軸シグマニーダー内で 200°C で分子量 $100,000$ 及び密度 1.04 g/ml を有するポリエチレン及び分子量 400 を有するポリエチレンオキシドを添加して混練した。該供給原料を排出スクリュウを介してグラニュール化した。該グラニュールを回転管型炉内で N_2 下で 500°C で0.5時間熱分解し、次いで空気 50 l/h 下で 800°C で0.5時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第IIIa及びb表に示されている。

【0048】

例4

第I表に記載のセラミック粉末4を二軸シグマニーダー内で 200°C で、 Si_3N_4 (HCS) 50

TRRCK, LC12) 90重量%、 Y_2O_3 (HC STRRCK ; グレード・ファイン) 5重量%及び Al_2O_3 (ALCOA, CT3000SG) 5重量%と一緒に分子量150,000及び密度1.17 g / m³を有するポリメチルメタクリレート及び分子量400を有するポリエチレンオキシドを添加して混練した。該供給原料を排出スクリュウを介してグラニュール化した。該グラニュールをマッフル炉内で N_2 下で600℃で1時間熱分解し、次いで空気中で600℃で2時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第III a 及び b 表に示されている。

【0049】

例5

第I表に記載のセラミック粉末5を、平均分子量150,000を有するトリオキサンとブタンジオールホルマール2.5重量%のポリオキシメチレンコポリマー (POM / P B D F) からなるポリアセタールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均分子量50,000を有するポリブタンジオールホルマール20重量%及び分子量800を有するポリエチレングリコール5重量% (使用粉末に対して) と一緒に180℃で押出成形して、直径4mmを有する押出物を製造し、該押出物をマッフル炉内で N_2 雰囲気下で600℃で1時間熱分解し、次いで空気中で800℃で2時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第III a 及び b 表に示されている。

【0050】

例6

第I表に記載のセラミック粉末6を、平均分子量150,000を有するトリオキサンとブタンジオールホルマール2.5重量%のポリオキシメチレンコポリマー (POM / P B D F) からなるポリアセタールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均分子量50,000を有するポリブタンジオールホルマール20重量%及び分子量800を有するポリエチレングリコール5重量% (使用粉末に対して) と一緒に180℃で押出成形して、直径4mmを有する押出物を製造し、該押出物をマッフル炉内で N_2 雰囲気下で600℃で1時間熱分解し、次いで空気中で1100℃で2時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第III a 及び b 表に示されている。

【0051】

例7

最大1µmを有するバイモードの粒子寸法分布を有する第I表に記載のセラミック粉末7を、平均分子量150,000を有するトリオキサンとブタンジオールホルマール2.5重量%のポリオキシメチレンコポリマー (POM / P B D F) からなるポリアセタールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均分子量50,000を有するポリブタンジオールホルマール20重量%及び分子量800を有するポリエチレングリコール5重量% (使用粉末に対して) と一緒に混練し、180℃で押出成形して、直径4mmを有する押出物を製造し、該押出物をマッフル炉内で窒素雰囲気下で600℃で1時間熱分解し、次いで空気中で800℃で2時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気孔半径分布及びその他の押出物の特性は第III a 及び b 表に示されている。

【0052】

例8

最大1µmを有するバイモードの粒子寸法分布を有する第I表に記載のセラミック粉末8を、平均分子量150,000を有するトリオキサンとブタンジオールホルマール2.5重量%のポリオキシメチレンコポリマー (POM / P B D F) からなるポリアセタールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均分子量50,000を有するポリブタンジオールホルマール20重量%及び分子量800を有するポリエチレングリコール5重量% (使用粉末に対して) と一緒に混練した。冷却した生成物を、カッターミル内でグラニュール化した。該グラニュールを窒素雰囲気下で600℃で1時間熱分解し、次いで空気中で1100℃で2時間前焼結した。操作パラメータは、第II表に示されており、気

10

20

30

40

50

孔半径分布及びその他の押出物の特性は第III a 及び b 表に示されている。

【 0 0 5 3 】

【 表 1 】

第 I 表

例	粉末	銘柄	粉末 含量	粉末 の量	ポリアセ タール	P B D F	PE	P M M A	PS	PEG	P E O
No.			容量%	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
1	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	56	1000	162	41				50	
2	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	56	1000			169				20
3	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	56	1000					185		20
4	90% Si ₃ N ₄	HC STARCK LC12	50	900				334			20
	5% Y ₂ O ₃	HC STARCK grade fine	—	50	—	—	—	—	—	—	—
	5% Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	—	50	—	—	—	—	—	—	—
5	ZrO ₂	TOSOH TZ-3YS	50	1000	127	32				50	
6	Al ₂ O ₃	ALCOA CT3000- SG	56	1000	162	41				50	
7	Al ₂ O ₃	ALCOA tabular	50	1000	219	55				50	
8	Al ₂ O ₃	Norton, FCP13N- LC	49	1000	295	74				50	

ポリアセタール=トリオキサンとブタンジオールホルマル2.5%のコポリマー、分子量150,000

P B D F=ポリブタンジオールホルマル、分子量50,000

PE=ポリエチレン、分子量150,000、d=0.95 g/ml

PMMA=ポリメチルメタクリレート、分子量150,000、d=1.17 g/ml、Lucryl G88 UV1 [BASF]

PS=ポリスチレン、分子量100,000、d=1.04 g/ml、168N [BASF]

PEG=ポリエチレングリコール、分子量800

PEO=ポリエチレンオキッド、分子量400

【 0 0 5 4 】

【 表 2 】

10

20

30

40

第 II 表

例 No.	粉末	銘柄	平均粒子寸法 [μm]	焼結温度 [$^{\circ}\text{C}$]	焼結時間 [h]	気孔寸法分布 図番
1a	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0,7	600	2	
1b	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0,7	800	2	1
1c	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0,7	900	2	
1d	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0,7	1100	2	
2	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0,7	800	2	2
3	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0,7	800	0,5	3
4	90% Si_3N_4 5% Y_2O_3 5% Al_2O_3	HC STARCK, LC12 HC STARCK, 等級: 優良 ALCOA CT3000SG	0,6 0,5 0,7	600	2	4
5	ZrO_2	TOSOHI, TZ-3YS	0,4	800	2	5
6	Al_2O_3	ALCOA CT3000SG	0,7	1100	2	6
7	Al_2O_3	ALCOA, 平板状	1-10	800	2	7
8	SiC	NORTON, FCP13NCL	0,8	1100	2	8
B	Al_2O_3 Al_2O_3	ALCOA, CT3000SG RHONE POULENC, SPH512	0,7	800	2	9

【 0 0 5 5 】

【 表 3 】

10

20

30

40

第 III a 表

例 No.	dm [nm]	dm/PS	d10 [nm]	d10/dm	d50 [nm]	d50/dm	d80 [nm]	d80/dm	d90 [nm]	d95 [nm]	d95/dm
1a	163	0,23	1824	11,3	170	1,0	127	0,8	76	35	0,2
1b	169	0,24	3436	20,3	175	1,0	130	0,8	76	36	0,2
1c	175	0,25	5305	30,3	178	1,0	140	0,8	99	65	0,4
1d	173	0,25	7760	44,9	173	1,0	144	0,8	100	52	0,3
2	165	0,24	9000	54,5	170	1,0	136	0,8	111	75	0,5
3	160	0,23	1210	7,6	165	1,0	127	0,8	76	42	0,3
4	131	0,22	149	1,1	135	1,0	85	0,6	44	30	0,2
5	150	0,38	11360	75,7	155	1,0	126	0,8	87	29	0,2
6	172	0,25	1233	7,2	180	1,0	148	0,9	106	69	0,4
7	バイモード気孔直径、最大150 μ m / 1 μ m										
	1000										
	150000										
8	229	0,29	1390	6,1	235	1,0	188	0,8	130	87	0,4
B	169	0,24	3436	20,3	175	1,0	130	0,8	76	36	0,2
	224		628	2,8	227	1,0	185	0,8	165	145	0,6

【 0 0 5 6 】

【 表 4 】

10

20

30

40

第 IIIb 表

例 No.	WHH [nm]	WHH/dm	TPV [ml/g]	TPA [m ² /g]	CH [g]	Abrasion [%]	WA [ml/g]	BET [m ² /g]
1a	30	0.2	0.23	8.6				6.4
1b	30	0.2	0.23	8.7	4.9	3.7	0.2	5.6
1c	30	0.2	0.23	6.3				5.2
1d	33	0.2	0.21	8.0				4.3
2	30	0.2	0.22	6.9				
3	33	0.2	0.23	8.9				
4	29	0.2	0.31	17.7			0.38	23.1
5	26	0.2	0.12	5.5	2.4		0.2	5.8
6	25	0.1	0.21	7.2	19.3	0.3	0.2	4.3
7	500	0.5	0.37	1.6				2.2
	80000	0.5						
8	60	0.3	0.22	6.2				
B	25	0.1	0.23	8.7	4.9	3.7	0.2	3.8
	135	0.6	0.55	12				5.6

Autopore II 9220 V3.30 を使用したDIN 66133に基づく水銀圧多孔度測定

PS : 平均粒子寸法 ; dm : 平均気孔直径

TPV : 全気孔容積 (300 ~ 0.005 μm) ; TOA : 全気孔面積 (300 ~ 0.005 μm)

d10 : 全気孔容積の10%の気孔直径 ; d50 : 全気孔容積の50%の気孔直径

d80 : 全気孔容積の80%の気孔直径 ; d90 : 全気孔容積の90%の気孔直径

d95 : 全気孔容積の95%の気孔直径

WHH : 気孔寸法分布の半分の高さの幅 ; CH : 切断硬度 ; WA : 吸水量 ;

BET : DIN66131に基づく比表面積 ; 摩耗率 : 摩耗測定

WHH/dm : 気孔寸法分布の半分の高さの幅 / 平均気孔直径

【0057】

比較例 A

Si₃N₄ (HC STARCK, LC12) 586 g を Y₂O₃ (HC STARCK ; グレードファイン) 32 g、
- Al₂O₃ (ALCOA, CT3000SG) 32 g、H₂O 150 及び HNO₃ 48 g と一緒に 3
5 分間混練しかつ 45 ~ 150 で押出して 4 mm の押出物を得た。

【0058】

該押出物を空気中で600, 800及び1100 で焼成した。焼成中に、押出物は粉末(切断硬度 = 0 kg)に崩壊した。

【0059】

比較例 B

ローン・ポーレンク (Rhone Poulenc) 社から市販の Al₂O₃触媒担体 SPHS 12 は、匹敵する BET 5.4 m²/g 及び全気孔容積 (TPA) 0.51 ml/g で、本発明に基づき使用されかつ第 III a 表及び第 III b 表、例 No. 1 b 及び図 1 b に示された ALCOA からの Al₂O₃触媒担体 CT3000SG よりも著しく広い気孔分布 (図 13 参照) を有していた。

【0060】

10

比較例 C

通常の混練及び押出後に、ZrO₂は低い硬度を有している。

【0061】

TOSOH 社の ZrO₂粉末 (例 5 の出発物質) TZ-3YS 300 g 及び押出助剤 9 g を、水 31 ml と混合し、ニーダー内で 2.5 時間濃密にし、引き続き押出機で成形して 3 mm の充実の押出物を得た。該押出物を 120 で 2 時間乾燥させ、引き続き空気中で 800 (例 5 と同じ焼成温度) で 2 時間焼成した。

【0062】

該充実の押出物で以下の特性が測定された：

【0063】

20

【表 5】

例	C	5
切断硬度 [kg]	0.6	2.4
BET 表面積 [m ² /g]	5.8	5.8
吸水量 [ml/g]	0.22	0.22
突固め密度 [g/ml]	1.455	1.543

30

【0064】

比較例 D

高い焼成温度でも従来の ZrO₂担体の著しく低い硬度
高い表面積の Zr(OH)₄ (BET : 310 m²/g) 100 g を押出助剤 3 g 及び水 45 ml と混合しかつニーダー内で 1.5 時間混練した。この ZrO₂担体を押出により成形するための試みは成功しなかった。それというのも、該押出物は乾燥過程で再び粉末に崩壊したからである (切断硬度 = 0 kg)。従って、押出成形してない混練した組成物を 500 で 2 時間焼成した。500 で焼成した後の粉末の BET 表面積は、68.9 m²/g であった。800 で 2 時間焼成した後の粉末の BET 表面積は、11.2 m²/g であった。

40

【0065】

例 9 [非定常状態のディーコン (Deacon) 法]

触媒 1

Si₃N₄担体上の Cu-K-Fe-Na

Si₃N₄担体の製造

Si₃N₄ (HC STARCK ; LC12) 900 g と、Y₂O₃ (HC STARCK ; グレードファイン) 50 g 及び Al₂O₃ (ALCOA ; CT3000SG) 50 g とを、平均分子量 150,000 を有するトリ

50

オキサンとブタンジオールホルマール 2.5 重量%のポリオキシメチレンコポリマー (POM/PBDF) 276 g からなるポリアセタールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均分子量 50,000 を有するポリブタンジオールホルマール 69 g 及び分子量 800 を有するポリエチレングリコール 50 g と一緒に 180 で混練し、グラニューール化し、かつマッフル炉内で N_2 下に 600 で 2 時間熱分解しかつ 1000 で 2 時間前焼成した。BET 表面積 $22.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び吸水度 0.6 ml/g を有する Si_3N_4 担体が得られた。

【0066】

Si_3N_4 の含浸

Si_3N_4 担体に、その都度蒸留水に溶解させた $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 7.06 g、KCl 5.58 g、NaCl 5.58 g 及び $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 9.29 g の溶液 67.8 ml を 2 回 (全溶液 135.6 ml) を含浸させ、120 で 16 時間乾燥させ (それぞれの含浸工程後に) かつ 450 で 3 時間焼成した。このようにして、BET 表面積 $9.93 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する褐色のグラニューールが得られた。突固め密度は 0.978 g/ml (粒子寸法 0.5 ~ 1 mm) であった。

【0067】

更なる $FeCl_3$ -NaCl 溶液での含浸

予め含浸した Si_3N_4 担体 25 g に、再度水 15.9 ml 中の NaCl 1.39 g 及び $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 2.21 g の溶液をを含浸させ、120 で 16 時間乾燥させかつ 450 で 3 時間焼成した。該触媒の突固め密度は 0.995 g/ml (粒子寸法 0.5 ~ 1 mm) であった。該触媒は、銅 1.8 重量% 及び鉄 3 重量% を含有していた。

【0068】

触媒 2

SiC 担体上の Cu-K-Fe-Na

SiC 担体の製造

SiC (HG STARCK; UF15) 1000 g を、平均分子量 150,000 を有するトリオキサンとブタンジオールホルマール 2.5 重量%のポリオキシメチレンコポリマー (POM/PBDF) 281 g からなるポリアセタールをベースとするバインダー、並びに助剤としての平均分子量 50,000 を有するポリブタンジオールホルマール 70 g 及び分子量 800 を有するポリエチレングリコール 50 g と一緒に 180 で混練し、ロールミル上で溶解させて厚さ 0.5 mm のシートに加工し、小板に破碎し、かつこれらを回転管型炉内で N_2 下に 600 で 2 時間熱分解しかつ前焼成した。BET 表面積 $22.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び吸水度 0.35 ml/g を有する SiC 担体が得られた。

【0069】

SiC の含浸

SiC 小板に、その都度蒸留水に溶解させた $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 23.7 g、KCl 10.38 g、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 42.78 g 及び NaCl 9.26 g の溶液 53 ml を 2 回 (全溶液 106 ml) を含浸させ、120 で 16 時間乾燥させ (それぞれの含浸工程後に) かつ 450 で 3 時間焼成した。

【0070】

更なる $FeCl_3$ -NaCl 溶液での含浸

予め含浸した SiC 小板 70 g に、再度水 15.9 ml 中の NaCl 1.39 g 及び $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 2.21 g の溶液 22 ml (全溶液 25 ml) を含浸させ、120 で 16 時間乾燥させかつ 450 で 3 時間焼成した。このようにして、銅 3.3 重量% 及び鉄 7.8 重量% を含有する帯赤褐色の小板が得られた。

【0071】

塩素の非定常状態製造のための一般的方法

固定触媒床 20 ml を有する加熱式管型反応器に、0.5 ~ 1 mm の触媒寸法フラクシオンを装填した。乾燥 HCl 流を使用した負荷期及び引き続いての不活性ガス (N_2 又は CO_2) を用いたフラッシング期後に、再生 (脱塩素化) を純粋な空気又は純粋な酸素を使

10

20

30

40

50

用して実施した。このサイクルを繰り返した。

【0072】

HCl濃度及び塩素濃度を連続してそれぞれオン・ラインIR分析及びオン・ラインUV分析を使用して高い時間解像力で測定した。脱塩素化中に発生した塩素の合計量を、検査目的のために、付加的に湿式化学的方法(ヨウ素滴定)により測定した。結果は第1及び2表にまとめられている。

【0073】

【表6】

第1表：触媒1

HCl負荷：250ml HCl/h/m | 触媒1；CO₂60Nl/hでの5分間の向流フラッシュ

グ；250ml O₂/h/m | 触媒での純粋O₂5Nl/hを用いた再生；23サイクル

反応器 温度 [°C]	負荷			脱塩素化					全空時 収率 [kg Cl ₂ /t cat·h]
	HCl濃度 [容量%]	負荷時間 [分]	負荷時間 [分]	最大塩素 濃度 [容量%]	平均塩素 濃度 [容量%]	最大残留 HCl濃度 [容量%]	平均残留 HCl濃度 [容量%]	脱塩素化 時間 (Cl ₂ 10容 量%まで) [分]	
425	50	6	39.5	50	32.9	1.2	0.65	7.8	44.3
425	65	8	49.5	62	35.5	2	1.1	10	51.1
425	73	9.7	47.3	64	36.4	1.6	0.8	10	54.4
440	73	10	45	61	35.8	2.8	1.5	9.3	52
450	73	11	44.6	65	37.4	2.5	1.2	9	53.7
460	73	11.5	44.4	64	38.6	2.5	1.3	9	56
460	100	15	25	58	35.3	2.5	1.2	9	73.3

【0074】

【表7】

第 2 表：触媒 2

HCl 負荷：250 ml HCl/h/m¹触媒 2；N₂60 Nl/hでの5分間の向流フラッシング；純粋O₂5 Nl/hを用いた再生

反応器温度 [°C]	負荷			反応器温度 [°C]	脱塩素化				全空時 取 率 [kg Cl ₂ /t cat·h]	
	HCl濃度 [容量%]	負荷時間 [分]	負荷時間 [分]		塩素濃度 [容量%]	残留HCl濃度 [容量%]	脱塩素化 時間 (Cl ₂ 10容 量%まで) [分]	平均		最大
380	100	15	15	400	26.9	21.9	1.4	1.2	10	47.2
360	100	16	17	380	19.8	17.2	1.2	0.95	12	38.7
390	100	16	17	410	30.7	24.5	1.3	1.15	8	43
390	100	16	13	410	32.8	24.5			8	36.3
+ 10 反応器出口を閉じた状態でHCl下に放置										
400	100	>10	10	400	24.1	19.4			6.5	28
+ 6 反応器出口を閉じた状態でHCl下に放置										
380	100	10.5	10	400	28.6	23.5	1.7	1.6	8.5	44.2
+ 6 反応器出口を閉じた状態でHCl下に放置										

【0075】

比較例 E [非定常状態ディーコン法]

比較触媒

(Al₂O₃担体上のCu-Fe-K)

Al₂O₃ (Pural SCF rings) 200 gに、CuCl₂ · 2H₂O 32.16 g、FeCl₃ · 6H₂O 58 g、KCl 30 g及び水114 mlの溶液92 mlを含浸させ(吸水度 = 0.46 ml/g)、120 で16時間乾燥させ、450 で3時間焼成し、かつ引き続き残りの溶液85 mlを含浸させ、120 で16時間乾燥させ、450 で3時間焼成した。該比較触媒は、Cu 3.8重量%及びFe 4.5重量%を含有し、

突固め密度：0.974 g/ml (0.5 ~ 1 mm寸法フラクション) ;
BET表面積：68.6 m²/g
であった。

【0076】

触媒に3回含浸させようとした実験では、該触媒は崩壊した。

【0077】

Al₂O₃上のCu-Fe-K

例1~3の塩素の非定常状態製造のための一般的方法に類似した方法を使用して、比較触媒Al₂O₃上のCu-Fe-Kに、365 で及びHCl 25%を含有する(該担体は、高いHCl濃度には耐えられなかった)HClガス流4~5Nl/hで負荷し、HCl漏出時間は10~14分であった。脱塩素化を空気20Nl/hを用いて再生温度365
10
で実施し、脱塩素化時間は60分間で、合した塩素量は0.9gであり、これから塩素34kg/触媒t・hの空時収率時が得られた。

【0078】

脱塩素化を空気20Nl/hを使用して再生温度380 で実施した場合、脱塩素化時間は35分間及び塩素の合した量は0.7gであった、これは塩素38kg/触媒t・hの空時収率時に相当する。

【0079】

負荷及び脱塩素化の際の反応器温度400 で、脱塩素化時間(塩素<2容量%まで)25分間で最大塩素濃度Cl₂ 8容量%及び平均塩素濃度Cl₂ 4容量%が達成された。発生した塩素の合した量は1gであった、測定された最大空時収率は塩素40kg/触媒t・hであった。
20

【図面の簡単な説明】

【図1】第II表に記載の実施例1bの気孔寸法分布を示す図である。

【図2】第II表に記載の実施例2の気孔寸法分布を示す図である。

【図3】第II表に記載の実施例3の気孔寸法分布を示す図である。

【図4】第II表に記載の実施例4の気孔寸法分布を示す図である。

【図5】第II表に記載の実施例5の気孔寸法分布を示す図である。

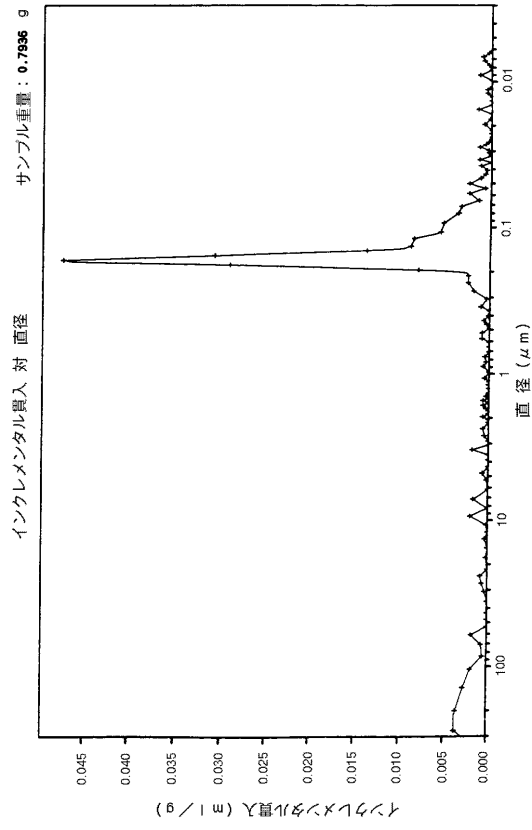
【図6】第II表に記載の実施例6の気孔寸法分布を示す図である。

【図7】第II表に記載の実施例7の気孔寸法分布を示す図である。
30

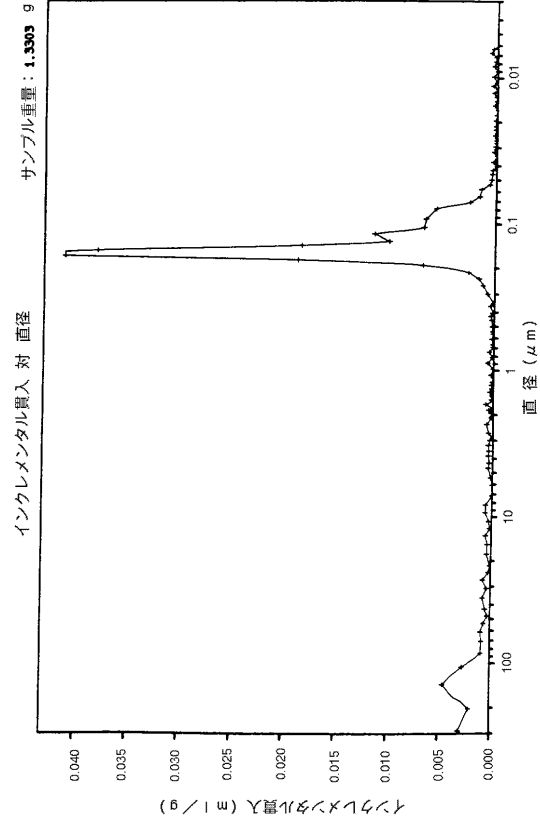
【図8】第II表に記載の実施例8の気孔寸法分布を示す図である。

【図9】第II表に記載の比較例Bの気孔寸法分布を示す図である。

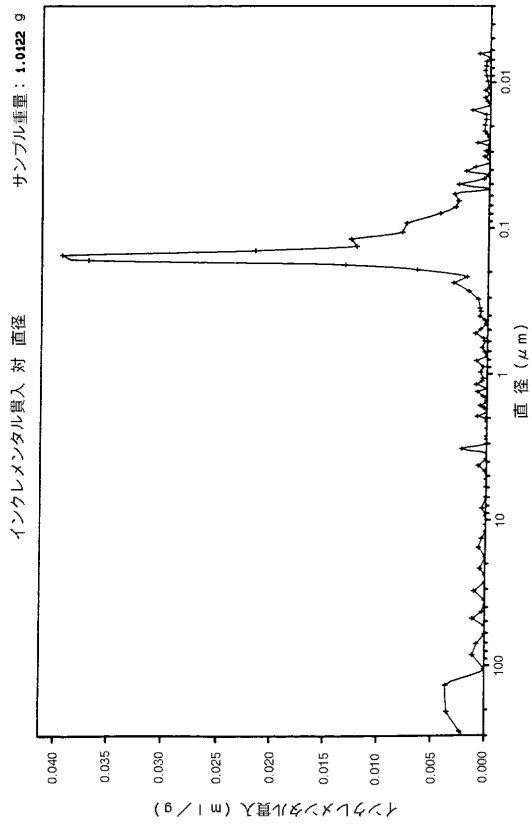
【 図 1 】



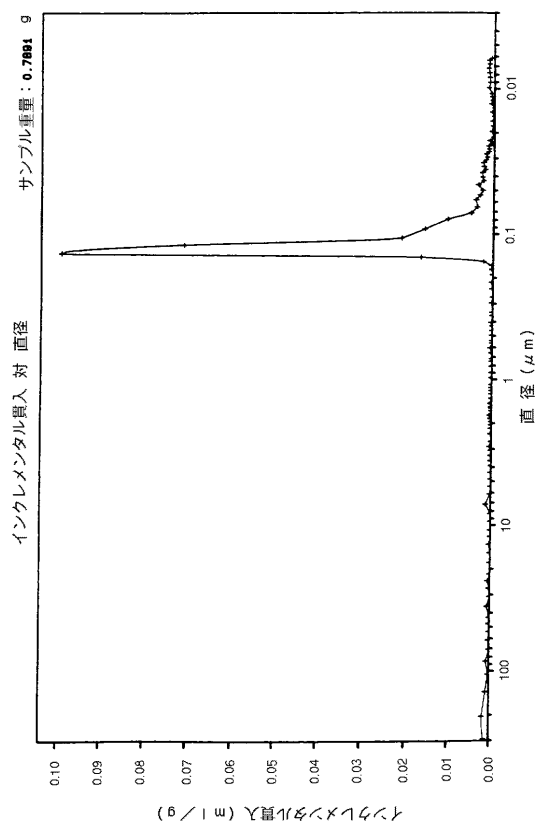
【 図 2 】



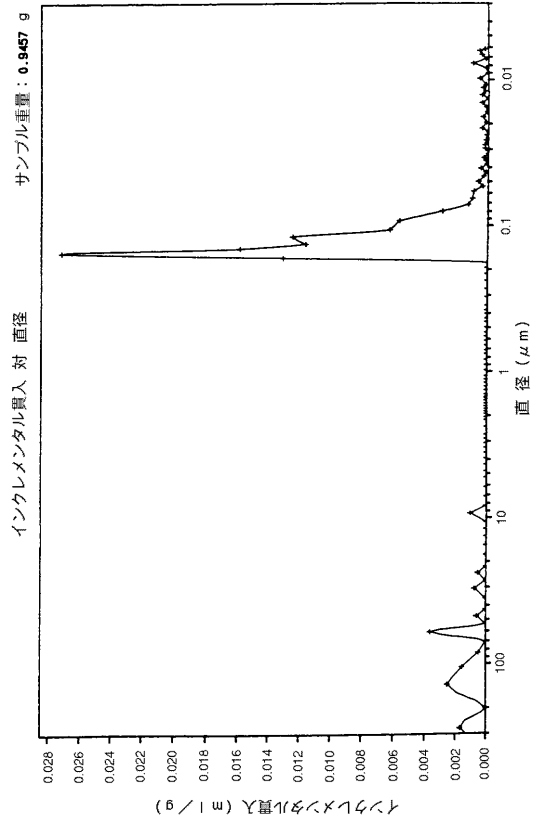
【 図 3 】



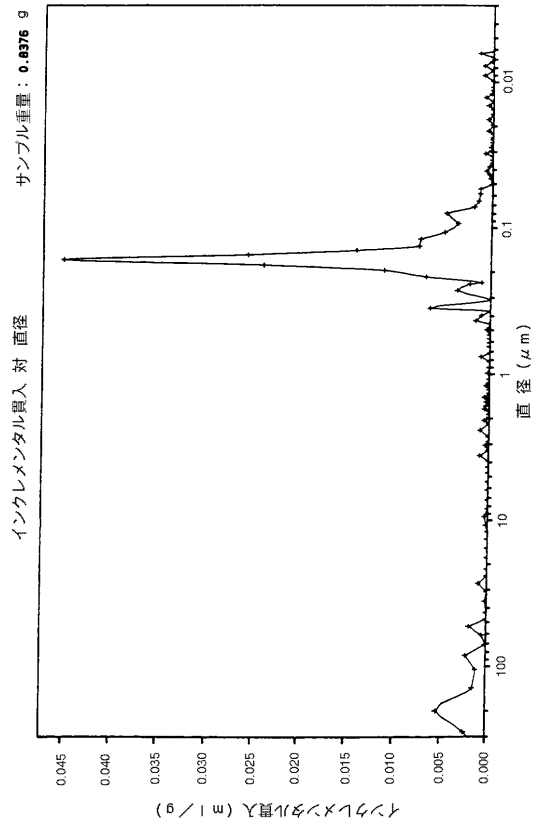
【 図 4 】



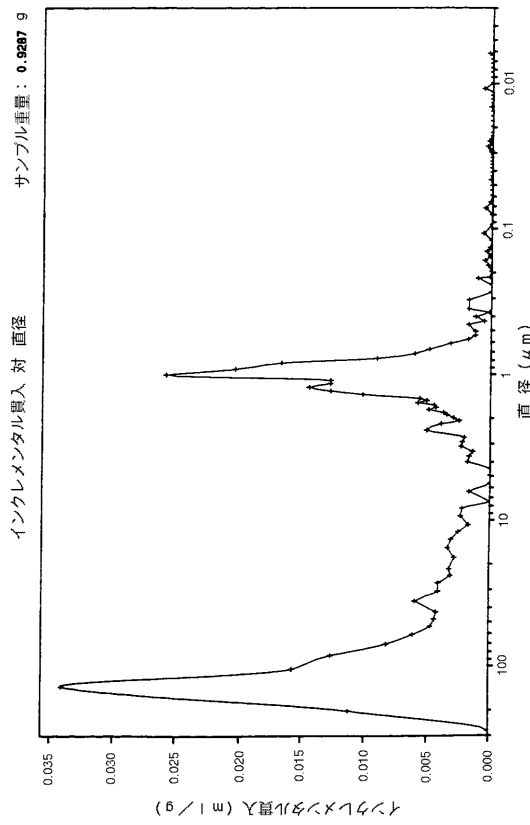
【 図 5 】



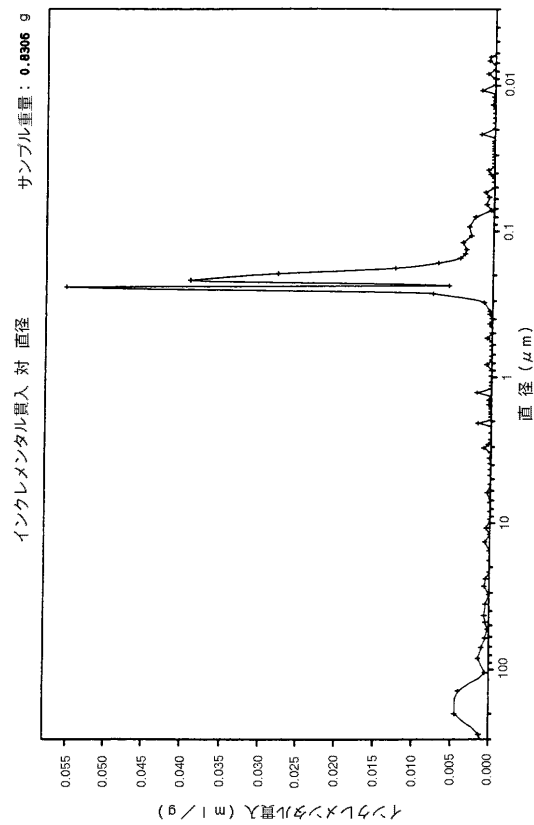
【 図 6 】



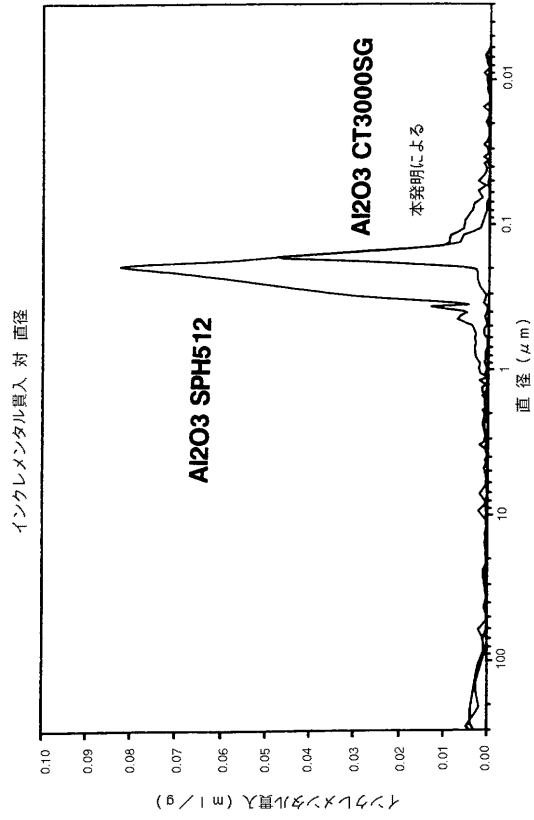
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ペーター トリュューベンバッハ
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン リンデンシュトラッセ 18
- (72)発明者 アルフレート ハーゲマイアー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン アン デア フロシュラッヘ 23
- (72)発明者 ギュンター ラウト
ドイツ連邦共和国 ラッツェンブルク ヒンデンブルクヘーエ 15
- (72)発明者 ウーヴェ ディンガーディッセン
ドイツ連邦共和国 ゼーハイム - ユーゲンハイム リネヴェーク 1
- (72)発明者 フランツ ヨーゼフ プレッカー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン シュヴァンターラーアレー 20
- (72)発明者 クレメンス フリック
ドイツ連邦共和国 ヘルクスハイム アム ビルトシュテッケル 16

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特開昭59-154134(JP,A)
特開昭57-081834(JP,A)
特開昭52-030808(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/34

C01B 7/04

CA(STN)